
Федеральное государственное унитарное предприятие
«Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»,
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»
Государственный научный центр Российской Федерации



(НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

Технологическая платформа «Материалы и технологии металлургии»



**Всероссийская
научно-техническая конференция «Проблемы и
перспективы развития металломатричных
композиционных материалов»**

Материалы конференции

22 октября 2021 г.

Электронное издание

Москва

2021

УДК 669

ББК 30.36

П78

Редакционная коллегия:

А.С. Чайникова, к.т.н., начальник НИО «Неметаллические материалы, металлические композиционные материалы и теплозащита»; А.А. Шавнев, к.т.н., заместитель начальника НИО «Неметаллические материалы, металлические композиционные материалы и теплозащита»; А.Н. Большакова, к.х.н., начальник лаборатории; Е.А. Шеин, к.т.н., главный специалист.

П78 Проблемы и перспективы развития металломатричных композиционных материалов : материалы Всероссийской научно-технической конференции (г. Москва, 22 октября 2021 г.), [Электронный ресурс] / НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ. – М. : НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, 2021. – 141 с. : ил. – ISBN 978-5-905217-74-6. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Систем. требования: Intel Pentium; 1,3 ГГц и выше; Windows 7/10; Adobe Reader 6.0 и выше; дисковод CD-ROM. – Загл. с экрана.

Основные тематические направления конференции:

- волокнистые композиционные материалы;
- дисперсно-упрочненные металлические композиционные материалы;
- слоистые композиционные материалы;
- жаропрочные металлические композиционные материалы;
- аддитивные технологии.

УДК 669

ББК 30.36

ISBN 978-5-905217-74-6

© НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, 2021

Организационный комитет

(ФГУП «ВИАМ»)

Председатель:

В.В. Антипов – к.х.н., заместитель генерального директора по науке.

Заместители председателя:

М.М. Бакрадзе – к.т.н., заместитель генерального директора по металлическим материалам;

А.С. Чайникова - к.т.н., начальник НИО «Неметаллические материалы, металлические композиционные материалы и теплозащита».

Члены организационного комитета:

Д.Е. Каблов – к.т.н., заместитель начальника управления;

А.А. Каныгин – начальник управления;

А.А. Шавнев - к.т.н., заместитель начальника НИО «Неметаллические материалы, металлические композиционные материалы и теплозащита»;

А.Н. Большакова - к.х.н., начальник лаборатории;

Л.В. Прохорова – начальник отдела «Реклама и выставочная деятельность»;

И.Ю. Смирнова - заместитель начальника отдела «Реклама и выставочная деятельность»;

Е.А. Цилин – ведущий специалист «Реклама и выставочная деятельность»;

Д.С. Трушин – начальник сектора Е.А. Цилин – ведущий специалист «Реклама и выставочная деятельность»;

Н.В. Войтенко – специалист по выставочной деятельности;

А.В. Бабин – ведущий специалист по связям с общественностью.

СОДЕРЖАНИЕ

**Современное состояние, перспективы развития и применение
металлических композиционных материалов 6**

Шавнев А.А.; Курбаткина Е.И.; Большакова А.Н.

**Особенности изготовления и области применения волокнистых
металлических композиционных материалов на основе титановых
сплавов 12**

Серпова В.М.; Сидоров Д.В.; Курбаткина Е.И.; Краснов. Е.И.

**Разработка дисперсно-упрочненного композиционного материала на
основе интерметаллидной матрицы..... 21**

Ефимочкин И.Ю.; Большакова А.Н.; Базылева О.А.; Купцов Р.С.

**Перспективные антифрикционные металлические композиционные
материалы для узлов трения авиационной техники 38**

Болсуновская Т.А.; Севостьянов Н.В.; Бурковская Н.П.

**Теплоотводящие основания из металлического композиционного
материала на основе алюминиевого сплава для силовой электроники
и преобразовательной техники 45**

Няфкин А.Н.; Шавнев А.А.

**Получение ламинированных керамических композиционных
материалов на основе МАХ-фаз из прекерамических бумаг 55**

Кроткевич Д.Г.; Кашкаров Е.Б.; Пушилина Н.С.; Лидер А.М.; Травицкий Н.

**Получение композиционных материалов на основе карбида кремния
пропиткой расплавами тугоплавких соединений металлов 64**

Сорокин О.Ю.; Ваганова М.Л.; Осин И.В.; Кузнецов Б.Ю.; Прокофьев В.А.;
Житнюк С.В.; Суворов П.В.

**Химическое взаимодействие на границе раздела Ti-SiC в волокнистых
композиционных материалах 80**

Сидоров Д.В.; Шавнев А.А.; Серпова В.М.; Заводов А.В.; Мелентьев А.А.

Микроигольчатый диоксид циркония – технология производства 89

Дьяченко А.Н.; Бархатова М.Д.

Синтез и исследование железосодержащих нанокомпозитов с использованием в качестве предшественников насыщенных монокарбоксилатов..... 99

Сапрыкин Р.В.; Глаголева Е.В.; Семенов С.А.; Джардималиева Г.И.; Иванова А.И.; Голованов А.Б.

Альтернативные способы упрочнения композиционных материалов с алюминиевой матрицей: металлические стекла..... 110

Квашнин В.И.

Применение вибрации к электроосаждению композиционных износостойких металлокермических покрытий с микрометровым и субмикронным размером армирующих частиц 125

Красиков А.В.; Беляков А.Н.; Марков М.А.; Быкова А.Д.

Формирование структуры твердых сплавов на основе WC-Co с субмикронным зерном 138

Лукина Е.А.; Заводов А.В.; Ефимочкин И.Ю.

УДК 669

Современное состояние, перспективы развития и применение металлических композиционных материалов

Шавнев А.А., к.т.н.; Курбаткина Е.И., к.т.н.; Большакова А.Н., к.х.н.

admin@viam.ru

*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»
(НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)*

Аннотация:

Представлены достижения в области получения волокнистых и дисперсноупрочненных металлических композиционных материалов (МКМ) на легкой и тугоплавкой матрицах, перспективных для применения при создании авиационной техники нового поколения. Показан зарубежный опыт разработки и применения в ГТД деталей из волокнистых и дисперсноупрочненных МКМ. Показаны результаты исследований позволяющие получать МКМ конструкционного назначения и элементы конструкции из них для перспективных ГТД. Представлены исследования по разработке функциональных и антифрикционных МКМ и технологий изготовления элементов конструкции из них для силовой электроники и перспективных летательных аппаратов.

Ключевые слова:

металлический композиционный материал (МКМ), конструкционный МКМ, функциональный МКМ, МКМ триботехнического назначения

Развитие современного авиационного материаловедения невозможно без разработки волокнистых и диспресноупрочненных МКМ на основе легких и тугоплавких матриц, обеспечивающих повышение прочностных характеристик на 30–50 % при одновременном снижении плотности материала на 10–15 % в сравнении с матричными аналогами для элементов конструкции авиационно-космической и других видов техники.

Актуальность разработки и применения МКМ продиктована необходимостью создания нового поколения летательных аппаратов, к которым предъявляются требования по повышению маневренности, снижению веса, повышению топливной эффективности, тяги двигателя, увеличению межремонтного ресурса и др.

Так, например, ведущие зарубежные компании как General Electric (США), Safran (Франция), DWA (США), Rolls-Royce (Великобритания) в настоящее время внедряют МКМ в элементы конструкции газотурбинных двигателей для изготовления статорных лопаток направляющего аппарата, дисков компрессора, тяг привода реверса, валов турбины, лопаток.

Аналогичные работы ведутся и в России. НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ» занимается разработкой и внедрением волокнистых и диспресноупрочненных МКМ на основе легких и тугоплавких матриц конструкционного и функционального назначения для различных отраслей промышленности.

Так, в рамках совместных работ с АО «ОДК-Климов» в обеспечение создания перспективного двигателя вертолета в НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ проведен комплекс фундаментальных и прикладных исследований благодаря которым разработан конструкционных МКМ на основе титанового сплава марки ВКМ21. Разработанный материал прошел общую квалификацию (паспортизация). Разработана технология изготовления прототипа вала турбины. Проведенные стендовые испытания на статическую и циклическую прочность на базе АО «ОДК-Климов»

подтвердили высокие рабочие характеристики прототипа вала турбины из МКМ марки ВКМ21. Показано, что разрушающий крутящий момент прототипа вала из МКМ марки ВКМ-21 на 40 % выше, а предел выносливости при кручении в 1,48 раза выше в сравнении с валом из стали 40ХН2МА-Ш. Установлено, что помимо высокого предела выносливости валы из композиционного материала ВКМ21 обладают высокой демпфирующей способностью, а также низкой скоростью развития трещины.

Параллельно, для снижения массы статорных лопаток компрессора перспективного вертолетного двигателя в НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ разработан высокопрочный дисперсноупрочненный МКМ на основе алюминиевого сплава марки ВКМ22. Разработанный МКМ прошел общую квалификацию (паспортизацию). Разработана технология изготовления прототипа статорной лопатки компрессора из МКМ марки ВКМ22. Совместно с АО «ОДК-Климов» проведены испытания прототипа статорной лопатки компрессора из МКМ марки ВКМ22 для определения предела выносливости. Результаты испытаний показали, что уровень рабочих напряжений на лопатке направляющего аппарата 3-й ступени компрессора из МКМ в 1,3 раза превышает требуемые значения. Полученные результаты показали возможность снижения массы узлов направляющих аппаратов компрессоров ГТД до 30–35 %.

Благодаря тесному сотрудничеству НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ с ФГБОУ ВПО МГУ им. Н.П. Огарева и профильным предприятием ПАО «Электровыпрямитель», реализован комплексный проект по разработке технологии и созданию производства теплоотводящих оснований из МКМ для приборов силовой электроники и преобразовательной техники. Одними из важнейших задач, которые необходимо было решить, являлись: разработка композиционного материала обладающего высокой теплопроводностью и прочностными характеристиками, низким коэффициентом теплового расширения сопоставимым с кремниевым

кристаллом, получение деталей с отверстиями, в том числе и резьбовыми. Учитывая, что теплоотводящие основания должны отвечать жестким требованиям по геометрическим размерам, необходимо было разработать технологию получения деталей в размер.

В результате проведенного комплекса исследований был разработан высоконаполненный (до 70 об.%) МКМ на основе алюминиевого сплава обладающий высокой теплопроводностью, достигающей 170 Вт/м·град, низким КЛТР – $6,8 \cdot 10^{-6}$ 1/К при плотности 3,0 г/см³, модулем упругости – 250 ГПа, прочностью при изгибе – 340 МПа.

Учитывая, что подобного класса материалы практически не поддаются методами стандартной механической обработки, была разработана технология изготовления деталей в размер.

Теплоотводящие основания из высоконаполненного МКМ в составе силового IGBT модуля M2TKI-300-17КТ (производство ПАО «Электровыпрямитель») прошли успешные испытания на термоциклирование (более 100 тыс./циклов), что полностью удовлетворяет требованиям к работоспособности силовых модулей.

В результате проведенных исследований, на базе ПАО «Электровыпрямитель» организовано промышленного производство изготовления теплоотводящих оснований из высоконаполненного МКМ Al-SiC мощностью 10 000 шт./год.

Также, НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ проводит исследования по разработке высокотемпературных МКМ на основе тугоплавких матриц и технологий изготовления из них элементов конструкции (крепёж, диски турбины ГТД и др.). Показано, что МКМ на основе тугоплавких матриц обеспечивают повышение на 200–300 °С рабочие температуры, обеспечивают повышение 20–30 % повышение жаростойкости и прочности в сравнении с матричными аналогами.

Для обеспечения снижения коэффициента трения, повышения межремонтного ресурса авиационной техники НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ занимается разработкой МКМ триботехнического назначения. Так, например, проведен комплекс исследований и разработан МКМ марки ВКМ31 на основе интерметаллической матрицы и технология изготовления элементов подшипников скольжения, работающих в условиях абразивного загрязнения. Благодаря высокой твердости ВКМ31, трущиеся поверхности противостоят абразивному износу. Отличительной особенностью материала является сочетание высокой твердости и износостойкости присущей керамике и трещиностойкости характерной для металлов.

Для эксплуатации в подшипниках скольжения сухого трения разработан антифрикционный МКМ марки ВКМ32. Разработанный МКМ обладает высокой электропроводностью и способен также применяться в щеточных узлах электродвигателей и генераторов взамен графита.

Для арктического применения разработаны фрикционные материалы, не содержащие асбеста, как на основе доступных природных минеральных фрикционных добавок, так и синтетических керамических волокон. Материалы имеют стабильный коэффициент трения в широком диапазоне скоростей и нагрузок.

Для узлов трения высокопроизводительных авиационных топливных насосов разработан антифрикционный материал на медно-никелевой основе, состоящий из коррозионностойкой матрицы, армированной твердой смазкой, что позволяет противостоять износу и образованию задиров во время граничного и сухого трения. Материал предназначен для изготовления втулок подшипников скольжения, работающих в условиях авиационного топлива. Металлический композиционный материал на медно-никелевой основе обладает более чем в 2,5 раза большей прочностью по сравнению с традиционно применяемой бронзой.

Заключение

Таким образом, в НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ комплексно решаются задачи в области разработки МКМ на основе легких и тугоплавких матриц конструкционного и функционального назначения и технологий изготовления элементов конструкции из них для авиационно-космической и других видов техники. Полученные результаты исследований показывают, что МКМ обладают повышенной на 30–50 % прочностью, рабочей температурой на 200–300 °С при одновременном снижении плотности на 10–15 % по сравнению с матричными аналогами.

При этом, следует отметить, что ключевыми задачами в области создания МКМ нового поколения являются:

- развитие цифровых аддитивных технологий изготовления деталей сложной формы, в том числе с внутренними полостями из МКМ на основе легких и тугоплавких матриц;
- развитие методов исследований и неразрушающего контроля, разработка методик и экспериментальной стендовой базы для испытаний металлических композиционных материалов, в том числе в условиях воздействия высоких температур;
- разработка технологий и организация производства исходных компонентов для получения МКМ: высокочистых мелкодисперсных и наноразмерных порошков тугоплавких оксидов, карбидов, боридов, нитридов и силицидов, непрерывных волокон на основе тугоплавких соединений со стабильными свойствами по всей длине;
- разработка технологий соединения деталей из МКМ с одноименным материалом, керамическими, полимерными и металлическими материалами.

УДК 669.018.95

Особенности изготовления и области применения волокнистых металлических композиционных материалов на основе титановых сплавов

Серпова В.М.; Сидоров Д.В., к.т.н.; Курбаткина Е.И., к.т.н.; Краснов. Е.И.

admin@viam.ru

*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»
(НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)*

Аннотация:

В настоящей статье приведен обзор матричных сплавов и непрерывных армирующих компонентов, используемых для изготовления волокнистых композиционных материалов (КМ) на основе титанового сплава. Рассмотрены методы изготовления волокнистых КМ на основе титанового сплава. Рассмотрены основные проблемы, возникающие при получении волокнистых КМ и пути их решения. Рассмотрена область применения.

Ключевые слова:

металлический композиционный материал (МКМ), конструкционный МКМ

При реализации новых проектов в авиационной, космической, машиностроительной, энергетике, судостроении и других отраслях промышленности широкое распространение находят композиционные материалы (КМ), характеризующиеся высокими прочностью и модулем упругости, легкостью, повышенной сопротивляемостью распространению трещин при статических и циклических нагрузках, высоким сопротивлением ползучести [1, 2].

Отдельную нишу занимают металлические композиционные материалы (МКМ), армированные неорганическими волокнами, имеющие высокую прочность, сопротивление усталостного разрушения, жаропрочность. Ключевым фактором при изготовлении таких МКМ являются армирующие волокна, придающие материалу прочность, жесткость и воспринимающие напряжения, возникающие при приложении нагрузки.

Для изготовления МКМ в качестве армирующего неорганического наполнителя могут применяться монофиламентные волокна (моноволокно) или многофиламентные. Преимуществом армирования монофиламентным волокном, по сравнению с многофиламентным, является их пониженная чувствительность к химическому взаимодействию с матричным материалом.

Кроме того, монофиламентные волокна обладают большим межволоконным пространством, что способствует лучшей инфильтрации матричного материала между волокон, связыванию по границе раздела волокно-матрица и формированию монолитного композиционного материала. Многофиламентные волокна имеют преимущество по цене и могут переплетаться друг с другом при формировании разнонаправленного армирующего каркаса.

Одними из перспективных и востребованных армирующих волокон являются карбидокремниевые волокна за счет своей высокой химической и термической стойкости в различных средах. Высокая стойкость волокна обусловлена наличием близкому к стехиометрическому составу карбида

кремния в своей структуре, который имеет температуру плавления около 3110 °С. В нейтральных средах карбид кремния сохраняет свою структуру длительное время вплоть до 2000 °С, в окислительных средах до 1200 °С, также он не растворяется в водных растворах кислот и щелочей.

Монофиламентные карбидокремниевые волокна производят методом химического парового осаждения карбида кремния на поверхность керна (проволока из тугоплавкого металла или углеродное волокно), многофиламентные – методом расплавного формования полимера или олигомера с последующим пиролизом [3]. Сравнительные испытания оксидных и бескислородных армирующих неорганических волокон позволили выявить превосходство карбидокремниевых волокон над алюмоксидными (Nextel 312, Nextel 550, Nextel 650, Nextel 720, Almax, Saphikon) и бескерновыми волокнами карбида кремния (Tyranno Lox M, Tyranno ZMI, Tyranno SA, Nicalon, Hi-Nicalon, Hi-Nicalon Type S, Sylramic, Sylramic-iBN) при испытании в течение 1000 часов при высоких температурах и под нагрузкой 500 МПа в окислительной среде [4].

Керновые карбидокремниевые волокна представляют собой непрерывные монофиламентные поликристаллические волокна диаметром 90–200 мкм (в зависимости от использования). Наиболее распространенными являются волокна торговых марок: SCS-6, SCS-Ultra, SCS-9, SM1140+ и SM3056, промышленно выпускаемые фирмами Specialty Materials (США) и TISICS (Великобритания) соответственно. Благодаря высоким физико-механическим характеристикам керновых волокон карбида кремния, в частности прочности (около 3400 МПа) и модуля упругости (до 400 ГПа), достигают высоких эксплуатационных показателей разрабатываемых композиционных материалов с металлической матрицей.

Для изготовления металлических композиционных материалов, упрочненных карбидокремниевыми волокнами, применяют в основном титановые сплавы [5], характеристика которых представлена в таблице 1.

Таблица 1

Наиболее распространенные сплавы
для изготовления волокнистых МКМ на основе титана

Сплав	Химический состав	Плотность, г/см ³	Прочность при растяжении, МПа	Модуль упругости, ГПа	КТР при 20 °С, 10 ⁻⁶ /К
Ti-15-3	Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn	4,78	1160	103	8,6
β-21S	Ti-15Mo-2.7Nb-3Al-0.2Si	4,94	930	99	7,07
Ti-6-4	Ti-6Al-4V	4,43	950	113	8,6
Ti-6-2-4-6	Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo	4,65	1200	114	8,6
Ti-6-2-4-2	Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo	4,54	1010	120	7,7
Ti-1100	Ti-6Al-2.7Sn-4Zr-0.4Mo-0.45Si	4,50	1000	120	8,8
IMI 834	Ti-5.8Al-4Sn-3.5Zr-0.7Nb-0.5Mo-0.35Si	4,55	1050	120	10,6
Ti-48Al-2Cr-2Nb	33Al-2.6Cr-4.8Nb	3,90	610	167	10,8

При выборе технологических приемов для изготовления МКМ на основе титановых сплавов с использованием упрочняющих карбидокремниевых волокон лимитирующими факторами выступают хрупкость и высокий модуль упругости моноволокна, а также высокая температура плавления и химическая активность титановых сплавов. Исходя из этого, наибольшее развитие с технологической и экономической точек зрения получили способы: фольга/волокно/фольга, плазменная металлизация или физическое осаждение в вакууме с последующим термомеханическим объединением.

Разработанная магнетронная система триодного типа [5] позволяет наносить на поверхность волокна различные матричные сплавы, такие как: Ti-6-4, Ti-6-2-4-2, IMI 834. Скорость осаждения в данной системе составляет 20 мкм/час, что значительно ниже по сравнению с предыдущим способом, а коэффициент использования сплава достаточно высок и составляет свыше 80 %.

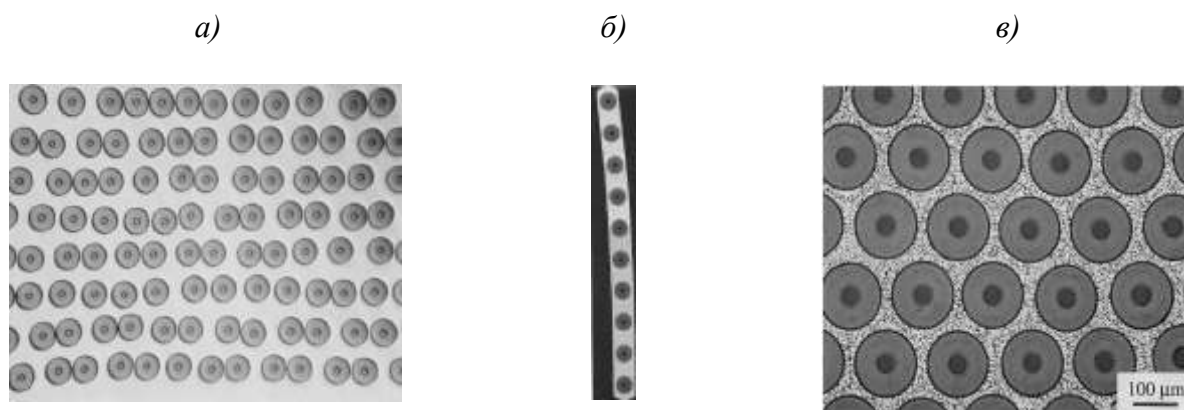


Рис.1 – Микрофотография образцов МКМ, изготовленных по методам [5, 6]: а – фольга/волокно/фольга, б – плазменная металлизация, в – магнетронное распыление

На рисунке 1 показаны микрофотографии структуры образцов МКМ, упрочненных карбидокремниевыми волокнами и изготовленных разными способами. При сравнении микрофотографий видно, что наилучшее распределение волокна наблюдается в композиционном материале, полученным магнетронным распылением.

В США компания FMW Composite Systems на протяжении 15 лет разрабатывает методологии по изготовлению МКМ на основе титанового сплава, армированных карбидокремниевыми волокнами для авиакосмической отрасли. В частности, детали из таких МКМ были успешно внедрены в авиационные двигатели Pratt & Whitney F119 (шток поршня выходного сопла, рис. 2), General Electric F110 (силовой привод выходного сопла). Также FMW Composite Systems производит тяги двигателя для Boeing 787. Применение данного МКМ позволяет снизить массу изготовленных из них деталей на 30–45 % по сравнению с монолитным титаном или сталью в зависимости от требований к применению. В волокнистых КМ на основе титанового сплава, армированного карбидокремниевыми волокнами, по сравнению с титановым сплавом сопротивление ползучести значительно улучшается за счет наличия упрочняющих волокон. Также компания FMW

развивает направление использования такого МКМ для структурных компонентов корпусов летательных аппаратов [6].



Рис. 2 – Шток поршня для двигателя Pratt & Whitney F119 из МКМ на основе титанового сплава, армированного карбидокремниевыми волокнами [6]

В Великобритании фирмой TISICS освоено производство МКМ с упрочняющими карбидокремниевыми волокнами для частей авиационных ГТД (распорки, валы, несущие конструкции, стационарные детали, кольца компрессора, блиски и блинги), а также для стоек шасси, ферменных конструкций, космических аппаратов и сосуда высокого давления (рис. 3), деталей в спортивном моторостроении и робототехнике (рис. 4).

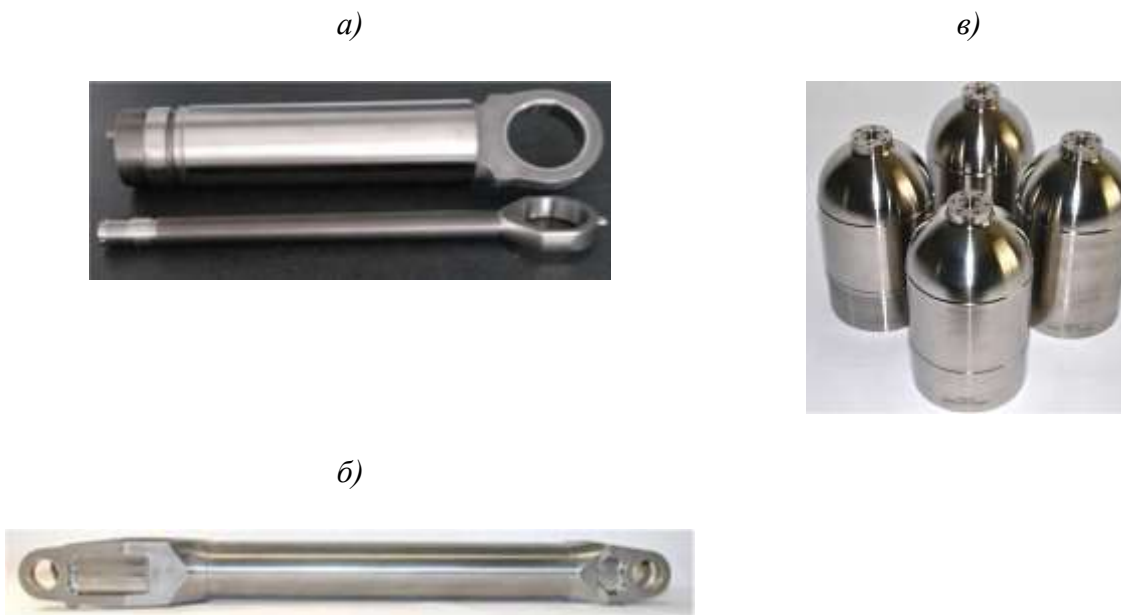


Рис. 3 – Поршневые штоки гидропривода и боковые стойки для Airbus A320 (а, б), сосуда высокого давления (в) [7]



Рис. 4 – Деталь робота манипулятора из МКМ на основе титанового сплава [7]

Перспективным направлением использования МКМ с упрочняющими карбидокремниевыми волокнами являются сосуды высокого давления для планетарных зондов и спускаемых космических аппаратов, которые планируется использовать для полета на Венеру [8].

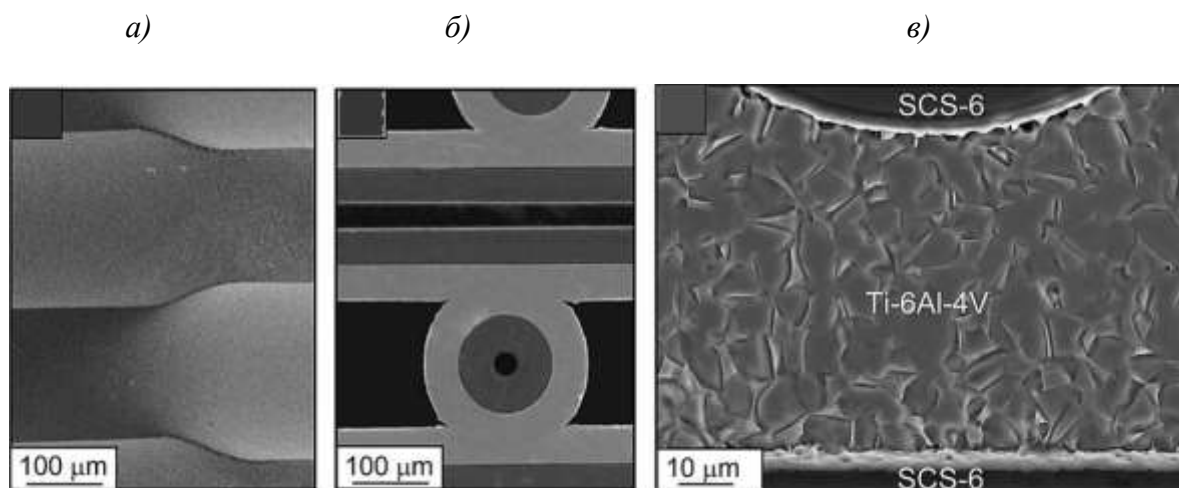


Рис. 5 – Микрофотографии ячеистой структуры МКМ на основе титанового сплава [8]: а – деформация металлического покрытия в узле, б – межсекционные узлы, в – область диффузионного связывания между моноволокнами

В университете Виргинии (США) разработан ячеистый материал с эффективно поддерживающей решетчатой топологией [8], микрофотография которого представлена на рис. 5.

Ячеистый материал коллинеарной структуры с квадратной ориентацией изготовлен из нанесённого на моноволокна марки SCS-6 сплава Ti-6Al-4V. Каждое моноволокно покрыто слоем металлического сплава методом физического осаждения до диаметра 240 мкм. Формирование решетки проводят на фиксаторах из нержавеющей стали с BN покрытием для

улучшения проскальзывания моноволокон. Ячейки формируются путём направленного ориентирования в пространстве за счёт укладки моноволокон. Диффузионное связывание решеток проводится в вакуумной печи при остаточном давлении 10^{-7} мм рт.ст. и температуре 900 °С. За счет высокой прочности и модуля упругости решетки обеспечивается превосходство по сравнению с традиционными ячеистыми структурами в несколько раз (от 2 до 10). Предполагается, что такой материал найдет свое применение в высокотемпературной области в качестве нагруженных легковесных поддерживающих устройств.

Таким образом, особенности изготовления металлических композиционных материалов, упрочненных карбидокремниевыми волокнами непосредственно связаны с хрупкостью, высоким модулем упругости волокна, а также высокой температурой плавления и химической активностью сплавов. В связи с этим, наибольшее развитие с технологической и экономической точек зрения для рассматриваемых композиционных материалов получили способы: фольга/волокно/фольга, плазменная металлизация, физическое осаждение в вакууме.

Высокие физико-механические характеристики керновых карбидокремниевых волокон позволяют создавать уникальные металлические композиционные материалы, разнообразные детали и изделия на их основе.

Список литературы

1. Сидоров Д.В., Серпова В.М., Шавнев А.А. Способы изготовления и области применения высокопрочных волокнистых композиционных материалов, армированных керновым волокном карбида кремния. // Все материалы. 2018. №3. С. 15–23.

2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий

их переработки на период до 2030 года» //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1. С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

3. Сидоров Д.В., Щербакова Г.И. Высокотехнологичные компоненты композиционных материалов и специальные волокна для широкого спектра применения //Химическая технология. 2016. Т.17. №4. С.183–192.

4. Handbook of Ceramic Composites //NASA Glenn Research Center, USA. 2005. 554 p.

5. Vassel A., Indrigo C., Pautonnier F. //Titanium'95 science and technology. 1996. Vol. 3. P. 2739–2746.

6. https://www.tms.org/superalloys/10.7449/1996/superalloys_1996_579_586.pdf (дата обращения 15.05.2019).

7. Doorbar P. J., Kyle-Henney S. 4.19 Development of Continuously-Reinforced Metal Matrix Composites for Aerospace Applications // Comprehensive Composite Materials II. 2018. Vol. 4. P 439–463.

8. Moongkhamklang P., Elzey D.M., Wadley H.N.G. Titanium matrix composite lattice structures // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2008. Vol. 39. Iss.2. P. 176–187.

УДК 669:661.874:621.762

Разработка дисперсно-упрочненного композиционного материала на основе интерметаллидной матрицы

Ефимочкин И.Ю.; Большакова А.Н., к.х.н.; Базылева О.А., к.т.н.; Купцов Р.С.

admin@viam.ru

*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»
(НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)*

Аннотация:

В данной статье рассматривается процесс изготовления дисперсно-упрочненного композиционного материала на основе интерметаллидной матрицы. В результате проведения работ исследованы составы и энергетические режимы механического легирования композиционных гранул дисперсно-упрочненного композиционного материала на основе интерметаллидной матрицы. Исследованы технологические параметры получения дисперсно-упрочненного композиционного материала на основе интерметаллидной матрицы.

Ключевые слова:

интерметаллид никеля, композиционные гранулы, механическое легирование, дисперсно-упрочненный композиционный материал

Введение

Рабочие колеса турбины (диски) являются одним из важнейших элементов современных ГТД, однако рабочая температура используемых в настоящее время дисковых сплавов, таких как ЭП 975, не превышает 1000 °С. Повышение рабочих температур горячего тракта ГТД является одной из первостепенных задач конструкторов авиационной техники, т.к. это дает возможность увеличить уровень тяги и, тем самым, повысить технические характеристики авиационной техники. Кроме того, повышение рабочих температур дисков турбины даст возможность отказаться от принудительного охлаждения дисков, уменьшая расход воздуха, затрачиваемого на охлаждение деталей горячего тракта ГТД, и увеличивая экономичность двигателя. В настоящее время диски для ГТД получают путем выплавки слитка с последующей деформацией, либо по гранульной технологии. Гранульная технология позволяет обеспечить более изотропную и более мелкозернистую микроструктуру диска по сравнению с деформацией слитка, обеспечивая высокий уровень прочностных свойств.

Наиболее перспективными материалами для изготовления деталей и узлов неохлаждаемой турбины на сегодняшний день являются интерметаллидные материалы на основе Ni_3Al , обладающие по сравнению с жаропрочными никелевыми сплавами более высокой рабочей температурой (до 1250 °С), в сочетании с высокой жаропрочностью и низкой плотностью.

Дальнейшее повышение эксплуатационных характеристик этих материалов, наряду с дисперсионным упрочнением частицами γ' -фазы, возможно за счет дисперсного упрочнения частицами тугоплавких соединений. Наиболее перспективное направление – введение в качестве армирующих наполнителей посредством механического легирования частиц тугоплавких оксидов, обеспечивающих повышение сопротивления высокотемпературной ползучести, повышение рабочей температуры, снижение плотности.

Для создания подобного класса материалов является разработка дисперсно-упрочненных композиционных материалов системы $\text{Ni}_3\text{Al-Ni}$ с оксидным упрочнением, поскольку композиционные материалы с упрочнением оксидами характеризуются наибольшей термодинамической стабильностью фаз внедрения по отношению к сплавам системы никель-алюминий. Металломатричные композиты с наноразмерными упрочняющими частицами привлекают большое внимание со стороны исследователей и разработчиков благодаря возможности значительного повышения функциональных и эксплуатационных характеристик получаемых материалов и изделий на их основе [1, 2]. Композитные материалы имеют обширные перспективы применения в различных отраслях промышленного производства, прежде всего аэрокосмической и оборонной [3–4].

Одними из самых перспективных технологий получения порошков и гранул являются методы механохимического синтеза, механоактивации и механолегирования, поскольку они обеспечивают возможность получения разнообразных по химическому составу порошковых материалов с образованием неравновесных фаз, а также возможностью формирования наноструктуры и аморфного состояния. Это открывает путь к синтезу веществ и материалов в нанокристаллическом и аморфном состояниях [5, 6].

Основой механического легирования является механическая обработка порошков или их смесей в мельницах и атриторах. При этом происходят измельчение и пластическая деформация веществ, ускоряется массоперенос, а также осуществляется перемешивание компонентов смеси на атомарном уровне (механическое легирование) [7–10].

Поскольку все коммерчески-значимые дисперсно-упрочненные сплавы, в том числе и дисперсно-упрочненные композиционные материалы на основе интерметаллидных матриц производятся по технологии порошковой

металлургии, то технологическая схема получения изделий выглядит следующим образом:

- приготовление шихтовой смеси необходимого состава;
- механическое легирование шихтовой смеси и получение композиционных гранул;
- консолидация композиционных гранул;
- термодетформационная обработка (в случае необходимости);
- механическая финишная обработка готовых изделий.

Для приготовления шихтовой смеси используют, как элементарные порошки металлов (Fe, Ni, Cr, Ti и т. д.), так и порошки лигатур (Ni_3Al , NiAl , TiAl , FeCrAl и т. д.), а в качестве армирующего компонента в основном используются наноразмерные порошки оксидов [11].

Данная работа направлена на проведение исследований, обеспечивающих разработку и изготовление перспективного дисперсно-упрочненного композиционного материала на основе интерметаллидного никелевого сплава.

Целью данной работы является разработка дисперсно-упрочненного композиционного материала на основе интерметаллидной матрицы.

Материалы и методы

В качестве матрицы для дисперсно-упрочненного композиционного материала выбраны: сплав ВКНА-1В, сплав ВКНА-4У, композиция сплава ВКНА-1В с повышенным содержанием W (в дальнейшем ВКНА-1В(W)).

В соответствии с выбранной технологической схемой получения дисперсно-упрочненного композиционного материала на основе интерметаллидной матрицы для приготовления шихтовой смеси необходимого состава использовали вакуумную индукционную выплавку.

Выплавка вакуумным индукционным методом интерметаллидных композиций матричных сплавов проведена на установке типа УВНС-4 (УППФ). Полученный слиток интерметаллидных матричных композиций

атомизировали (распыление расплава потоком аргона) на установке HERMIGA 10/100 VI фирмы PSI.

Процесс механоактивации атомезированного порошка армированного тугоплавкими оксидами проводили в установке для высокоэнергетического размола и смешивания порошков (аттритор модели А-60-К) и в планетарной шаровой мельнице «PM400». В качестве армирующего наполнителя использовали наноразмерные (50–300 нм) порошки оксидов следующих составов: Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$.

Консолидация композиционных гранул методом SPS проводили на установке гибридного искрового плазменного спекания модели Н-НР D 25-SD, FAST/SPS совместно с индукционным нагревателем компании FCT. Консолидация композиционных гранул методом горячего изостатического прессования (ГИП) проводили на горячем изостатическом прессе «Квинтус-16». Контейнеры для ГИП изготавливали из стали СТ-10 или СТ-20 (толщина стенок и крышек контейнера от 3 до 6 мм).

Изотермическая деформация полученного полуфабриката проводилась на гидравлическом прессе усилием 1600 тс с установкой изотермического нагрева.

В процессе проведения работ методом атомно-эмиссионного анализа на установке VARIAN 730 был исследован химический состав. Содержание газов определяли по кондуктометрическому методу. Исследование микроструктуры проводили методом растровой электронной микроскопии. Методом лазерной дифракции на анализаторе частиц Анализетте 22 определяли гранулометрический состав. Текучесть порошков определяли при помощи воронки Холла с диаметром отверстия 2,5 мм. На копре PH300-CHV определена ударную вязкость. Предел прочности при растяжении проводили на электромеханической испытательной машине Карра50DS.

Экспериментальная часть

В качестве матрицы для дисперсно-упрочненного композиционного материала выбраны:

- сплав ВКНА-1В, как интерметаллидный сплав с наиболее высокой рабочей температурой – 1250 °С;
- сплав ВКНА-4У – наиболее технологичный (за счет кобальта входящего в состав);
- композиция сплава ВКНА-1В с повышенным содержанием W (в дальнейшем ВКНА-1В(W)). Повышенное содержание W в сплаве ВКНА-1В может обеспечить более высокий уровень прочностных характеристик при температуре по сравнению с ВКНА-1В и ВКНА-4У паспортного состава, при этом рабочая температура ВКНА-1В(W) не изменится т. к. легирование вольфрамом не снижает, а наоборот повышает температуру плавления. Для расчета химического состава экспериментального сплава ВКНА-1В(W) применяли методику компенсации дисбаланса легирования, разработанную Г.И. Морозовой [12].

Выплавку вакуумным индукционным методом выбранных интерметаллидных композиций проводили по стандартным режимам производства литых прутковых заготовок из жаропрочных сплавов. Величина вакуума в плавильной камере при плавке составляла до 10^{-3} мм рт.ст.

После выплавки шихтовой заготовки и её атомизации исследованы химические составы. Результаты исследований представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Составы матричных интерметаллидных композиций после выплавки

Матрица	Химический состав, % масс. *								
	Ni	Co	Al	Cr	Mo	W	Ti	Hf	
ВКНА-1В	Ост.	–	8,8	5,7	4,0	3,2	1,5	0,6	расчетное содержание
	Ост.	–	8,80	5,7	3,99	3,24	1,51	0,587	хим.анализ
ВКНА-1В(W)	Ост.	–	8,85	5,0	3,5	3,9	1,45	0,4	расчетное содержание
	Ост.	–	8,93	5,01	3,53	3,88	1,48	0,428	хим.анализ
ВКНА-4У	Ост.	4,0	8,8	5,5	5,0	2,5	1,0	–	расчетное содержание
	Ост.	3,99	8,92	5,47	4,97	2,59	1,02	–	хим.анализ

Таблица 2

Составы матричных интерметаллидных композиций после атомизации.

Матрица	Химический состав, % масс. *									
	Ni	Co	Al	Cr	Mo	W	Ti	Hf	[O]	[N]
ВКНА-1В	Ост.	–	8,4	5,5	3,9	3,1	1,4	0,5	0,0028	0,0002
ВКНА-1В(W)	Ост.	–	8,4	4,8	3,4	3,9	1,4	0,4	0,0027	0,0005
ВКНА-4У	Ост.	3,8	8,5	5,3	4,9	2,4	1,0	–	0,0016	0,0002

Химический состав порошка матричных интерметаллидных композиций по основным легирующим элементам соответствует расчетному составу, с учетом погрешности определения химических элементов в порошках сферической формы малых размеров (10÷100 мкм). Содержание газов на уровне типичном для жаропрочных никелевых порошковых сплавов.

Исследован фракционный состав порошков после атомизации. Результаты исследований представлены на рисунке 1. Средний размер частиц для сплавов: ВКНА-1В – 38 мкм, ВКНА-1В(W) – 28 мкм, ВКНА-4У – 30 мкм.

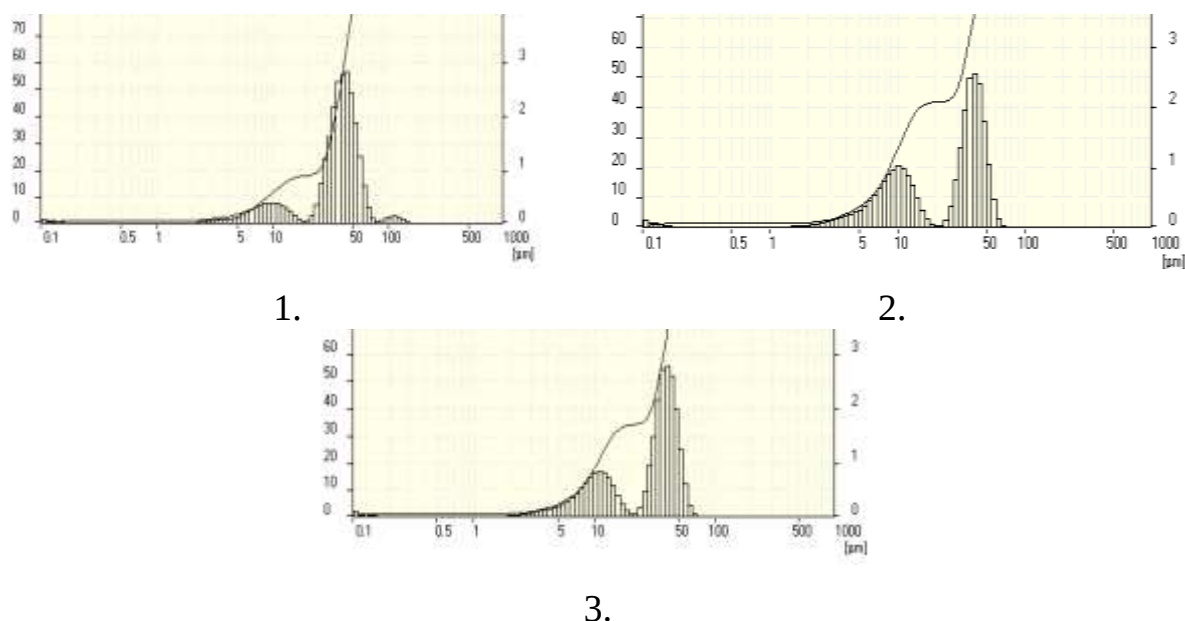


Рис. 1 – Фракционный состав порошков после атомизации:
1 – ВКНА-1В; 2 – ВКНА-1В(В); 3 – ВКНА-4У

Так же определены технологические свойства полученных порошков. Среднее значение насыпной плотности 4 г/см^3 , что составляет от 49 до 53,5 % от теоретической плотности порошка в зависимости от состава интерметаллидной матрицы. Среднее значение текучести распыленных порошков составило 26 с.

Исследование показало, что после распыления гранулы порошка из сплавов ВКНА-1В, ВКНА-1В(В), ВКНА-4У имеют, преимущественно, правильную сферическую форму, на рисунке 2 представлены фотографии формы частиц на примере сплава ВКНА-1В(В). В образцах присутствует гранулы с наличием на поверхности сателлитов, гранулы, которые имеют аморфную оболочку (т. н. аморфный панцирь) и гранул в структуре которых наблюдались поры. Дефектные гранулы преимущественно большего размера. Дендритная структура наблюдается у гранул размерами от 10 мкм.

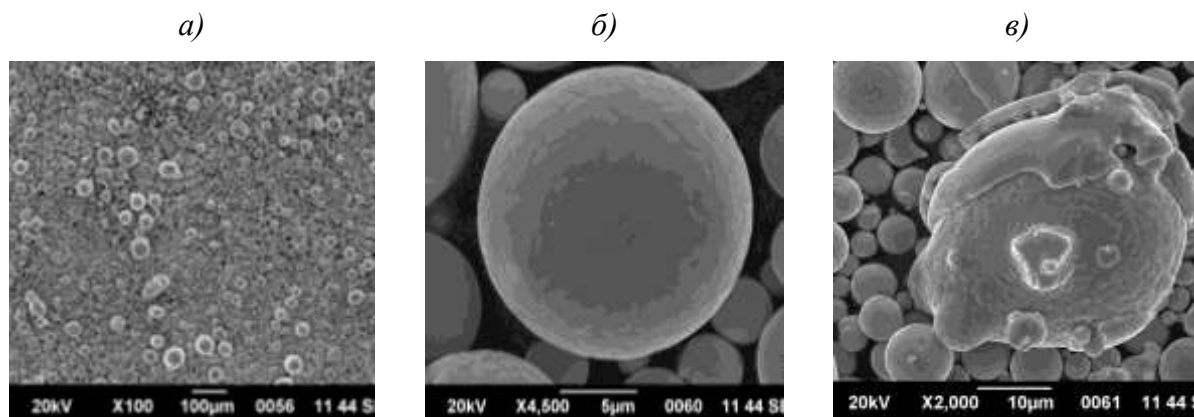


Рис. 2 – Микроструктура гранул ВКНА-1В(В) после атомизации:
 а – общий вид; б – дендритная структура поверхности бездефектной гранулы;
 в – дефекты и структура на поверхности гранул

Для выбора состава композиционных гранул дисперсно-упрочненного композиционного материала на основе интерметаллидной матрицы были изготовлены образцы с 2 и 5 % (масс.%) содержанием армирующего компонента. В качестве армирующего наполнителя использовали наноразмерные (50–300 нм) порошки оксидов следующих составов: Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$.

В планетарной шаровой мельнице готовили смеси порошковых композиций. Полученные композиционные гранулы консолидировали методом искрового плазменного спекания (SPS).

Для исследования влияния содержания армирующего компонента на механические свойства были проведены испытания при комнатной температуре на прочность при изгибе. Полученные результаты показали, что увеличение армирующего наполнителя до 5 % (масс.%) от матрицы ухудшает свойства ударной вязкости во всех сплавах, это объясняется тем, что с увеличением доли армирующего наполнителя в объеме материала образуются конгломераты, сосредоточенные по границам зерен, образование которых приводит к охрупчиванию материала. При определении прочности при изгибе максимальные значения прочности были получены на составах ВКНА-1В(В)+(2%) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и ВКНА-4У+(2%) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$. Однако у сплава ВКНА-1В(В) рабочая температура выше чем у ВКНА-4У,

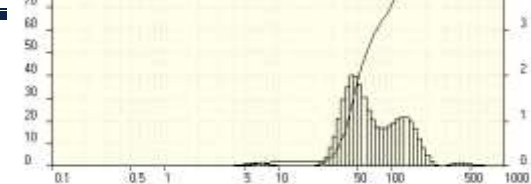
следовательно, для дальнейшей работы был выбран матричный материал с наиболее высокой рабочей температурой.

После выбора состава были исследованы режимы механического легирования. В качестве шихтовой смеси использовали матричный порошок ВКНА-1В(W), полученный методом газовой атомизации и дисперсный порошок $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ с содержанием 2 % от общей массы шихты. Исследование формирования композиционных гранул дисперсно-упрочненного композиционного материала на основе интерметаллидной матрицы выбранного состава ($\text{ВКНА-1В(W)}+(2\%)\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$) проводили по времени механического легирования от 10 до 60 часов.

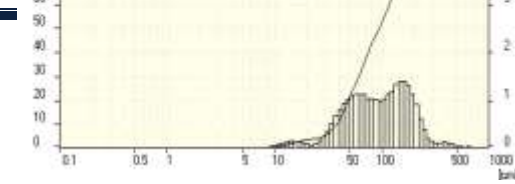
Средний размер гранул после механоактивации: 10 ч – 80 мкм; 20 ч – 115 мкм; 30 ч – 150 мкм; 40 ч – 180 мкм; 45 ч – 70 мкм; 50 ч – 145 мкм; 55 ч – 147 мкм; 60 ч – 140 мкм.

Исследование показало, что с увеличением времени обработки в атриторе происходит увеличение среднего значения фракционного состава. При обработке в течение от 45 до 50 часов происходит стабилизация гранулометрического состава, при дальнейшей обработке происходит увеличение среднего размера гранул.

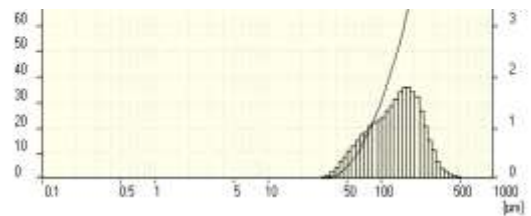
На рисунке 3 представлены результаты исследования фракционного состава гранул после различного времени обработки в атриторе.



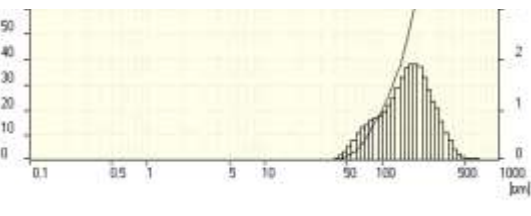
10 ч



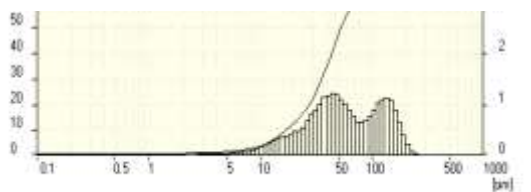
20 ч



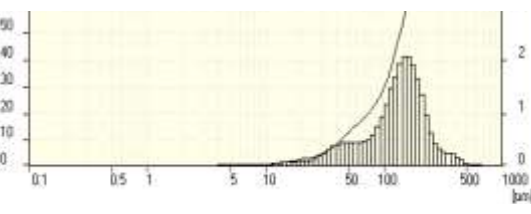
30 ч



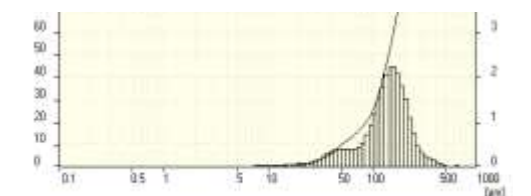
40 ч



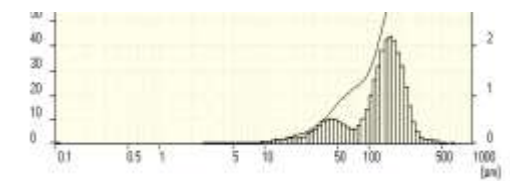
45 ч



50 ч



55 ч



60 ч

Рис. 3 – Фракционный состав гранул в зависимости от времени обработки в атриторе

Исследована микроструктура (Рисунок 4) композиционных гранул дисперсно-упрочненного композиционного материала на основе интерметаллидной матрицы. Исследование показало, что гранулы всех образцов металлокерамической композиции имеют неправильную форму. Наблюдается увеличение размера гранул с увеличением времени механического легирования. В гранулах обработанных 10 ч. в атриторе ещё остаются гранулы не подверженные обработке. Структура таких гранул имеет дендритное строение. В гранулах обработанных 20 ч. присутствует небольшое количество гранул сферической формы и преобладают гранулы осколочной формы. На поверхности таких гранул структура не выявлена. При обработке 40 ч. гранулы с правильной сферической формой не наблюдаются, при этом поверхность гранул стала однородной. После 40 ч

обработки в структуре гранул присутствует дендритно-ячеистая микроструктура с равномерным распределением армирующего компонента по объему гранул.

В результате проведенных исследований микроструктуры и фракционного состава композиционных гранул дисперсно-упрочненного композиционного материала на основе интерметаллидной матрицы было выбрано время обработки – 45–50 ч, т. к. этого времени достаточно для равномерного распределения частиц, и в то же время не приводит к увеличению размера частиц в процессе обработки.

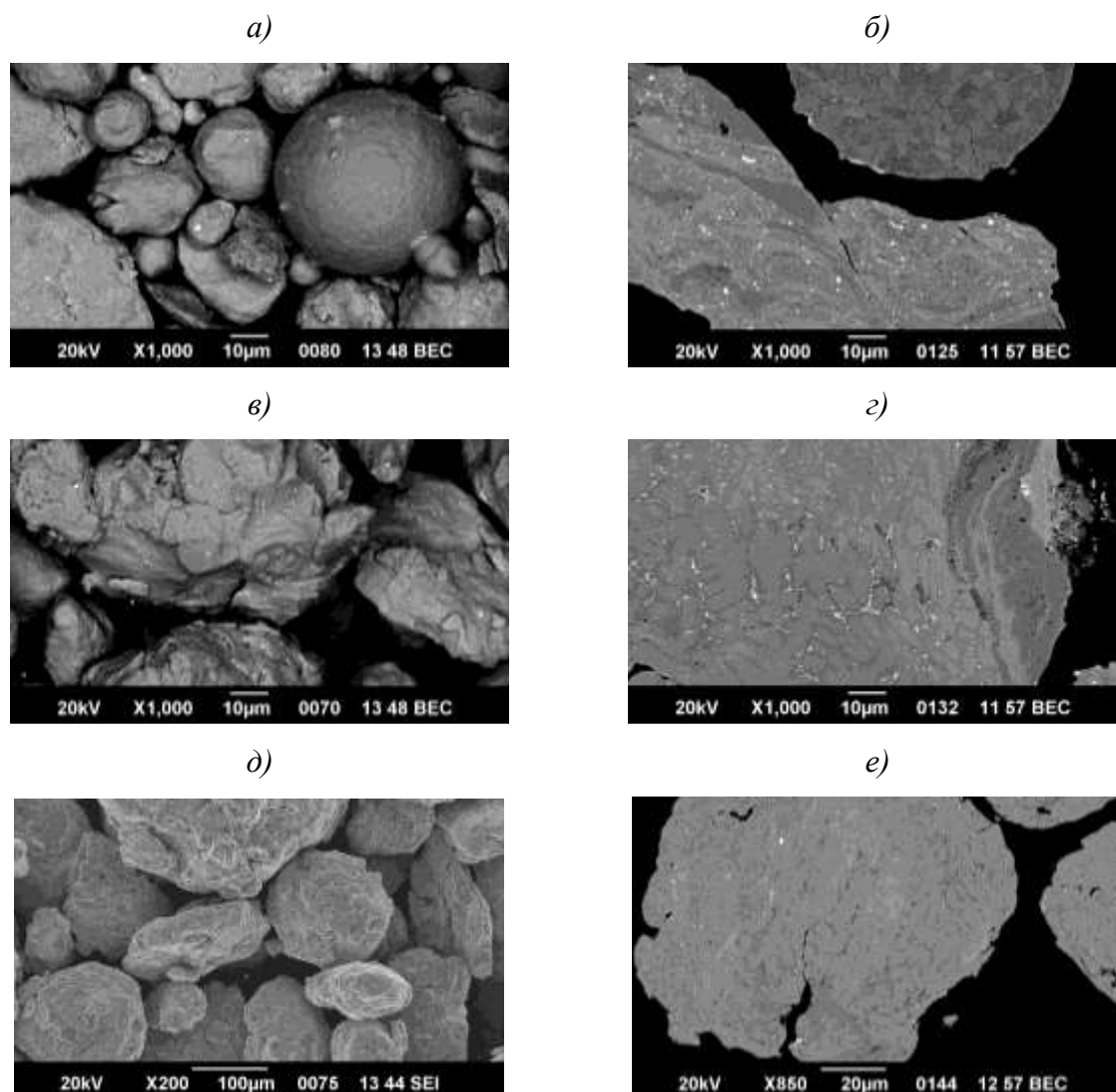


Рис. 4 – Общий вид и микроструктура гранул после различного времени механоактивации: а, б – 10 ч.; в, г – 20 ч.; д, е – 40 ч

Исследован химический состав и содержание газов композиционных гранул дисперсно-упрочненного композиционного материала на основе интерметаллидной матрицы после обработки в атриторе в течение 45 ч. Результаты исследований представлены в таблице 3.

Таблица 3

Состав матричных интерметаллидных композиций после механоактивации

состав	Химический состав, % масс. *									
	Ni	Al	Cr	Mo	W	Ti	Hf	[O]	[N]	
ВКНА-1В(W)	Ост.	8,4	4,8	3,4	3,9	1,4	0,4	0,0027	0,0005	После атомизации
ВКНА-1В(W)+ (2%)Al ₂ O ₃ - Y ₂ O ₃ -HfO ₂	Ост.	8,18	4,79	3,33	3,8	1,36	1,04	0,06	0,03	После механоактивации

Композиционные гранулы сохраняют пропорциональное содержание элементов и по основным легирующим элементам соответствует расчетному составу. Повышение содержание газов обусловлено процессом механоактивации и использованием в качестве армирующего наполнителя наноразмерные оксиды.

Консолидация гранул композиционного материала возможна только в нагретом состоянии из-за их низкой пластичности и высокой прочности при комнатной температуре, поэтому были исследованы технологические параметры получения полуфабрикатов КМ методами SPS (искрового плазменного спекания) и ГИП (горячего изостатического прессования). Метод SPS наиболее производительный и менее трудоемкий по сравнению с методом горячего двухстороннего прессования, а метод ГИП позволяет получать полуфабрикаты большого размера (зависит от камеры печи газостата).

При изготовлении дисперсно-упрочненного композиционного материала на основе интерметаллидной матрицы методом SPS композиционные гранулы засыпали в графитовую пресс-форму. Для того чтобы не происходило прилипание графитовой пресс-формы к матрице

использовали графитовую фольгу, которая укладывалась вдоль стенок пресс-формы.

Консолидацию композиционных гранул данным методом проводили при температуре до 1200 °С. Проведенными исследованиями установлена максимально возможная температура нагрева. Во время набора температуры до 800 °С возможно истечение гранул из пресс-формы из-за их текучести. Чтобы предотвратить истечение гранул во время нагрева, во время нагрева была промежуточная отметка для выдержки. Осадка материала происходила при температуре от 700 до 1100 °С.

Оценочным фактором качества полученного полуфабриката, является относительная плотность, которая составила 0,99 (отношение расчетной к теоретической плотности, где расчетная 7,85 г/см³, а теоретическая 7,9 г/см³).

ГИП проводили в корундовой оснастке. Были исследованы температура и давление прессующей среды. За основу взят режим для интерметаллидных сплавов. При не достаточной температуре и давлении контейнер может не обжаться. При температуре выше оптимальной происходит деформация контейнера и возможно разрушение зерна или структуры материала. Проведенными исследованиями определены оптимальные технологические параметры режима для получения полуфабриката с относительной плотностью 0,99.

Для изготовления крупногабаритных заготовок диаметром до 250 мм и высотой до 150 мм из дисперсно-упрочненного композиционного материала на основе интерметаллидной матрицы был использован метод ГИП.

Проведены исследования по разработке гранульной технологии изготовления заготовок из дисперсно-упрочненного композиционного материала на основе интерметаллидной матрицы. Заготовку изготавливали методом изотермической деформации так как она позволяет работать с крупногабаритными заготовками, а так же устраняет возможные внутренние дефекты и дислокации в полуфабрикате, которые могли остаться после ГИП.

Для выбора режимов изотермической деформацией были изготовлены образцы из дисперсно-упрочненного композиционного материала марки и проведены экспериментальные исследования, по результатам которых были подобраны режимы нагрева полуфабриката перед изотермической деформацией, а так же оптимальное количество проходов и общий процент осадки, которая составила не более 50 %.

Плотность образцов из дисперсно-упрочненного композиционного материала после изотермической деформации по выбранным режимам составляет 7,66 г/мм³.

Были проведены испытания по определению физико-механических свойств образцов изготовленных из дисперсно-упрочненного композиционного материала после изотермической деформации.

Определена ударная вязкость (a_n) при 20 °С. Полученные значения ударной вязкости (a_n) – среднее значение 210 кДж/м².

Определен предел прочности при растяжении при 20 °С. Полученное значение предела прочности при растяжении (σ_b^{20}) – среднее значение 1250 МПа.

Выводы и рекомендации

В ходе проведения исследований выбран состав композиционных гранул дисперсно-упрочненного композиционного материала на основе интерметаллидной матрицы и армирующего наполнителя.

Выбраны энергетические режимы механоактивации композиционных гранул дисперсно-упрочненного композиционного материала на основе интерметаллидной матрицы, которые обеспечивают равномерное распределение армирующего компонента в объеме матричного материала, получение гранул со средним размером частиц в диапазоне 70–145 мкм (в зависимости от времени обработки) с сохранением пропорционального содержание элементов, соответствующих расчетному составу.

Исследованы технологические параметры получения дисперсно-упрочненного композиционного материала на основе интерметаллидной матрицы методами искрового плазменного спекания (SPS) горячего изостатического прессования (ГИП). Метод SPS наиболее производительный и менее трудоемкий по сравнению с методом горячего двухстороннего прессования, а метод ГИП позволяет получать полуфабрикаты большого размера (определяется размером камеры газостата). После проведенных исследований были выбраны режимы, по которым изготовлены полуфабрикаты с относительной плотностью 0,99.

Разработанная технология получения дисперсно-упрочненного композиционного материала позволит получить материал со следующими свойствами: плотность - 7,66 г/мм; ударная вязкость (a_n при 20 °C) – 210 кДж/м² (среднее значение); предел прочности при растяжении (σ_b^{20}) – среднее значение 1250 МПа.

Список литературы

1. Riccardo Casati and Maurizio Vedani. Metal Matrix Composites Reinforced by Nano -Particles—A Review. *Metals*, 2014, 4, 65-83.
2. Tjong, S.C. Novel nanoparticle-reinforced metal matrix composites with enhanced mechanical properties. *Adv. Eng. Mat.*, 2007, 9, 639–652.
3. Довбыш В. М., Забеднов П. В., Зленко М. А. Аддитивные технологии и изделия из металла. http://nami.ru/upload/AT_metall.pdf.
4. Frazier W.E. Metal Additive Manufacturing: A Review. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2014, 23(6), 1917-1928.
5. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // *Успехи химии*. - 2006. - Т. 75. - № 3. - С. 203–216.
6. Бутягин П.Ю. Проблемы и перспективы механохимии // *Успехи химии*. - 1994. - Т. 63. - С. 1031–1043.

7. Григорьева Т.Ф., Цыбуля С.В., Черепанова С.В., Крюкова Г.Н., Барина А.П., Белых В.Д., Болдырев В.В. Фазообразование и эволюция микроструктуры при механохимическом получении метастабильных твердых растворов. // Неорганические материалы. - 2000. - Т. 36, № 2. - С. 194–200.
8. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск: Наука. – 1986. – 305 с.
9. Механический синтез в неорганической химии / Под ред. Е.Г. Аввакумова. – Новосибирск: Наука. – 1991. – 203 с.
10. Gaffet E., Abdellaoui M., Malhouroux-Gaffet N. Formation of Nanostructural Materials Induced by Mechanical Processings // Materials Transactions, JIM. – 1995. Vol.36, No.2. - p.198–209.
11. JaeHoonLEE.«Development of oxide dispersion strengthened ferritic steels with and without aluminum», Front. Energy 2012, 6(1): 29–34.
12. Морозова Г.И. Компенсация дисбаланса легирования жаропрочных никелевых сплавов // Митом. 2012. №12. С. 52–58

УДК 621.891

Перспективные антифрикционные металлические композиционные материалы для узлов трения авиационной техники

Болсуновская Т.А.; Севостьянов Н.В., к.т.н.; Бурковская Н.П., к.х.н.

admin@viam.ru

*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»
(НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)*

Аннотация:

Перспективная авиационная техника остро нуждается в триботехнических материалах для узлов трения. Возросшие мощности двигательных установок, требования экологичности, требования к долговечности и надежности машин, приводят к увеличению нагрузок на узлы трения. Традиционные триботехнические материалы на основе бронз и сталей не обеспечивают требованиям новой авиационной техники. Одним из путей повышения характеристик триботехнических материалов, является применение металлических композиционных материалов. Наполнение металлических композиционных материалов компонентами различного назначения (износостойкие твердые соединения, твердые смазки) и подбор матричного сплава, возможно оптимизировать сочетание механических и триботехнических свойств материала.

Ключевые слова:

триботехнический, композиционный, антифрикционный, трибология

Введение

С проектированием новой ракетно-космической техники, выдвигаются все более высокие требования, приводящие к возрастанию нагрузки на узлы трения механизмов. Традиционные материалы на основе сплавов меди и железа применяемые для изготовления подшипников скольжения уже не удовлетворяют предъявляемым требованиям. Одним из вариантов повышения несущей способности и надежности узлов подшипников скольжения в авиационной технике является применение композиционных металлических материалов для изготовления деталей узлов трения.

К разрабатываемой современной ракетно-космической технике предъявляются требования по снижению массогабаритных размеров, увеличению надежности, экономичности, что приводит к увеличению нагрузки на все элементы конструкции. Особенно ощутимо нагрузки увеличиваются на узлы трения [1].

Узлы трения рулевых механизмов, топливных агрегатов и двигательных установок авиационной техники работают в тяжелых условиях, вызванных высокими нагрузками, вибрациями, сухим или граничным трением, агрессивной средой и высокими температурами. В перечисленных условиях работы надежно функционировать способны только подшипники скольжения при правильно подобранной паре трения материалов [2].

Традиционные антифрикционные материалы, основанные на металлических сплавах меди (бронзы) и железа (закаленные и цементированные стали) исчерпали свои возможности для применения в современной авиационной технике.

В связи с этим необходимо применение новых материалов в узлах трения, отвечающих следующим требованиям [3]:

- повышенная износостойкость для обеспечения требуемого ресурса и надежности;
- низкий коэффициент трения для снижения механических потерь;

- высокая несущая способность, что дает возможность снижения масса-габаритных характеристик;
- способность сохранения работоспособности при повышенных температурах вследствие более интенсивных нагрузок;
- высокая вибростойкость, позволяет материалу выдерживать ударные нагрузки без разрушения, что обеспечивает надежность аппарата.

Одним из вариантов решения является создание металлических композиционных материалов (МКМ) триботехнического назначения, отвечающих предъявляемым требованиям [4].

Отличительной особенностью МКМ от металлических сплавов является возможность достижения более высокой твердости поверхности и соответственно износостойкости с одновременным снижением коэффициента трения благодаря содержанию твердых смазок в составе материала. В отличие от керамических материалов МКМ отличаются более высокой стойкостью к ударным нагрузкам. Так же возможно модифицирование свойств, например улучшение теплопроводности и электропроводности, снижение удельной плотности.

Результаты

В НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ ведутся разработки МКМ триботехнического назначения, работающие в условиях сухого трения при повышенных температурах и специальных средах.

В качестве матриц наиболее перспективными рассматриваются сплавы на основе никеля, обладающие высокими механическими характеристиками и окислительной стойкостью.

Для увеличения износостойкости в структуру МКМ вводятся твердые соединения такие, как оксиды, карбиды, силициды, бориды и прочие. С целью снижения механических потерь, предотвращения образования задиров и схватывания применяются твердые смазывающие вещества, а также вводятся легкоплавкие металлы такие, как свинец и олово.

Синтезировать столь сложные по составу МКМ возможно благодаря современным методам спекания при высоких температурах такими, как горячее прессование в безвоздушной среде, искровое плазменное спекание, горячее изостатическое прессование.

В последнее время активно развиваются аддитивные методы изготовления сложнопрофильных деталей из порошка. Учитывая сложность механической обработки МКМ для деталей узлов трения (наличия тонких элементов, сложных профилей (сферические поверхности, зубцы, шлицы), каналы подачи смазки), дороговизна исходных материалов, аддитивные технологии позволят снизить трудозатраты на механическую обработку, расход дорогостоящего обрабатывающего инструмента и расход исходного сырья. Активно прорабатываются вопросы решения технологических задач получения порошковых материалов МКМ триботехнического назначения пригодных для лазерного спекания.

Для решения актуальных проблем увеличения несущей способности, снижению энергетических потерь на трение, расширения диапазона рабочих температур, надежности и сроков службы узлов трения в НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ ведутся поисковые работы подбора и разработки матричных сплавов, армирующих компонентов и триботехнических добавок.

МКМ триботехнического назначения для работы в условиях отрицательных температур должны отличаться отсутствием хладноломкости. Наилучшим образом этим требованиям отвечают МКМ на медно-никелевой матрице, одновременно сочетающей высокие показатели механической прочности, коррозионную стойкость и технологичность (как в изготовлении материала, так и последующей механической обработки). Применение комплекса твердых смазок в МКМ позволяет достичь коэффициента трения для этих материалов до 0,16.

Узлы трения, работающие в условиях сильных вибрационных нагрузок, требуют применения материалов, сочетающих высокие значения механической прочности и вязкости. МКМ на основе никель-кобальтовых матриц с комплексом легирования, способны многократно выдерживать значительные ударные нагрузки при работе без разрушения, позволяя сохранить целостность и работоспособность узлов трения.

Никелевые сплавы отличаются высокой коррозионной стойкостью и хорошей сочетаемостью со многими твердыми соединениями, как карбиды и оксиды, также инертными во многих химических средах. МКМ с никелевой матрицей, армированной твердыми карбидами и оксидами, проявляют высокую коррозионную стойкость к различным видам топлив и смазок. Высокая твердость карбидов и оксидов обеспечивает длительный срок службы узлов трения.

Увеличение рабочих температур узлов трения современной авиационной техники приводит и к снижению механической прочности узлов и интенсивному окислению деталей. Высокой жаростойкостью обладают интерметаллические сплавы никеля с алюминием, на основе которого создан износостойкий МКМ, армированный твердыми соединениями.

В последние годы в НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ разработаны МКМ триботехнического назначения, отвечающие современным запросам авиационной техники и машиностроительной промышленности. К ним относится антифрикционный материал на медно-никелевой основе, имеющий высокие механические свойства и коррозионную стойкость с одновременным сочетанием с низким коэффициентом трения.

Фрикционный материал, не содержащий асбеста, отличающийся стабильным коэффициентом трения в широком диапазоне скоростей и

нагрузок. Применение минеральной фрикционной добавки обеспечивает длительный срок службы пары трения.

Разработан высоко проводящий антифрикционный материал с низким коэффициентом сухого трения не более 0,15. Может применяться в качестве токосъемных узлов скольжения и узлов трения сухого трения.

Производственная база НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ позволят производить порошковые гранулы из МКМ триботехнического назначения методами механического легирования, а также производить их спекание с последующим получением заготовок диаметром до 300 мм и высотой 500 мм.

Триботехнические испытания проводятся на универсальных трибометрах по схемам трения: палец-диск, шарик-диск при вращении диска и возвратно-поступательном движении в условиях сухого трения до 1000 °С и различных жидких средах.

Выводы

Применение высокотехнологичных методов спекания: горячее прессование, искровое плазменное спекание, горячее изостатическое прессование позволяет получать качественные композиционные металлические материалы триботехнического назначения.

Так же развитие аддитивных технологий, методов получения порошковых материалов открывает перспективы более широкого применения металлических композиционных триботехнических материалов в сложно-конструктивной технике.

Опыт разработки новых металлокерамических триботехнических материалов подтверждает возможность решения задач для узлов трения современной авиационной техники.

Список литературы

1. Иванов Е.В. Создание износостойких и антифрикционных материалов и покрытий для космического корабля «Буран» // Авиационные материалы и технологии. 2013. № S-1. С. 142–151.
2. Воронков Б.Д. Подшипники сухого трения: 2-е изд., перераб. и доп. Л.: Машиностроение. Ленинградское отделение, 1979. 224 с
3. Критский В.Ю., Зубко А.И. Исследование возможности использования керамических авиационных подшипников скольжения нового поколения в конструкциях опор роторов газотурбинных двигателей // Двигатель. 2013. №3(87). С. 24–26.
4. Кислый П.С., Боднарук Н.И., Боровикова М.С. и др. Керметы. Киев: Наукова думка, 1985. 272 с.

УДК 669

Теплоотводящие основания из металлического композиционного материала на основе алюминиевого сплава для силовой электроники и преобразовательной техники

Няфкин А.Н.; Шавнев А.А., к.т.н.

admin@viam.ru

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

Аннотация:

Представлены результаты исследования металлического композиционного материала на основе алюминиевого сплава, обладающего равномерной беспористой структурой, полученного методом вакуумно-компрессионной пропитки.

Ключевые слова:

металлический композиционный материал

В настоящее время металлические композиционные материалы на основе алюминиевой матрицы, армированной мелкодисперсным порошком карбида кремния с высокой (более 50 %) долей наполнения, являются объектом внимания разработчиков многих стран мира, в частности США, Великобритании, России, Японии, Германии, Франции, Китая, Кореи и др. Эти материалы особенно востребованы в тех случаях, когда требуется сочетание низкого температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) и высокой теплопроводности. Такой материал имеет низкий удельный вес – около 3 г/см³, высокую теплопроводность, обеспечиваемую высокой теплопроводностью алюминия, и, главное, - низкий ТКЛР, приближенный к значению ТКЛР материалов электронных приборов, таких как кремний или арсенид галлия [1].

Проблема теплоотводов стала актуальной с середины прошлого века по мере развития технологии, мощной электроники, энергетического машиностроения, атомной физики и т.д. Традиционными материалами с лучшим соотношением цена-качество являются медь, алюминий, вольфрам/медь. Основной недостаток традиционных теплоотводящих материалов – довольно высокий ТКЛР относительно основных материалов микроэлектроники – кремния и арсенида галлия, что ограничивает области их применения, прежде всего в микро- и оптоэлектронике, где для сопряжения с активными элементами необходимо использовать различные прослойки и теплопроводящие пасты [1–4].

Однако для получения такого материала необходимо решить ряд технологических проблем, а именно: обеспечить высокую объемную долю и равномерное распределение наполнителя в матрице, исключить образование пустот и несплошностей в композиционном материале, обеспечить получение материала в виде полуфабриката, максимально приближенного по форме и размерам к готовому изделию, так как высокая твердость и износостойкость получаемого материала затрудняет его механическую

обработку и приводит к повышенному износу режущего и сверлильного инструмента [5].

Анализ научно-технической литературы показал, что существуют две основные технологии получения высоконаполненного металлического композиционного материала Al-SiC:

- твердофазная технология (порошковый метод), включающий перемешивание исходных порошков Al и SiC с последующим их прессованием или спеканием;
- жидкофазная технология (вакуумно-компрессионная пропитка), основанная на пропитке расплавом алюминия пористой преформы (заготовки) SiC под давлением инертного газа.

Тенденциями развития указанных технологий являются обеспечение целевых свойств материала в различных зонах изделия, реализуемое за счет создания гибридных и градиентных материалов; снижение стоимости изделий, достигаемое за счет оптимизации используемых технологий, использования дешевых исходных компонентов и изготовления изделий точной геометрии и снижения затрат на механическую обработку; повышение эффективности работы изделий, реализуемое за счет обеспечения расчетных значений ТКЛР в требуемых зонах и плотной бездефектной структуры, а также за счет усложнения конструкции изделий, служащих теплоотводящими элементами [6].

Исследование характеристик проводили на образцах МКМ системы Al-SiC. В качестве матричного сплава использовали литейный алюминиевый сплав марки АК7 (ГОСТ 1583–93), а в качестве армирующих частиц – порошок карбида кремния марки F100 с размером частиц 125–105 мкм (ГОСТ Р 52381–2005) [7, 8]. Содержание армирующих частиц карбида кремния в МКМ составляло 69 ± 1 % (объемн.). Металлический композиционный материал изготавливали жидкофазной технологией вакуумно-компрессионной пропиткой, основанная на пропитке расплавом

алюминиевого сплава пористой преформы (заготовки) SiC под давлением инертного газа [9–12].

Измерения ТКЛР производили на dilatометре DIL 402C (NETZSCH, Германия) по (ASTM E228, ASTM E831, СТП 1-595-17-374-98) [13, 14]. При этом использовали толкатель и опору из кварца. В dilatометре используется метод определения изменения длины твердого образца при тепловом расширении относительно деталей (опоры и толкателя), выполненных из кварцевого стекла. Погрешность измерения не превышает 5 %.

Определение теплопроводности и теплоемкости твердых материалов выполнено импульсным методом Паркера на установке TC-3000H/L (SINKU-RIKO, Япония) [14]. На оборудовании реализован один из вариантов метода – импульсный метод «лазерной вспышки» (ASTM E1461, СТП 1-595-4-234-88) [15, 16].

Теплопроводность рассчитывали по измеренным значениям удельной теплоемкости и температуропроводности из соотношения:

$$\lambda = a \cdot c_p \cdot d, \quad (1)$$

где λ – теплопроводность, Вт/(м·К); a – температуропроводность, м²/с; d – плотность, г/см³.

При измерении температуропроводности определяли время $t_{0.5}$, в течение которого температура на задней поверхности образца достигает половины своего максимального значения, численные значения которой определяли с помощью инфракрасного пирометра.

Теплоемкость определяли при повторном облучении образца лазерным импульсом при условии адиабатического нагрева образца тепловым импульсом известной энергии. Погрешность измерения для удельной теплоемкости не превышает 7 %, температуропроводности – 3 % и теплопроводности – 10 % [17].

Для определения плотности использовали метод гидростатического взвешивания (СТП 1-595-17-374-98, ГОСТ 18898-89), по которому последовательно измеряется вес образца материала в воздухе и во вспомогательной жидкости, после чего рассчитывается плотность по формуле:

$$\rho_t = (P_1 \times \rho_{\text{ж}} - P_2 \times \rho_{\text{в}}) / (P_1 - P_2), \text{ г/см}^3 \quad (2)$$

где ρ_t – плотность испытуемого материала при температуре t ; P_1 и P_2 – вес образца в воздухе и в жидкости, соответственно, при температуре t в г; $\rho_{\text{ж}}$ и $\rho_{\text{в}}$ – плотность жидкости и воздуха при температуре t в г/см³. Погрешность измерения плотности не превышает 3% [18].

Испытания образцов при растяжении проводили по ГОСТ 25.601-80 на универсальной испытательной машине «Instron 5882» при скорости деформации 2 мм/мин. Измерение нагрузки осуществлялось с погрешностью не более 0,5% от измеряемой величины.

Модуль упругости материала вычисляли как тангенс угла наклона зависимости $\sigma=f(\epsilon)$, где σ – нагрузка, ϵ – относительная деформация ($\epsilon=\Delta L/L$), L – база испытаний, ΔL – удлинение образца, определяемое из диаграммы нагружения с учетом скорости движения диаграммной ленты (200 мм/мин) и скорости движения захватов образца (2 мм/мин). Погрешность измерения не превышает 15 %.

Для определения объёмного содержания SiC в МКМ Al-SiC использовали весовой метод (ГОСТ 18898-89) с предварительным растворением матрицы композиционного материала в кислоте.

Для расчета массового процента содержания SiC в МКМ Al-SiC использовали весы аналитические равноплечие типа ВЛР-200а-М или АДВ-200 с абсолютной чувствительностью $2 \cdot 10^{-4}$ г и с предельной нагрузкой 200 г. Значения массы образца МКМ и порошка карбида кремния подставляют в формулу для расчета массового процента:

$$M_{\text{SiC}} = \frac{m_{\text{н.п. осадка SiC}}}{m_{\text{образца МКМ Al-SiC}}} \cdot 100\%. \quad (3)$$

Далее рассчитывают объемный процент через массовый процент с учетом плотности МКМ:

$$V_{\text{SiC}} = \frac{\frac{M_{\text{SiC}}}{d_{\text{SiC}}}}{\frac{M_{\text{SiC}}}{d_{\text{SiC}}} + \frac{M_{\text{Al}}}{d_{\text{Al}}}} \cdot 100\%. \quad (4)$$

Погрешность измерения плотности не превышает 5 % [19, 20].

Проведено исследование химического состава матричного сплава.

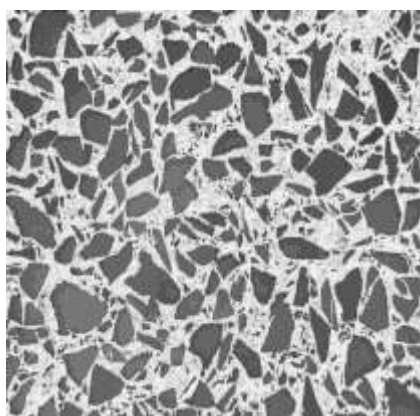
Таблица 1

Химический состав матричных сплавов

Алюминиевые сплавы	Химический состав, %									Т _{расплава перед пропиткой} , °С
	Mg	Si	Mn	Cu	Ti	Zn	Pb	Fe	Sn	
АК7	0,35	7,64	0,25	1,09	0,10	0,34	0,03	0,60	0,02	760

Химический состав матричного сплава соответствует ГОСТу.

а)



б)

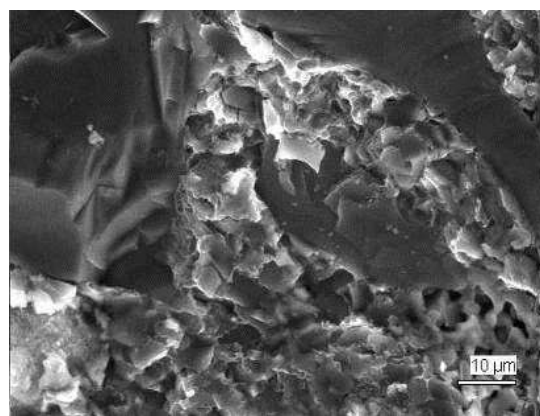


Рис. 1 – а) структура МКМ Al-SiC; б) излом МКМ Al-SiC (СЭМ)

На структуре видно равномерное распределение частиц в матричном сплаве пор не обнаружено в отличие от структуры излома на ней видны поры на контакте частиц SiC с матрицей. Принципиальных различий в количестве пор и их размерах при просмотре в СЭМ не выявлено.

В таблицах 3 и 4 представлены результаты основных теплофизических и механических свойств МКМ Al-SiC.

Таблица 3

Основные теплофизические свойства

Образец	Теплоемкость, Дж/г·К	ТКЛР, 1/К·10 ⁻⁶	Теплопроводность, Вт/м·К
AK7-F100 (МКМ Al-SiC)	0,75	6,90	165

Таблица 4

Прочность при изгибе

Образец	Прочность при изгибе, МПа
AK7-F100 (МКМ Al-SiC)	400

Выводы

Получен методом вакуумно-компрессионной пропиткой высоконаполненный металлический композиционный материал на основе алюминиевого сплава, обладающий равномерной беспористой структурой.

Изготовлены образцы с содержанием от 68 до 70 % (объемн.) порошков карбида кремния марки F100 (размер частиц 125–105 мкм) на основе алюминиевого литейного матричного сплава марки AK7 системы Al-Si. Проведенными испытаниями образцов МКМ Al-SiC установлено, что прочность при изгибе 400 МПа. Плотность разработанного МКМ составило 3,00 г/см³, теплопроводность 165 Вт/м·К и ТКЛР в интервале температур 25–150 °С 6,90 1/К·10⁻⁶.

Список литературы

1. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Шавнев А.А., Няфкин А.Н. и др. Повышение надежности силовых IGBT-модулей с помощью высоконаполненного МКМ системы Al-SiC // Авиационные материалы и технологии. 2010. №4. С. 3–6.
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
3. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Шавнев А.А., Няфкин А.Н. и др. Свойства и применение высоконаполненного металломатричного композиционного материала Al-SiC // Технология машиностроения. 2011. №3 (105). С. 5–7.
4. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Гращенков Д.В., Шавнев А.А., Няфкин А.Н. Металломатричные композиционные материалы на основе Al-SiC // Авиационные материалы и технологии. 2012. № S. С. 373–380.
5. Каблов Е.Н., Чибиркин В.В., Вдовин С.М. Изготовление, свойства и применение теплоотводящих оснований из ММК Al-SiC в силовой электронике и преобразовательной технике // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 2. С. 20–22.
6. Няфкин А.Н., Гришина О.И., Шавнев А.А., Лощинин Ю.В., Пахомкин С.И. Исследование влияния состава гетерогенных систем с высоким содержанием карбидной фазы на теплофизические свойства // Авиационные материалы и технологии. 2014. № S6. С. 28–34. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s6-28-34.
7. Гончаренко Е.С., Трапезников А.В., Огородов Д.В. Литейные алюминиевые сплавы (к 100-летию со дня рождения М.Б. Альтмана) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. № 4. Ст. 02. URL:

<http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.10.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-4-2-2.

8. Berezhnoy V.L. Technological principles of maximizing strength in the case of production of press quenched Al–Mg–Si alloy extrusions // *Light Metal Age*. 2000. Vol. 58. No. 5–6. P. 46–53.

9. Ohori K., Watanabe H., Takeuchi Y. Silicon Carbide Whisker Reinforced Aluminium Composites – Fabrication and Properties // *Materials Science and Engineering*. 1992. Vol. 3. P. 57–60. DOI: 10.1179/mst.1987.3.1.57.

10. Мальцева Л.А., Шарапова В.А. Жидкофазные технологии получения композиционных материалов. Матрицы. Упрочнители: учеб. пособие. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2013. 120 с.

11. Устройство для получения изделия из металломатричного композиционного материала: пат. 110310 Рос. Федерация; заявл. 31.05.11; опубл. 20.11.11.

12. Способ получения изделия из композиционного материала: пат. 2448808 Рос. Федерация; заявл. 05.10.10; опубл. 27.04.12.

13. ASTM E228. Standard test method for linear thermal expansion of solid materials with a push-rod dilatometer. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2017, www.astm.org P. 1–10. DOI: 10.1520/E0228-17.

14. Parker W.J., Jenkins R.J., Butler C.P., Abbott G.L. Rash method of determining thermal diffusivity, heat capacity and thermal conductivity // *Journal of Applied Physics*. 1961. No. 32. P. 1679–1684.

15. ASTM E 1461-01. Standard test method for thermal diffusivity by the flash method. 2001, www.astm.org P. 11–13.

16. Xue J., Taylor R. An evaluation of specific heat measurement methods using the laser flash technique // *International Journal of Thermophysics*. 1993. Vol. 14. No. 2. P. 313–320.

17. Няфкин А.Н., Лощинин Ю.В., Курбаткина Е.И., Косолапов Д.В. Исследование влияния фракционного состава карбида кремния на

теплопроводность композиционного материала на основе алюминиевого сплава // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2019. № 11 (83). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 03.11.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-53-59.

18. ГОСТ 18898–89 (ИСО 2738–87). Изделия порошковые. Методы определения плотности, содержания масла и пористости. М.: Изд-во стандартов, 1990. 10 с.

19. Няфкин А.Н., Гришина О.И., Шавнев А.А., Лощинин Ю.В., Пахомкин С.И. Исследование влияния состава гетерогенных систем с высоким содержанием карбидной фазы на теплофизические свойства // Авиационные материалы и технологии. 2014. № S6. С. 28–34. (дата обращения: 10.11.2020). DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s6-28-34.

20. ГСССД 65–84. Таблицы стандартных справочных данных. Корунд синтетический. Изобарная теплоемкость в диапазоне температур 4–2300 К. М.: Изд-во стандартов, 1985. 6 с.

УДК 539.2:669.295.5:669.788

Получение ламинированных керамических композиционных материалов на основе МАХ-фаз из прекерамических бумаг

Кроткевич Д.Г.; Кашкаров Е.Б., к.ф.-м.н.; Пушилина Н.С., к.ф.-м.н.;

Лидер А.М., д.т.н.; Травицкий Н., д.т.н.

dgk7@tpu.ru

ebk@tpu.ru

pushilina@tpu.ru

lider@tpu.ru

nahum.travitzky@fau.de

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Аннотация:

В настоящей работе из прекерамических бумаг были получены ламинированные керамические композиты на основе МАХ фазы $Ti_3Al(Si)C_2$. Показано влияние упрочняющих волокон SiC на их механические свойства.

Ключевые слова:

МАХ-фазы, SiC волокна, искровое плазменное спекание, микроструктура, механические свойства, МАХ-phases, SiC fibers, spark plasma sintering, microstructure, mechanical properties.

Введение

На сегодняшний день, развитие промышленных технологий требует разработки изделий, эксплуатируемых при высоких механических нагрузках и в условиях агрессивных сред, а также обладающих заданным набором функциональных характеристик. Материалы на основе МАХ-фаз сочетают свойства металлов и керамики, они электро- и теплопроводны, обрабатываются резанием, имеют высокую трещиностойкость и термостойкость [1]. В тоже время как керамика они имеют низкую плотность, обладают высокими модулями упругости, жаростойкостью и жаропрочностью, коррозионной стойкостью [2–4]. Данные фазы легкие, жесткие, стойкие к ползучести, окислению и усталости. Синтез таких соединений проводится методами: искровое плазменное спекание [5, 6], метод горячего изостатического прессования [7], самораспространяющийся высокотемпературный синтез [8] и т.д.

К областям применения материалов на основе МАХ-фаз можно отнести неохлаждаемые детали и узлы газотурбинного двигателя, различные нагревательные элементы; электрические контакты, которые работают при высоких нагрузках, термо- и коррозионностойкие покрытия многослойных термовыделяющих элементов, детали узлов трения нефтепогружных насосов и др. Среди множества МАХ-фаз, синтезированных к настоящему времени, наибольший интерес с позиций уровня их свойств представляют МАХ-фазы на основе титана – Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC , Ti_2AlN , Ti_3SiC_2 [1, 2, 8]. Основные проблемы, возникающие при использовании фаз МАХ, связаны с хрупкостью. Одним из путей улучшения механических свойств монолитных МАХ-фаз является армирование керамическими волокнами [9–11]. Волокна могут быть либо параллельны, либо предварительно сплетены до изготовления композитного материала. Расположение непрерывных волокон может быть либо в однонаправленной ориентации, что означает, что все волокна ориентированы в одном направлении, либо в двунаправленной

ориентации, что означает, что волокна ориентированы в двух направлениях, в основном перпендикулярных друг другу. Целью настоящей работы являлось исследование влияния армирования керамическими волокнами на свойства образцов, изготовленных из прекерамической бумаги $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$.

Материалы и методы

Изготовление бумаги проводилось с помощью бумагоделательной машины Dynamic hand-sheet former D7 (Sumet Systems GmbH, Denklingen, Германия). При производстве бумаги была подготовлена суспензия низкой концентрации (доля твердого вещества 0,5–5 масс.%), состоящая из волокон целлюлозы, порошкового наполнителя и удерживающих веществ. Суспензия распылялась на вращающийся перфорированный барабан, где путем дегидратации формировалось бумажное полотно. После добавления анионных и катионных добавок удержание твердого вещества достигается путем флокуляции в суспензии исходного сырья. После дегидратации бумажные листы размером $94 \times 25 \times 0,05 \text{ см}^3$ сушили при температуре 110°C в течение 15 минут. Впоследствии высушенные листы прекерамической бумаги были прокатаны с помощью каландра с максимальной нагрузкой 100 Н/мм при температуре 80°C и подачей бумаги со скоростью 0,5 мм/мин.

Изготовление образцов осуществлялось на установке искрового плазменного спекания (ИПС) SPS 10^{-4} (Advanced Technology, США). Образец из нескольких слоёв прекерамической бумаги помещался между двумя пуансонами в графитовую оснастку. Диаметр оснастки составлял 20 мм. Для обеспечения хорошей проводимости между оснасткой и синтезируемым материалом была проложена графитовая бумага. Спекание осуществлялось в среде вакуума. Для изготовления первой серии образцов в графитовую пресс-форму загружали слои бумаги $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$, диаметром 12,8 мм и проводили спекание. Для изготовления образцов армированных волокном в пресс-форму помещали прекерамическую бумагу, которую прокладывали волокном SiC. В качестве армирующего материала использовались волокна

SiC (HI-NICALON, Nippon Carbon, Япония). Такие керамические волокна состоят из ультратонких кристаллитов SiC с кубической модификацией и аморфной смеси кремния, углерода и кислорода. Использовалось немодифицированное и модифицированное волокно. Модификация волокна заключалась в нанесении углеродного покрытия методом химического осаждения из паровой фазы на установке, разработанной и собранной в ТПУ [12].

Микроструктурный анализ поверхности, элементный и фрактографический анализ проводился методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Vega3 (TESCAN, Чехия). Фазовый состав образцов исследовался методом рентгеноструктурного анализа на рентгеновском дифрактометре XRD 7000S (Shimadzu, Япония) при Cu K α -излучении. Исследования дефектов методом рентгеновской компьютерной томографии проводили на установке Орел-МТ (ТПУ), оснащенной рентгеновской трубкой XWT-160-ТС, с рентгеновским детектором PaxScan-2520V и системой контроля положения. Параметры сканирования: ток 27 мкА, напряжение 130 кВ, количество проекций 1200. Программное обеспечение Nrecon (разработанное Bruker micro-CT) использовалось для томографической реконструкции. Микротвердость измерялась при нагрузке 29.4 Н на микротвердомере KB 30S (Pruftechnik, Германия) методом Виккерса. Прочность спеченных композитов определялась методом трехточечного изгиба на разрывной машине Al-7000M (GOTECH, Тайвань).

Результаты исследований и обсуждение

На рисунке 1 представлены результаты исследования микроструктуры поверхности образцов.

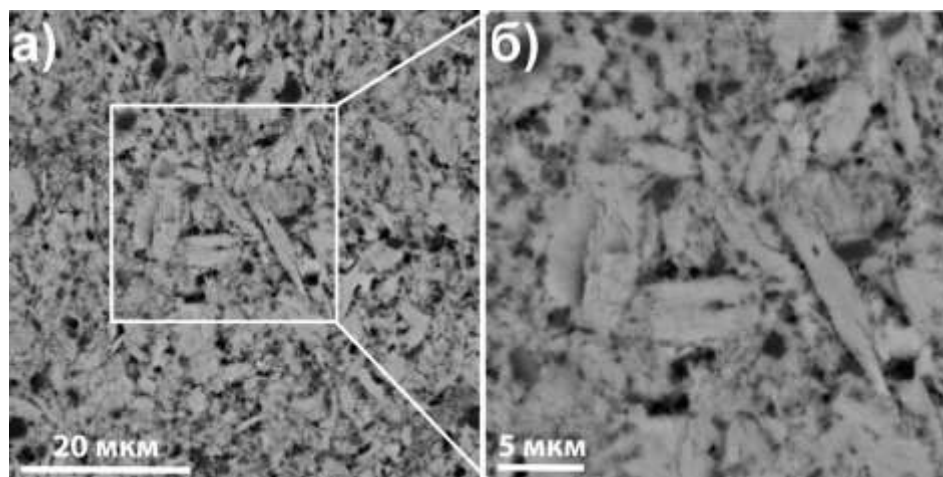


Рис. 1 – СЭМ изображения микроструктуры поверхности травленных образцов композита $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ (а); увеличенная область Рис. 1а (б)

Установлено, что в микроструктуре синтезируемых образцов присутствует несколько структурных составляющих: светло-серые глобулярные включения размерами 1–10 мкм, пластинчатые зерна шириной 1.5–2.5 мкм и длиной до 10 мкм, а также темные участки, соответствующими оксиду алюминия с размером частиц до 2 мкм. По данным энергодисперсионного анализа и литературным данным установлено, что светлые глобулярные включения представляют собой частицы карбида титана, зерна вытянутой формы представляют собой МАХ-фазу $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$, а темные участки - это поры. По данным рентгеноструктурного анализа композитов на основе $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ состоит из фаз $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ (60 об.%), TiC (20 об.%) и Al_2O_3 (20 об.%). Следует отметить, что добавление волокон SiC не влияет на фазовый состав ламинатов на основе МАХ-фазы.

На рисунке 2 представлены результаты исследования структуры образцов методом рентгеновской компьютерной томографии. В структуре отчетливо видны две составляющие: однородной плотности матрица $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ и меньшей плотности волокна SiC .



Рис. 2 – Рентгеновская компьютерная томография композитов $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ с упрочняющими волокнами SiC

В таблице 1 представлены результаты измерения механических характеристик образцов. Экспериментально установлено, что армирование волокном не оказывает влияния на величину микротвердости исследуемых образцов. Введение немодифицированного волокна при синтезе образцов из прекерамической бумаги $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ позволяет незначительно повысить прочность на изгиб.

Таблица 1

Прочность на изгиб и микротвердость различных типов композитов

Тип композита	Прочность, МПа	Микротвердость, ГПа
1 $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$	530 ± 30	10 ± 1
2 $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ с волокном SiC	550 ± 40	9 ± 1
3 $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ с модифицированным волокном SiC	640 ± 30	9 ± 1

Существенное повышение прочности на изгиб (на 20 % по сравнению с образцами без волокон) достигается при армировании модифицированным волокном $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$. Установлено, что разрушение всех образцов на основе $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ сопровождается сдвигом, изгибом и вытягиванием зерен, также

наблюдаются сминание, коробление. Таким образом, под действием внешней нагрузки происходит межслойное скольжение в слоистой структуре $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$, зерна подвергаются вытяжке, происходит выброс частиц. Немодифицированные волокна хорошо связаны с матрицей, между волокнами отсутствуют полости. В этом случае трещина распространяется магистрально, наблюдается обрыв волокон и вытягивания волокон не происходит (Рис. 3, а). Особенностью поверхности разрушения образцов $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ с модифицированным волокном является то, что при деформации происходит вытягивание волокна (Рис. 3б). Поверхности раздела между матрицей и волокном играют важную роль в сопротивлении разрушению, согласно данным фрактографических исследований наблюдается отклонение трещин такой границей.

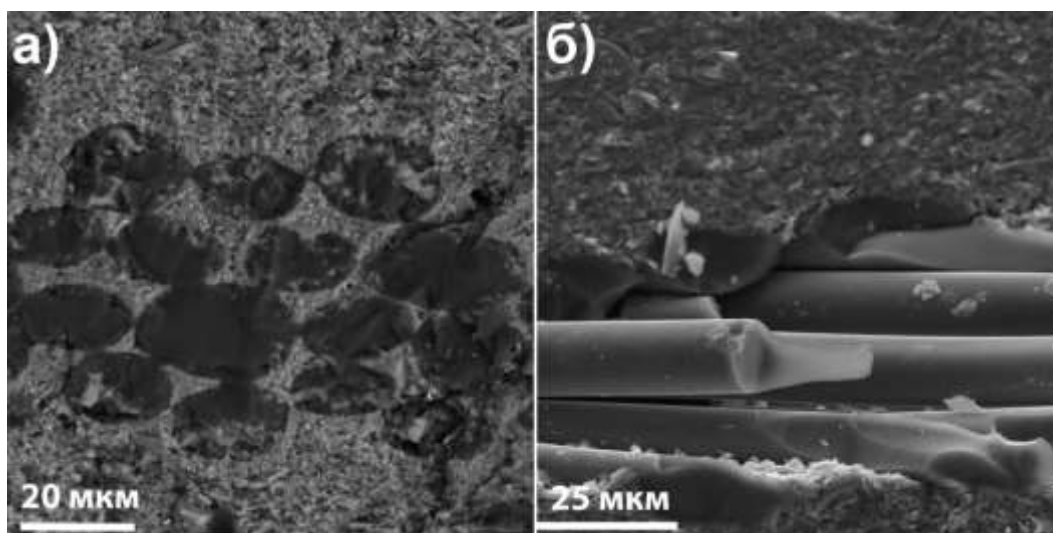


Рис. 3 – Поверхности излома образцов по данным сканирующей электронной микроскопии композитов с немодифицированными волокнами (а) и модифицированными (б)

Выводы

В работе методом искрового плазменного спекания были получены плотные керамические композиционные материалы на основе $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ из прекерамических бумаг. Установлено, что модифицированные волокна SiC оказывают существенное влияние на прочность на изгиб и механизмы разрушения ламинированных керамических композиционных материалов на

основе $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$. Прочность на изгиб слоистых материалов $\text{SiC}/\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ с углеродными волокнами SiC с углеродным покрытием составляла ~ 640 МПа, что на 20 % выше по сравнению с волокнами без покрытия. В этом случае наблюдается частичное вытягивание волокон из матрицы, а также отклонение трещин на границах раздела волокно-матрица. При этом армирование волокном практически не оказывает влияния на величину микротвердости исследуемых образцов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, номер гранта № 19-19-00192.

Список литературы

1. Barsoum M. W. The MN^{+1}AXN phases: A new class of solids: Thermodynamically stable nanolaminates //Progress in solid state chemistry. – 2000. – Т. 28. – №. 1-4. – С. 201–281.
2. Sun Z. M. Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds //International Materials Reviews. – 2011. – Т. 56. – №. 3. – С. 143–166.
3. Tzenov N. V., Barsoum M. W. Synthesis and characterization of Ti_3AlC_2 //Journal of the American Ceramic Society. – 2000. – Т. 83. – №. 4. – С. 825–832.
4. Wang X. H., Zhou Y. C. Microstructure and properties of Ti_3AlC_2 prepared by the solid–liquid reaction synthesis and simultaneous in-situ hot pressing process //Acta Materialia. – 2002. – Т. 50. – №. 12. – С. 3143–3151.
5. Кузнецов Б. Ю. и др. Синтез модельных высокотемпературных керамических матриц методом искрового плазменного спекания и изучение их свойств для получения композиционных материалов //Авиационные материалы и технологии. – 2018. – №. 4 (53).
6. Li K. et al. Preceramic Paper-Derived SiCf/SiCp Composites Obtained by Spark Plasma Sintering: Processing, Microstructure and Mechanical Properties //Materials. – 2020. – Т. 13. – №. 3. – С. 607.

7. Barsoum M. W., El-Raghy T. The MAX phases: Unique new carbide and nitride materials: Ternary ceramics turn out to be surprisingly soft and machinable, yet also heat-tolerant, strong and lightweight //American Scientist. – 2001. – Т. 89. – №. 4. – С. 334–343.
8. Low I. M. (ed.). Advances in Science and Technology of $Mn+1AX_n$ phases. – 2012.
9. Fan X., Yin X. Progress in research and development on matrix modification of continuous fiber-reinforced silicon carbide matrix composites //Advanced Composites and Hybrid Materials. – 2018. – Т. 1. – №. 4. – С. 685–695.
10. Guo S. Fiber size effects on mechanical behaviours of SiC fibres-reinforced Ti_3AlC_2 matrix composites //Journal of the European Ceramic Society. – 2017. – Т. 37. – №. 15. – С. 5099–5104.
11. Guo S. et al. SiC (SCS-6) fiber-reinforced Ti_3AlC_2 matrix composites: Interfacial characterization and mechanical behavior //Journal of the European Ceramic Society. – 2015. – Т. 35. – №. 5. – С. 1375–1384.
12. Gaydaychuk A., Zenkin S., Linnik S. Influence of Al-Si-N interlayer on residual stress of CVD diamond coatings //Surface and Coatings Technology. – 2019. – Т. 357. – С. 348–352.

УДК 669

Получение композиционных материалов на основе карбида кремния пропиткой расплавами тугоплавких соединений металлов

Сорокин О.Ю., к.т.н.; Ваганова М.Л., к.х.н.; Осин И.В.; Кузнецов Б.Ю.;
Прокофьев В.А.; Житнюк С.В., к.т.н.; Суворов П.В.

lab13@viam.ru
admin@viam.ru

*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»
(НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)*

Аннотация:

В работе проведено исследование влияние примесного состава кремния марки КР00 на дефектность образцов из реакционно-спеченного карбида кремния. Установлено, что наиболее вредным примесным элементом в техническом кремнии марки КР-00, влияющим на полноту пропитки пористых углеродкерамических образцов расплавом кремния, является Fe. При содержании Fe менее 1 масс.% удастся получить образцы из РСКК с плотностью выше $(3,00 \pm 0,05)$ г/см³. Появление дефектов в образцах при пропитке техническим кремнием с повышенным содержанием Fe обусловлено перекрытием пор образующимися на их стенках карбидами SiC и Fe₃C в газовой фазе непосредственно перед фронтом продвижения расплава кремния.

Ключевые слова:

композиционный материал, реакционно-спеченный карбид кремния

Введение

Керамические и углеродкерамические композиционные материалы, получаемые методом жидкофазного силицирования (реакционного спекания), обладают рядом преимуществ по сравнению с материалами, получаемыми, например, методом горячего прессования (ГП), искрового плазменного спекания (ИПС).

Прежде всего, это связано с тем, что данный метод позволяет изготавливать изделия более сложной конфигурации за счет придания им требуемой формы непосредственно перед формированием керамической матрицы в процессе жидкофазного силицирования. Данное преимущество обеспечивает получение изделия практически «под размер» с минимальным припуском под механическую обработку алмазным инструментом. Во-вторых, размеры изделий, полученных методом жидкофазного силицирования, ограничены только внутренними габаритами печи силицирования, что значительно превышает размеры графитовых пресс-форм, применяемых для изготовления карбидокремниевых изделий методами ГП и ИПС.

Анализ литературных данных показывает, что с применением метода жидкофазного силицирования возможно получение широкого спектра керамических и углеродкерамических материалов таких как, силицированный графит, реакционно-спеченный (связанный) карбид кремния, реакционно-спеченный (связанный) карбид бора, композиционные материалы класса C/SiC, SiC/SiC, алмазкарбидокремниевые материалы типа «Скелетон» [1–4], Керамические материалы широко применяются в качестве оснастки для литья жаропрочных сплавов, тугоплавких металлов, необходимы для изготовления футеровки высокотемпературного оборудования и др. [5–7]. В настоящее время разрабатываются карбидокремниевые материалы, получаемые по технологии 3D-печати, у которых керамическая матрица формируется, например, в процессе

химической реакции кокса связующего и углеродного наполнителя с расплавом кремния (от англ. RMI – Reactive Melt Infiltration) [8, 9].

В общем случае в процессе жидкофазного силицирования пористой углеродкерамической заготовки расплавом кремния получается практически беспористый гетерофазный материал, состоящий из $\text{SiC}(\text{B}_4\text{C})$, C и свободного Si . В зависимости от области применения регулирование фазового состава углеродкерамического материала в широком диапазоне возможно за счет изменения фракционного состава исходных порошковых компонентов и их реакционной способности по отношению к кремнию, пористости и распределения пор по эквивалентным радиусам пористой углеродкерамической заготовки, подбора технологических параметров проведения процесса силицирования, применение эвтектических расплавов.

Важно отметить, что применение эвтектических расплавов на основе Si позволяет проводить инфильтрацию пористых образцов при температуре заметно ниже температуры плавления кремния, а также максимально снизить содержание свободного кремния в керамическом материале вследствие его замены более высокотемпературными силицидами соответствующих элементов – Y , Hf , Ti , Zr , Cr и др.

Таким образом, наличие свободного кремния в составе материала после проведения процесса жидкофазного силицирования является нежелательным. В случае реакционно-спеченного карбида кремния (РСКК), например, его содержание в зависимости от размеров заготовки может составлять до 32 об.% [10].

Наличие значительного содержания свободного Si в керамических материалах, полученных методом жидкофазного силицирования, приводит к резкому снижению прочностных свойств данных материалов при температуре близкой к температуре плавления кремния, заметно снижает их эрозионную стойкость в некоторых агрессивных средах.

По всей видимости, полностью избавиться от наличия свободного кремния в силицированных керамических материалах невозможно. Однако согласно данным работы [11] содержание свободного Si в углерод-карбидокремниевом материале марки SiC30 производства компании Schunk (Германия) удалось снизить содержание Si до минимального значения равного 4 об.% за счет формирования определенной пористой структуры материала и тонкого регулирования скорости роста карбидного слоя на стенках пор материала в течение процесса жидкофазного силицирования.

Согласно данным работы [12] значительное влияние на процесс карбидообразования оказывают содержащиеся в составе кремния примеси, такие как Cr, Fe, Al и др. Отмечается, что определенные металлические примеси повышают растворимость C и SiC в кремниевом расплаве, тем самым увеличивая содержание SiC в реакционно-спеченном карбиде кремния. По мнению авторов работы применение технического кремния марок КР0 (содержание примесей не более 1,2 %), КР1 (содержание примесей не более 2 %), ферросилиция марки ФС-90 (содержание Fe до 10 %), при получении реакционно-спеченного карбида кремния с максимальным размером зерна SiC до 1250 мкм является оправданным.

С другой стороны, авторы работы [13] отмечают, что после пропитки техническим кремнием марки КР0 пористой углеродной основы с более мелким размером зерна на рентгеноскопических снимках деталей из силицированного графита марки СГП-0,5 были обнаружены «участки светлее основного фона» (УСОФ). Указанные дефекты проявляются на обработанных поверхностях деталей в виде вспучиваний, отслоений, растрескиваний и совпадают по месту расположения с «белым» пятном на рентгеновском снимке. При выходе такого участка на поверхность и соприкосновение с водой ощущается характерный запах ацетилена. Авторы связывают наличие УСОФ с образованием карбида и силицидов железа вследствие наличия железа в исходных компонентах, внесенного в кремний и

состав пористой углеродной основы на промежуточных технологических переделах.

Материалы и методы

Для изготовления пористых углеродкерамических образцов с размерами 50×50 мм были применена порошковая многокомпонентная смесь, содержащая порошки SiC (ГОСТ 26327-84), углеродный наполнитель (ГОСТ 7885-86), карбид бора (ГОСТ 5744-85) и синтетическое связующее (ГОСТ 18694-2017). Средний размер зерна порошковой многокомпонентной смеси не превышал 100 мкм.

Порошковую многокомпонентную смесь прессовали на гидравлическом прессе при температуре не ниже 150°C и усилии, обеспечивающим максимальное уплотнение образцов. Пиролиз полученных образцов проводили при температуре не ниже 800 °C. Процесс жидкофазной пропитки пористых углеродкарбидокремниевых образцов проводили в вакуумной печи методом «дождевания» с перегревом расплава не менее чем на 50 °C.

Массовую долю примесей в кремнии определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП) на спектрометре Agilent 5100.

Пробы взвешивали на прецизионных весах HR-200, погрешность которых достаточно мала, чтобы ею пренебречь. Навески проб массой 0,2 г растворяли в смеси HF:HNO₃ соотношением 10:2,5 в микроволновой системе в герметично закрытых автоклавах.

Далее полученные растворы количественно переносили в мерные колбы вместимостью 100 см³, доводили до метки бидистиллированной водой, затем разбавляли до необходимой концентрации 0,1 г/л.

Для определения массовой доли элементов использовали следующие рабочие параметры: мощность плазмы – 1,2 кВт, расход плазмообразующего

потока газа – 12 л/мин, расход газа, подаваемого на распылитель – 0,7 л/мин. Газ – аргон ВЧ 99,998 % об.

При построении градуировочных зависимостей использовали метод добавок.

Плотность образцов из реакционно-спеченного карбида кремния определяли методом гидростатического взвешивания в соответствии с ГОСТ 473.4-81 на весах Масса-К ВК-3000 с точностью измерения $\pm 0,1$ г.

Рентгенографический неразрушающий контроль образцов из реакционно-спеченного карбида кремния проводился на рентгеновском аппарате RE-320/14.

Исследование микроструктуры, а также электронно-зондовый микроанализ (ЭЗМА) образцов проводили на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss EVO MA 10, оснащённом энергодисперсионным спектрометром «X-Max», при ускоряющем напряжении 25 кВ и токе пучка 400 пА. Определение локального химического состава образца выполнено в соответствии с ГОСТ Р ИСО 22309–2015. Проведение анализа и обработку данных осуществляли с применением программного обеспечения AZtec 2.3.

Рентгенофазовый анализ выполнен с применением дифрактометра Empyrean в монохроматическом Cu K α -излучении ($\lambda = 1.5418$ Å) в диапазоне 10–80°/2 θ с шагом $\Delta 2\theta = 0,016^\circ$ и выдержкой 40 с. Расшифровка дифрактограмм проведена с применением специализированной программы HighScore и базы данных PDF-2.

Результаты и их обсуждение

Метод жидкофазной инфильтрации расплава пористых полуфабрикатов (или его частный случай – жидкофазное силицирование) позволяет получать сложнопрофильные изделия крупных габаритов при более низкой температуре. В случае пропитки пористых изделий на основе углеродных материалов или порошковых SiC композиций расплавом кремния температура проведения процесса жидкофазного силицирования,

например, составляет $T > 1414$ °С. Однако основным недостатком данного метода получения композиционных керамических материалов является значительное содержание свободного кремния в составе материала, являющегося легкоплавкой фазой и заметно снижающей жаропрочность материала при температурах порядка (1300–1400) °С вследствие проявления эффекта Ребиндера.

Как отмечалось ранее, минимизировать содержание Si в составе керамических композиционных материалов возможно за счет тонкой регулировки пористой структуры (общий объем пор, распределение пор по размерам), реакционной способности пористого полуфабриката по отношению к кремнию, применения расплавов на основе кремния (или полностью не содержащие Si).

Согласно данным таблицы 1 применение эвтектических сплавов на основе Si позволяет проводить пропитку пористых полуфабрикатов при температуре заметно ниже температуры плавления кремния и максимально уменьшить содержание свободного кремния в материале вследствие его замены более высокотемпературными силицидами соответствующих элементов – Hf, Y, Ti, Zr, Cr и др.

Таблица 1

Составы и температуры плавления эвтектических сплавов на основе Si

Расплав	Si	Si:Hf	Si:Y	Si:Ti	Si:Zr	Si:Cr
Состав, ат.%	100	91,5:8,5	82:18	86:14	88:12	82:18
Температура плавления, °С	1414	1330	1230	1370	1330	1305

В качестве модельных пористых образцов для пропитки эвтектическим расплавом Si-Hf (8,5ат.%) были подготовлены образцы состава SiC-B₄C-C.

На основании данных электронной микроскопии показано, что полученный керамический материал состава HfB₂-SiC-B₄C можно отнести к классу градиентных материалов, в котором содержание SiC плавно

увеличивается, а содержание HfB_2 постепенно уменьшается от поверхности к центру образцов.

Установлено, что высокая жаростойкость керамических образцов состава $\text{HfB}_2\text{-SiC-B}_4\text{C-Si}$ достигается при содержании B_4C равном 15 масс.% в исходной шихте, что обеспечивается за счет образования соединений HfO_2 , HfSiO_4 , B_2O_3 , SiO_2 в процессе окисления.

Во второй части работы проводили силицирование пористых углеродкерамических образцов с применением технического кремния марки КР00 Поставок 1 и 2 и предварительно очищенного кремния Поставки №3. Согласно ГОСТ 2169-69 массовая доля определяемых примесей в составе кремния марки КР00 строго регламентирована и составляет, не более, масс. %: Fe – 0,4, Al – 0,3, Ca – 0,4, при этом содержание определяемых примесей не превышает 1,0 масс.% (Таблица 2).

Проведенный элементный анализ технического кремния марки КР00 поставок 1 и 2 показал, что в обоих случаях суммарное количество определяемых примесей значительно превышает предельно допустимое содержание примесей равное 1,0 масс.% (Таблица 2). Содержание Fe и Al в обеих партиях также не соответствует заявленным в ГОСТ 2169-69 значениям по соответствующим элементам. Таким образом, данный технический кремний соответствует по примесному составу маркам КР2 в случае поставки 1 или даже КР3 в случае поставки 2.

Важно отметить, что содержание определяемых примесей, по всей видимости, может быть еще выше, так как визуальный анализ проб кускового кремния марки КР00 показал, что в его составе присутствуют шлаковые включения серо-зеленого цвета, занимающие до (10-20)% от общего объема некоторых кусков кремния. Элементный анализ данных включений показал, что основными элементами являются Ca – 40,2 масс.%, Si – 35,3 масс.%, Al – 16,2 масс.%. Содержание остальных примесей по каждому из элементов (Ba, Sr, K, Fe, Ti) не превышает 3,5 масс. %.

Таблица 2

Сравнение примесных составов технического кремния марки КР00 Поставок 1 и 2, предварительно очищенного кремния Поставки 3, технического кремния марки КР00, КР2, КР2 согласно ГОСТ 2169-69

Кремний	Содержание примесей, масс.%			Сумма определяемых примесей, масс.%
	Al	Fe	Ca	
Поставка 1	0,37	0,94	0,29	1,60
Поставка 2	1,08	1,49	0,14	2,71
Поставка 3	0,03	0,01	-	0,04
Кремний КР00 (по ГОСТ 2169-69)	Не более 0,30	Не более 0,40	Не более 0,40	Не более 1,00
Кремний КР2 (по ГОСТ 2169-69)	Не более 1,20	Не более 1,00	Не более 0,80	Не более 3,00
Кремний КР3 (по ГОСТ 2169-69)	Не более 1,50	Не более 1,50	Не более 1,50	Не более 4,00

Результаты жидкофазного силицирования пористых углерод-карбидокремниевых образцов кремнием поставок 1 и 2 показали, что в случае получения образцов из РСКК с плотностью менее $2,90 \text{ г/см}^3$ в их структуре можно выделить 3 характерные области, переходящие от внешней поверхности образца (Зона 1 серого цвета) через промежуточную область (Зона 2 серо-зеленого цвета) к его центру (Зона 3 черного цвета).

Визуальный анализ Зон 2 и 3 показал, что данные области имеют рыхлую структуру и легко царапается металлическим напильником, при этом Зона 1 является плотной и не поддается царапанию. В зависимости от номера поставки кремния толщина Зоны 2 изменяется от долей мм (Поставка 2 с суммарным содержанием примесей 2,71 масс.%) до нескольких мм (Поставка 1 с суммарным содержанием примесей 1,60 масс.%).

В общем случае применение кремния Поставки 1 позволяет получить в большинстве случаев образцы из РСКК с плотностью $(3,00 \pm 0,05) \text{ г/см}^3$ с характерным металлическим блеском и каплями кремния на их поверхности. В отдельных случаях после проведения процесса силицирования наблюдаются дефектные образцы с недопропитанной областью черного цвета – Зона 3 (Рисунок 1).

Результаты жидкофазного силицирования пористых углерод-карбидокремниевых образцов кремнием Поставки 2 показали, что образцы имеют характерный серый цвет и суммарная толщина Зоны 1 и Зоны 2 составляет не более 2-3 мм. Основной объем образца после силицирования кремнием партии 2 занимает Зона 3 черного цвета, при этом средняя плотность образцов составляет $(2,10 \pm 0,10)$ г/см³.

Результаты жидкофазного силицирования пористых углерод-карбидокремниевых образцов кремнием Поставки 3 показали, что плотность образцов стабильна и составляет $(3,02 \pm 0,05)$ г/см³.



Рис. 1 – Поверхность разрушения образца из РСКК с характерными областями: 1– Зона 1 серого цвета, 2 – Зона 2 серо-зеленого цвета, 3 – Зона 3 черного цвета

Исследование микроструктуры недопропитанных образцов из РСКК, полученных пропиткой кремнием Партий 1 и 2, показало, что на границе Зоны 1 и Зоны 2 наблюдается увеличенное содержание Fe, о чем свидетельствуют результаты электронно-зондового микроанализа в данной области, приведенные на рисунке 2. Следует отметить, что в областях с увеличенным содержанием железа также наблюдается увеличенное содержание алюминия. Наличие в исследуемой области такого примесного элемента, как кальций, подтвердить не удалось.

Исследование микроструктуры недопропитанных образцов из РСКК, полученных пропиткой кремнием Партий 1 и 2, показало, что на границе Зоны 1 и Зоны 2 наблюдается увеличенное содержание Fe, о чем

свидетельствуют результаты картирования данной области, приведенные на рисунке 2. Такие примесные элементы, входящие в состав технического кремния, как Al и Ca распределены равномерно в Зонах 1 и 2.

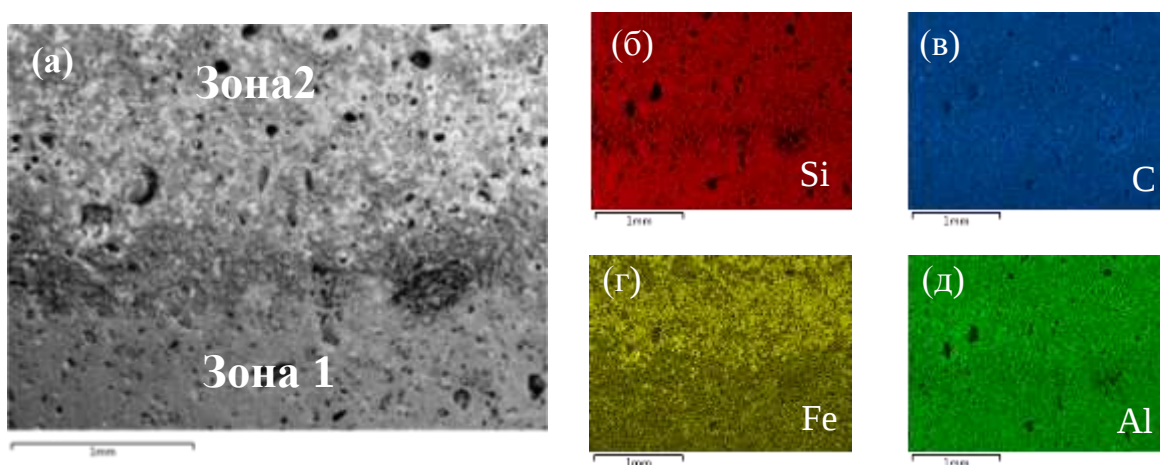


Рис. 2 – Микроструктура дефектной области образца из РСКК на границе Зоны 1 и Зоны 2: а) электронное изображение; б) карта распределения кремния; в) карта распределения углерода; г) карта распределения железа; д) карта распределения алюминия

Для идентификации образующихся фаз в Зоне 2 близ границы раздела Зоны 1 и Зоны 2 был проведен рентгенофазовый анализ. Было установлено, что данная область представлена следующими соединениями: карбидом кремния – SiC , силицидом железа – FeSi и карбидом железа – Fe_3C (Рисунок 3). Наличие каких-либо соединений Al и Ca методом РФА обнаружено не было, однако при раскалывании образцов, содержащих все 3 зоны, всегда ощущается характерный запах ацетилена. Данное обстоятельство косвенным образом указывает на вероятное образование ацетиленида CaC_2 в процессе силицирования в результате взаимодействия кальция с углеродом. При его взаимодействии с парами воды при комнатной температуре образуется ацетилен.

Практическое подтверждение испарения железа из расплава технического кремния при его электроплавке при температуре выше (1750–1850) °C было подтверждено в работе [14]. Таким образом, при пропитке углеродкарбидокремниевых образцов расплавом кремния на границе

распространения фронта протекает экзотермическая реакция карбидообразования, при этом локально температура в образце повышается выше значений (1750–1850) °С, что является достаточным для испарения примесного железа и кремния из расплава с образованием Fe_3C как наиболее стабильного карбида железа и SiC .

Рассмотрим более подробно образование дефекта в виде недопропитанной области. Одной из причин образования недопропитанной области (Зоны 3) в силицированных образцах является перекрытие пор образующимися на их стенках карбидами, в результате чего дальнейшее поступление кремния вглубь пористого углеродкерамического образца прекращается [15].

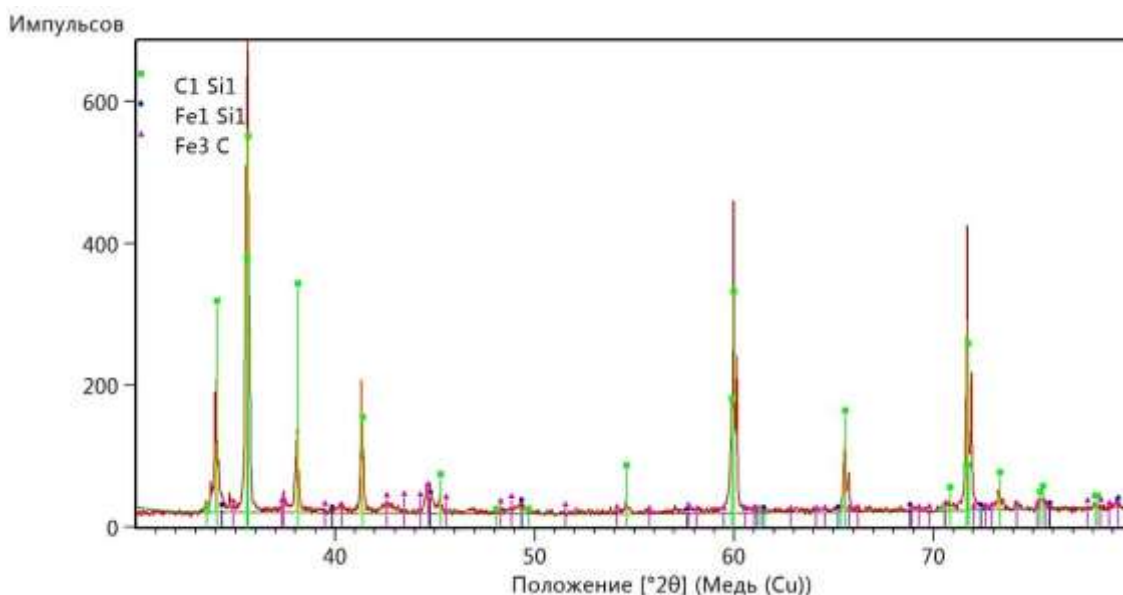


Рис. 3 – Результаты рентгенофазового анализа Зоны 2
близ границы раздела Зоны 1 и Зоны 2

В случае применения технического кремния Поставок 1 и 2 с высоким содержанием примесей, в частности Fe, процесс капиллярной пропитки углеродкерамических образцов может также прекращаться вследствие опережающего перекрытия пор образующимися карбидами Fe_3C и SiC перед фронтом продвижения расплава кремния.

Теоретически оценить степень влияния процесса перекрытия пор образующимися карбидами в результате изменения объема в силицированном материале при взаимодействии 1 моля углерода с кремнием и железом можно в соответствии с выражением:

$$\varepsilon = (V_{\text{карбид}} - V_{\text{углерод}})/V_{\text{углерод}} \times 100 \% \quad (1)$$

Если принять, что плотности Si, C, SiC, Fe₃C равны соответственно $\rho(\text{Si})=2,33 \text{ г/см}^3$, $\rho(\text{C}) = 2,25 \text{ г/см}^3$, $\rho(\text{SiC}) = 3,21 \text{ г/см}^3$, $\rho(\text{Fe}_3\text{C}) = 7,70 \text{ г/см}^3$, атомарные и молярные массы равны $A(\text{Si})=28 \text{ г/моль}$, $A(\text{C})=12 \text{ г/моль}$, $M(\text{SiC})=40 \text{ г/моль}$, $M(\text{Fe}_3\text{C})= 180 \text{ г/моль}$, то относительное изменение объема ε для реакций образования SiC и Fe₃C будут равны 134 % и 339 % соответственно. Таким образом, значение ε в случае образования Fe₃C более чем в 2,5 раза превышает соответствующее значение в случае образования SiC.

Проведенные эксперименты по силицированию пористых углеродкерамических образцов кремнием Поставок 1-3 подтвердили, что площадь дефектной недопропитанной области (Зона 3) тем меньше, чем меньше содержание примесного Fe в техническом кремнии. Стоит отметить, что технический кремний марки КР-00 вполне подходит для проведения процесса силицирования пористых углеродкерамических образцов при условии его соответствия условиям ГОСТ 2169-69.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Наиболее вредным примесным элементом в техническом кремнии марки КР-00, влияющим на полноту пропитки пористых углеродкерамических образцов расплавом кремния, является Fe.

2. Критичным содержанием Fe в техническом кремнии, предназначенном для проведения процесса силицирования пористых

углеродкерамических образцов следует считать ~1 %, при этом технический кремний марки КР-00 вполне подходит для проведения процесса силицирования пористых углеродкерамических образцов при условии его соответствия условиям ГОСТ 2169-69.

3. Появление дефектов в образцах из РСКК при пропитке техническим кремнием с повышенным содержанием Fe обусловлено перекрытием пор образующимися на их стенках карбидами SiC и Fe₃C в газовой фазе непосредственно перед фронтом продвижения расплава кремния.

Список литературы:

1. Сорокин О.Ю., Бубненко И.А., Кошелев Ю.И., Орехов Т.В.. Разработка мелкозернистого силицированного графита с улучшенными свойствами // Химия и химическая технология, 2012. Т. 55. № 6. С. 12–16.

2. Овсиенко А.И., Румянцев В.И., Беспалов И.А., Сильников Н.М. Перспективы применения реакционно-спеченного карбида бора в качестве броневой керамики // Вопросы оборонной техники. Серия 16: Технические средства противодействия терроризму, 2015. № 7-8(85-86) . С.95–101.

3. Антонова Е.С., Голубева Н.А., Келина И.Ю., Плясункова Л.А., Стахровская Т.Е., Нечепуренко А.С. Влияние фракционного состава исходных порошковых смесей и их дисперсности на физико-механические свойства реакционно-связанного карбида кремния // Новые огнеупоры, 2014. № 10. С.37–41.

4. Гордеев С.К., Ежов А.Ю., Каримбаев Т.Д., Корчагина С.Б., Мезенцев М.А. Дисперсно-упрочненные композиции алмаз-карбид кремния – новые материалы для машиностроения // Композиты и наноструктуры, 2015. Т. 7. № 10. С. 61–71.

5. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Светлов И.Л. Высокоэффективное охлаждение лопаток горячего тракта ГТД // Авиационные материалы и технологии, 2017. № 2. С. 3–14. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-3-14.

6. Каблов Е.Н., Бондаренко Ю.А., Ечин А.Б. Развитие технологии направленной кристаллизации литейных высокожаропрочных сплавов с переменным управляемым температурным градиентом // Авиационные материалы и технологии, 2017. № 5. С. 24–38. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-5-24-38.

7. Оспенникова О.Г., Подъячев В.Н., Столянков Ю.В. Тугоплавкие сплавы для новой техники // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2016. № 10 (46). URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 02.11.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-10-5-5.

8. A.J. Allen, I. Levin, S.E. Witt. Materials research and measurement needs for ceramic additive manufacturing // Journal of the American Ceramic Society, 2020. P. 6055–6069. DOI:10.1111/jace.17369.

9. Каблов Е.Н., Ечин А.Б., Бондаренко Ю.А. История развития технологии направленной кристаллизации и оборудования для литья лопаток газотурбинных двигателей // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2020. № 3 (87). URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 18.02.2021). DOI: [dx.doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-3-3-12](https://doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-3-3-12).

10. Румянцев В.И., Бойков С.Ю., Осмаков А.С., Фищев В.Н. Квалиметрия микроструктуры реакционно-спеченного карбида кремния // Огнеупоры и техническая керамика, 2007. № 12. С. 29–34.

11. Wahl G. Carbon materials –new developments for the use in high duty axial face seals// 15th International Sealing Conference. 7-8 October. 2008. University of Stuttgart. Germany. P.24.

12. Гнесин Г.Г. Карбидокремниевые материалы. М: Металлургия. 1977. 216 с.

13. Кошелев Ю.И., Костиков В.И., Татиевская Е.М., Телегин В.Д., Нагорный В.Г. Влияние примесей на качество силицированных графитов типа СГ-П // Адгезия расплавов и пайка материалов, 1991. Вып. 25. С. 90–94.
14. Архипов С.В., Катков О.М., Руш Е.А., Седых И.М., Тупицын А.А. Технология выплавки технического кремния / Под ред. О.М. Каткова // Иркутск. 1999. 244 с.
15. Sangsuwan P. Reaction-bonded silicon carbide by reactive infiltration / P. Sangsuwan , J. Orejas, J. E. Gatica, et al // Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001. Vol. 40. P. 5191–5198.

УДК 666.9.014:546

Химическое взаимодействие на границе раздела Ti-SiC в волокнистых композиционных материалах

Сидоров Д.В., к.т.н.; Шавнев А.А., к.т.н.; Серпова В.М.; Заводов А.В.;
Мелентьев А.А.

admin@viam.ru

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

Аннотация:

В докладе представлено химическое взаимодействие на границе раздела между титаном и карбидом кремния и особенности его оценки в волокнистых композиционных материалах на границе раздела волокно/матрица. Рассмотрено межфазное взаимодействие и образование реакционного слоя на границе раздела Ti-C с отечественными титановыми сплавами классов $\alpha+\beta$ и псевдо α . Установлено, что в зависимости от титанового сплава происходит образование реакционного слоя разной толщины, состоящей из двух слоев карбида титана с нанокристаллической и крупнозернистой структурой.

Ключевые слова:

химическое взаимодействие, волокнистый композиционный материал, карбид кремния, титановый сплав

При реализации новых проектов в авиационной, космической, машиностроительной отраслях промышленности широкое распространение находят металлические композиционные материалы (МКМ), упрочненные неорганическими волокнами или частицами [1-3]. МКМ на основе титановых сплавов, по сравнению с традиционно используемыми материалами, характеризуются высокой прочностью и высоким модулем упругости, термостойкостью, легкостью, повышенной сопротивляемостью распространению трещин при статических и циклических нагрузках, высоким сопротивлением ползучести, не подвержены хрупкому разрушению. Преимущества в свойствах достигаются за счет применения тугоплавких упрочняющих неорганических волокон с высокой прочностью и жесткостью, в частности наиболее распространенных карбидокремниевых волокон, которые представляют собой непрерывные монофиламентные поликристаллические волокна с углеродным покрытием.

За рубежом детали из МКМ на основе титановых сплавов и волокон карбида кремния успешно внедрены в такие части авиационных двигателей, как: шток поршня и силовой привод, распорки, валы, несущие конструкции, стационарные детали, кольца компрессора, блиски и блинги. Также реализован широкий ассортимент деталей с высокими эксплуатационными характеристиками для спортивного моторостроения и машиностроения. Разработаны сосуды высокого давления для планетарных зондов и спускаемых космических аппаратов, детали ферменных конструкций космических аппаратов.

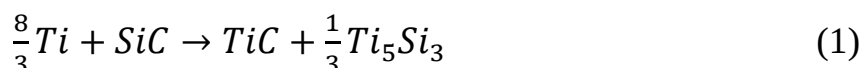
При изготовлении таких МКМ или в результате их длительной эксплуатации при повышенных температурах происходит химическое взаимодействие титановых сплавов и волокон карбида кремния, что приводит к структурным изменениям в материале. Происходящие структурные изменения, как правило, приводят к снижению механических характеристик материала (прочность при растяжении и сжатии, модуль

упругости) и соответственно понижают эксплуатационные характеристики деталей и изделий в целом.

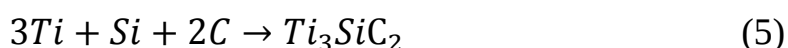
В связи с этим, исследование структурных изменений в МКМ, как при его изготовлении, так и при высоких температурах эксплуатации, является актуальной задачей.

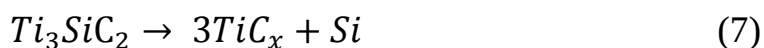
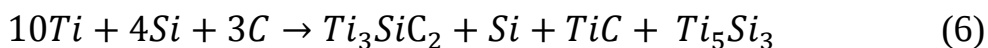
Твердофазные химические реакции непосредственно связаны с взаимодействием титановых сплавов и волокон карбида кремния в композиционных материалах и зависят от состава исходного матричного сплава, волокон карбида кремния и времени их контактирования при высокой температуре. В большинстве случаев при оценке взаимодействия в системе Ti-SiC рассматривают следующие системы: Ti-C, Ti-SiC, Ti-Si, Ti-Si-C [4, 5]. При этом могут образовываться химические соединения различного состава и строения: Ti_5Si_3 , Ti_5Si_4 , $TiSi$, $TiSi_2$, $Ti_5Si_3C_2$, TiC , TiC_2 , Ti_2C , Ti_3C_2 , Ti_6C_5 .

Основная твердофазная реакция в системе Ti-SiC для титановой матрицы и карбида кремния для волокон без внешнего межфазного покрытия протекает по схеме:



По данной химической реакции считается возможным образование других силицидов, таких как $TiSi_2$, $TiSi$, Ti_5Si_4 , Ti_5Si_3 , Ti_3Si . Низкую вероятность обнаружения Ti_3Si_2 связывают с очень коротким временем ее существования. Вероятнее всего, что сначала образуется троичная система Ti_3SiC_2 , которая затем преобразуется в две бинарные фазы: TiC и Ti_5Si_3 . Также возможно протекание и других твердофазных реакций в системе Ti-SiC:

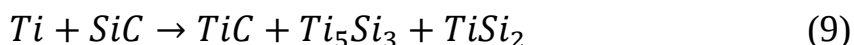




Для волокон SiC с внешним межфазным покрытием из углерода реакция с титаном матричного сплава протекает по схеме:



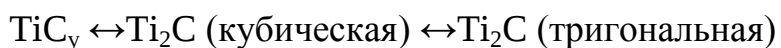
В данном случае очевидно, что C-слой на волокне реагирует с образованием TiC до трех пор, пока полностью не израсходуется в ходе реакции. После чего Ti диффундирует через реакционный слой TiC и реагирует с SiC по аналогии с волокном без покрытия. Со стороны волокна результатом взаимодействия является – слой Ti_5Si_3 на SiC подслое, а со стороны матрицы – слой TiC кристаллов, образованных в начальный момент времени. Для углеродного покрытия на SiC волокне с определенным количеством Si (или SiC) химическое взаимодействие носит смешанный характер, приводящее к образованию Ti_5Si_3 около волокна и обогащенного слоя TiC около матрицы. Также возможно образование микропустот в композиционном материале из-за объемного сжатия в результате химической реакции:



Авторы [6] исследовали взаимодействие на границе раздела волокно/матрица в МКМ на основе титанового сплава Ti-6-4 состава (Ti-6Al-4V) класса $\alpha+\beta$ и волокна карбида кремния марки 1140+ с внешним углеродным покрытием. Показано, что уже при изготовлении горячим прессованием происходит взаимодействие на границе раздела Ti-C и образование межфазного слоя, толщина которого составляет около 440 нм при температуре 850 °C и 610 нм при 950 °C. Термообработка в течение 360 кс приводит к увеличению толщины межфазного слоя до 1.87 мкм при 850 °C и до 3.27 мкм при 950 °C. Детальное изучение межфазного слоя позволило обнаружить тонкую структуру с размером частиц около 10 нм на углеродном

слое со стороны волокна, а также грубую структуру с размером частиц в интервале от 100 до 300 нм. По результатам исследований сделан вывод, что данные частицы соответствуют структуре TiC с гранецентрированной кубической решеткой, несмотря на рассчитанные ими параметры пространственной решетки ($a=4.353\text{\AA}$ для тонкой структуры и $4.205\text{\AA}$ для грубой), отличающиеся от стехиометрического TiC ($a=4.33\text{\AA}$).

Авторы [7] изучали фазовые превращения и электросопротивление для карбида титана. Сделан вывод о том, что кубическая упорядоченная фаза Ti_2C с пространственной группой $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ имеет область гомогенности для TiC_y в пределах $0.49 < y < 0.55$, тригональная упорядоченная фаза Ti_2C с пространственной группой $\text{R}\bar{3}\text{m}$ в пределах $0.55 < y < 0.59$, ромбическая упорядоченная фаза Ti_3C_2 с пространственной группой $\text{C}222_1$ в пределах $0.63 < y < 0.67$. Для диапазона $0.59 < y < 0.63$ характерна двухфазная система $\text{Ti}_2\text{C} + \text{Ti}_3\text{C}_2$. Образование упорядоченной фазы Ti_6C_5 экспериментальным путём обнаружить не удалось, однако авторы [7] предполагают ее существование в области $0.79 < y < 0.91$. Предложена последовательность фазовых превращений при температуре около $700\text{ }^\circ\text{C}$:



Упорядоченную фазу Ti_2C с кубической или тригональной симметрией можно обнаружить в широком интервале нестехиометрического карбида титана (от $\text{TiC}_{0.40}$ до $\text{TiC}_{0.63}$), а для области (от $\text{TiC}_{0.49}$ до $\text{TiC}_{0.59}$) характерно существование однофазной упорядоченной фазы.

Несмотря на кажущуюся простоту системы Ti-C, представленные литературные данные свидетельствуют о многообразии химических и физических процессов, происходящих на границе раздела фаз при изготовлении и эксплуатации материалов с рассматриваемой системой. В связи с отсутствием детальных исследований межфазного взаимодействия с отечественными титановыми сплавами для системы Ti-C представляет

практический интерес изучения структурных изменений в условиях, приближенных к изготовлению и эксплуатации МКМ.

С этой целью были изготовлены образцы из отечественных титановых сплавов классов $\alpha+\beta$, псевдо α и графита методом порошковой металлургии и термодиффузионного объединения. В качестве титановых сплавов $\alpha+\beta$ класса использовали сплав ВТ6, ВТ8. Представителем псевдо α класса был выбран сплав ВТ20. Сплавы ВТ6 и ВТ8 по своим характеристикам близки зарубежному сплаву Ti-6-4, который широко применяется в технологии изготовления волокнистых МКМ благодаря высокой температуре эксплуатации и высокой прочности при растяжении. Сплав ВТ20 по своим характеристикам близок к зарубежным сплавам марок Ti-1100 состава (Ti-6Al-2.7Sn-4Zr-0.4Mo-0.45Si) и IMI 834 состава (Ti-5.8Al-4Sn-3.5Zr-0.7Nb-0.5Mo-0.35Si). Такие сплавы за рубежом применяются в волокнистых МКМ при более высоких температурах эксплуатации и характеризуются более высокой стабильностью к химическому межфазному взаимодействию по сравнению со сплавом Ti-6-4. Условия изготовления исследуемых образцов выбраны исходя из технологических особенностей выбранных сплавов. Последующая дополнительная термообработка имитирует предполагаемые высокотемпературные условия эксплуатации МКМ на основе титановых сплавов марок ВТ6, ВТ8, ВТ20.

В результате проведенных исследований установлено, что уже на стадии изготовления образцов в системе Ti-C имеет место межфазное взаимодействие на границе раздела с образованием реакционного слоя. Исследование реакционного слоя позволило выявить две характерные области во всех образцах: расположенная ближе к углероду область мелких кристаллов с размером 10–50 нм, ближе к титановому сплаву – область крупных зерен с размером 100–500 нм. Средняя толщина реакционного слоя варьируется в зависимости от титанового сплава и составляет для сплава ВТ6 ~0.89 мкм, для ВТ8 ~0.97 мкм, для ВТ20 ~ 0.51 мкм. При дополнительной

термообработке исследуемых образцов наблюдается увеличение толщины реакционного слоя за счёт роста крупных зёрен карбидов титана. При термообработке образцов системы Ti-C со сплавом BT8 в течение 3 и 6 часов при температуре 900 °C средняя толщина реакционного слоя составляет 1.5 мкм и 1.9 мкм соответственно. Для образцов со сплавом BT20 при тех же условиях термообработки средняя толщина реакционного слоя составляет 1.2 мкм и 1.7 мкм соответственно. Термообработка при температуре 500 °C образцов со сплавом BT6 в течение 50 часов привела к незначительному увеличению реакционного слоя, средняя толщина которого составила 1.0 мкм. Полученные данные по толщине реакционного слоя позволяют сделать вывод о более высокой химической стойкости титанового сплава класса псевдо α по сравнению со сплавами $\alpha+\beta$ класса, что коррелирует с результатами по взаимодействию схожих зарубежных сплавов в МКМ. Для всех исследованных образцов системы Ti-C с титановыми сплавами классов $\alpha+\beta$ и псевдо α характерно образование схожих по строению реакционных слоев, состоящих из четко выраженных областей мелких кристаллов и крупных зерен [8].

Область мелких кристаллов представляет собой плотно прилегающие друг к другу наноразмерные кристаллы, при этом мелкие кристаллы размером от 10 нм прилегают к области углерода, а более крупные кристаллы размером до 50 нм расположены ближе к титановому сплаву. Анализ дифракционной картины позволяет точно идентифицировать кристаллическую решетку наноразмерных кристаллов – гексагональную гранецентрированную с периодом $a=4.33\text{\AA}$. Данные параметры характерны для структуры TiC.

Область крупных зерен составляет основную толщину реакционного слоя и представляет собой плотно прилегающие друг к другу кристаллы, с размерами от 100 до 500 нм. При термообработке наблюдается рост отдельных зерен за счет поглощения соседних. Анализ электронограмм на

различных осях зон позволил выявить гексагональный тип кристаллической решётки с параметрами: $a = 6.12 \text{ \AA}$, $c = 14.9 \text{ \AA}$, $\gamma = 120^\circ$. Методом электронной микроскопии с ЭДС проведен элементный анализ и определено содержание углерода в крупных зёрнах, которое составляет около 40 ат. %. Полученные данные по типу кристаллической решетки, ее параметрам, содержанию элементов позволяют сделать вывод о структуре Ti_8C_5 .

Таким образом, в отличие от ранее проведённых исследований химического взаимодействия и структурных превращений в аналогичных системах Ti-C установлено, что реакционный слой с более грубой кристаллической структурой представляет собой Ti_8C_5 .

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 12 Металломатричные и полиматричные композиционные материалы («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [2].

Список литературы

- 1) Сидоров Д.В., Серпова В.М., Шавнев А.А. Взаимодействие титановых сплавов и волокон карбида кремния в металлических композиционных материалах системы Ti-SiCf // Химическая технология. 2018. Т. 19. № 8. С. 339–344.
- 2) Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1. С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
- 3) Сидоров Д.В., Серпова В.М., Шавнев А.А. Способы изготовления и области применения высокопрочных волокнистых композиционных материалов, армированных керновым волокном карбида кремния // Все материалы. 2018. № 3. С. 15–23.

- 4) Bandyopadhyay D. The Ti-Si-C system // Journal of phase equilibria and diffusion. 2004. V. 25. P. 415–420.
- 5) Гусев А.И. Фазовые равновесия, фазы и соединения в системе Ti-C // Успехи химии, 2002. № 71 (6). С. 507–532.
- 6) Baik K., Grant P. Chemical interaction between Sigma 1140+ SiC fibre and Ti-6Al-4V // Scripta mater., 2001. Vol. 44. P. 607–612.
- 7) Липатников В.Н., Коттар А., Зуева Л.В., Гусев А.И. Фазовые превращения беспорядок-порядок и электросопротивление нестехиометрического карбида титана // Физика твердого тела, 1998. Т. 40 № 7. С. 1332–1340.
- 8) Сидоров Д.В., Серпова В.М., Заводов А.В., Шавнев А.А. Исследование межфазного взаимодействия на границе раздела в системе Ti-C с отечественными титановыми сплавами классов $\alpha+\beta$ и псевдо- α // Физика и химия обработки материалов. 2020. № 5. С. 75–81.

УДК 677.014

Микроигольчатый диоксид циркония – технология производства

Дьяченко А.Н., д.т.н.; Бархатова М.Д.

dyachenko@mirea.ru

МИРЭА – Российский технологический университет

Аннотация:

Представлены результаты исследований технологических особенностей производства микроигольчатого диоксида циркония. В качестве исходного сырья используется оксихлорид циркония. Разработанная технологическая последовательность позволяет организовать производство микроигольчатого диоксида циркония, с длиной единичного кристалла до 100 мкм и сечением около 1 мкм. Полученный материал может использоваться, как армирующая добавка при производстве металлокомпозитных материалов.

Ключевые слова:

диоксид циркония, микроволкнистый керамический наполнитель, армирующая керамическая добавка, оксихлорид циркония

Микроволокнистые и игольчатые кристаллы диоксида циркония находят применение в качестве армирующих добавок в сплавы [1]. Мировое производство синтетического диоксида циркония оценивается специалистами USGS до 50–60 тыс. тонн в год при имеющихся мощностях примерно 70 тыс. тонн. К компаниям–производителям ZrO_2 относят: Wah Chang (США), Magnesium Electron (США, Великобритания), Saint Gobain Group (Франция), Fukushima Steel (Япония), DKKK (Япония), Fused Materials Pty (Австралия) и др. [2]. В России промышленным производителем оксида циркония является ООО «ТСП» в Свердловской области [3].

Разработкой игольчатых керамических материалов исключительно на основе волокон оксида алюминия занимаются производители, специализирующиеся в автомобилестроении и авиационной технике такие, как Imperial Chemical Industries, (Великобритания), Boeing (США), Aerospatiale Societe Nationale Industrielle (Франция), Mitsubishi Corporation (Япония) и др. [4]. Исследования новых направлений в производстве микроволокнистой керамики и армирующих микроигольчатых наполнителей в РФ проводятся в ФГУП «ВИАМ» [5–7]. Производство диоксида циркония игольчатой структуры в РФ отсутствует.

Сегодня для получения синтетического диоксида циркония используется технология осаждения гидроксида циркония аммиаком из хлоридных растворов с последующей сушкой и прокаливанием осадка. Недостатками этого метода является многостадийность процесса и потеря хлора в виде NH_4Cl , а полученный диоксид циркония обладает аморфной микроструктурой.

Целью настоящих исследований является разработка способа получения микроигольчатого игольчатого диоксида циркония с размерами кристаллов от 0,1 до 1 мм.

Задачами настоящих исследований являются: экспериментальное определение параметров процесса высаливания микроигольчатого

оксихлорида циркония из раствора; исследование процесса термического разложения оксихлорида циркония до диоксида циркония с сохранением микроволокнистой структуры; определение технологических параметров процесса с целью производственного масштабирования.

При медленной кристаллизации пересыщенного раствора оксихлорида циркония он выпадает в виде тонких длинных игл, которые легко отделяются от маточного раствора фильтрацией.

Предлагаемый в данной работе метод – формирование материала-предшественника (микроигольчатого оксихлорида циркония) методом высаливания соляной кислотой. В воде при 20 °С растворимость оксихлорида циркония составляет около 940 г/л, далее с ростом концентрации соляной кислоты растворимость резко падает, происходит высаливание – осаждение кристаллов $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. Полная кристаллизация происходит за несколько микросекунд - практически мгновенно. Скорость роста кристалла достигает нескольких миллиметров в секунду. При таких скоростях рост кристалла происходит на активных центрах, т. е. только в длину. За короткий промежуток времени не успевают образоваться дефекты, приводящие к утолщению кристаллов. Мгновенно создаётся большое количество центров кристаллизации по всему объёму раствора, что обеспечивает образование микроволокон длиной менее 100 мкм и диаметром порядка 1 мкм. При использовании концентрированной соляной кислоты в местах контакта её с раствором образуются агрегаты трудно-фильтруемых кристаллов, для предотвращения этого процесса кислота разбавляется и добавляется в интенсивно перемешиваемый раствор.

Полученные микроволокна восьмиводного оксихлорида циркония далее необходимо превратить в диоксид циркония с сохранением монокристаллической структуры.

После нагревания дегидратации при определённых условиях кристаллы оксихлорида сохраняют форму иголок, которая не изменялась и после прокаливании оксихлорида до диоксида.

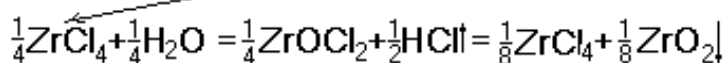
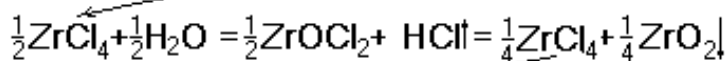
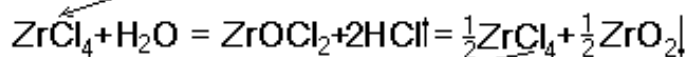
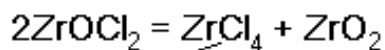
Экспериментальные исследования показали, что на качество получаемого диоксида циркония имеет влияние размер частицы. Чем меньше диаметр волокна, тем лучше сохраняется кристаллическая структура продукта после прокаливания. Это можно объяснить, рассмотрев механизм процесса. При дегидратации восьмиводного оксихлорида циркония идут два процесса: испарение влаги и растворение верхних слоев оксихлорида в освобождающихся из нижних слоев парах воды.

Чтобы предупредить второй – нежелательный процесс, необходимо создать минимальный размер кристаллов и минимальную толщину насыпного слоя. Эксперимент проводится с насыпным слоем толщиной 1–2 мм что позволяет избежать растворения верхних кристаллов в выделяющихся парах. При диаметре кристалла меньше 5 мкм его кристаллическая структура полностью сохраняется. При диаметре частицы более 50 мкм кристалл «оплавляется» и разрушается.

Поскольку температура первой термообработки (дегидратации) составляет 100–120 °С, этот процесс в тонком слое можно осуществить на конвейерной печи. Следующий этап после дегидратации – превращение безводного оксихлорида циркония в диоксид циркония. Известно, что при нагревании на воздухе оксихлорид циркония разлагается на тетрахлорид и диоксид циркония по реакции: $2\text{ZrOCl}_2 = \text{ZrCl}_4 + \text{ZrO}_2$. При медленном нагревании образуется тетрахлорид и диоксид циркония. Тетрахлорид циркония гидролизуется остатками кристаллизационной воды и снова переходит в оксихлорид. Процесс имеет циклический характер и может повторяться при каждом акте нагревания и охлаждения.

Истинный механизм разрушения молекулы восьмиводного оксихлорида циркония имеет сложный, многоступенчатый характер. Вначале идет разложение на оксид и тетрахлорид, что согласуется с ранее изложенными в литературе работами, затем образованный тетрахлорид реагирует с влагой, выделяющейся при дегидратации, и вновь превращается

в оксихлорид. Возникает представленная на схеме последовательная реакция, приводящая к полному превращению оксихлорида в оксид и выделению хлористого водорода:



Экспериментально были определены оптимальные условия высаливания оксихлорида циркония, которые достигаются при следующих соотношениях исходных веществ: 5 мл раствора оксихлорида циркония (концентрация: 50 г оксихлорида/100 мл воды) и 7 мл концентрированной (38 %) соляной кислоты. При таких пропорциях достигается максимальная степень высаливания оксихлорида циркония и минимальный расход соляной кислоты (рис. 1).

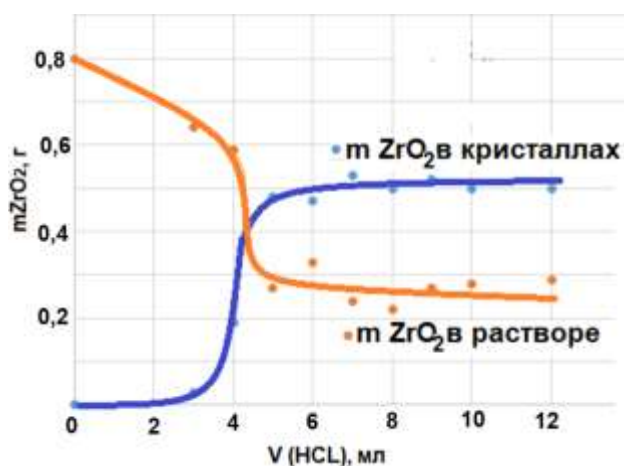


Рис. 1 – Зависимость массы диоксида циркония от количества добавленной соляной кислоты из 5 мл раствора оксихлорида циркония с концентрацией: 50 г оксихлорида/100 мл воды

Важно было изучить влияние концентрации исходного раствора оксихлорида циркония на процесс высаливания. Эксперимент проводился с

тремя растворами оксихлорида циркония с концентрацией $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ - 800, 1000, 1300 и 1700 г/л_{воды}. Из бюретки в интенсивно перемешиваемый раствор оксихлорида циркония добавлялся по каплям раствор соляной кислоты известной концентрации.

В случае добавления концентрированной (36 %HCl) соляной кислоты в насыщенный раствор происходило локальное высаливание кристаллов субмикронных размеров, которые в дальнейшем не поддаются фильтрации и сушке. В процессе сушки таких кристаллов неизбежно их оплавление и потеря монокристаллической структуры.

По мере снижения концентрации кислоты в пределах от 36%HCl до 25 %HCl скорость высаливания замедлялась, кислота успевала равномерно распределиться по раствору, что вызывало равномерное высаливание кристаллов $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ по всему объёму.

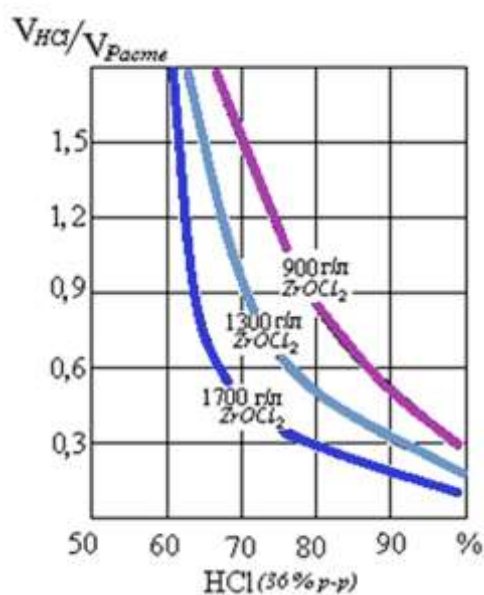


Рис. 2 – Зависимости отношения объемов кислоты и раствора для возникновения кристаллизации от концентрации кислоты, для различных концентраций раствора оксихлорида циркония

Использование соляной кислоты концентрацией менее 25 %HCl вообще не вызывает высаливания и кристаллизации оксихлорида циркония. При температуре 20–25 °С для высаливания оксихлорида циркония удобно

использовать перенасыщенные растворы концентрацией 1000–1500 г/л. Для уменьшения коррозии аппаратуры лучше использовать разбавленную соляную кислоту концентрацией ~80 %. Количество добавляемой кислоты рассчитывается по графику на рис. 2. Осадок микроволокнистых кристаллов оксихлорида циркония отфильтровывается на вакуумном фильтре. Во время фильтрации в систему вводится ацетон для обезвоживания кристаллов.

Следующим этапом изучения процесса являлось прокаливание отфильтрованных микроволокнистых кристаллов оксихлорида циркония и перевод их в форму диоксида с сохранением микроволокнистой структуры. Термогравиметрическим анализом было обнаружено, что уже при 70 °С оксихлорид циркония теряет гигроскопическую влагу, с последующей потерей кристаллизационной воды при температуре 210 °С. Выше этой температуры начинается разложение оксихлорида с образованием диоксида циркония. При 455 °С наблюдается экзотермический пик реакции замещения хлора кислородом с образованием диоксида циркония. Для полного удаления влаги и ионов хлора прокаливание продолжали до 800 °С.

В результате была получена лабораторная партия микроигльчатого диоксида циркония. Длина единичного кристалла составила около 100 мкм, сечение около 1 мкм (рис. 3).

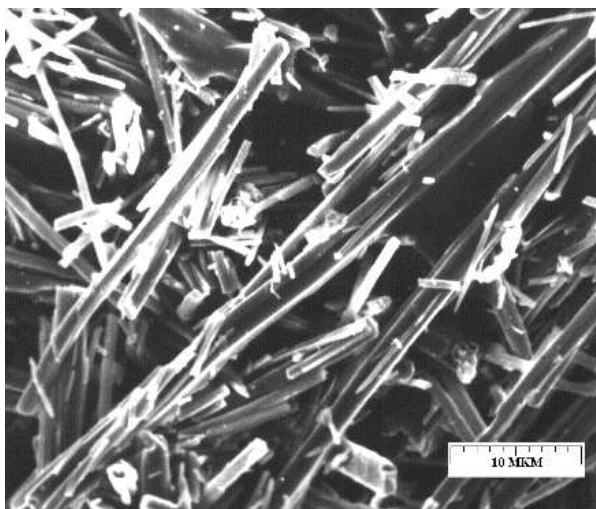


Рис. 3 – Микрофотография микроволкнистого диоксида циркония

Для организации производства микроигольчатого диоксида циркония была составлена технологическая карта процесса с материальным балансом и замкнутым водооборотом (рис. 4). Рассчитано, что на производство 100 т микроигольчатого диоксида циркония потребуется 261 т $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, замкнутый водооборот составляет 934 т, оборот соляной кислоты 695 т. Вода и соляная кислота используются исключительно, как высаливающий реагент и расходоваться не будут.

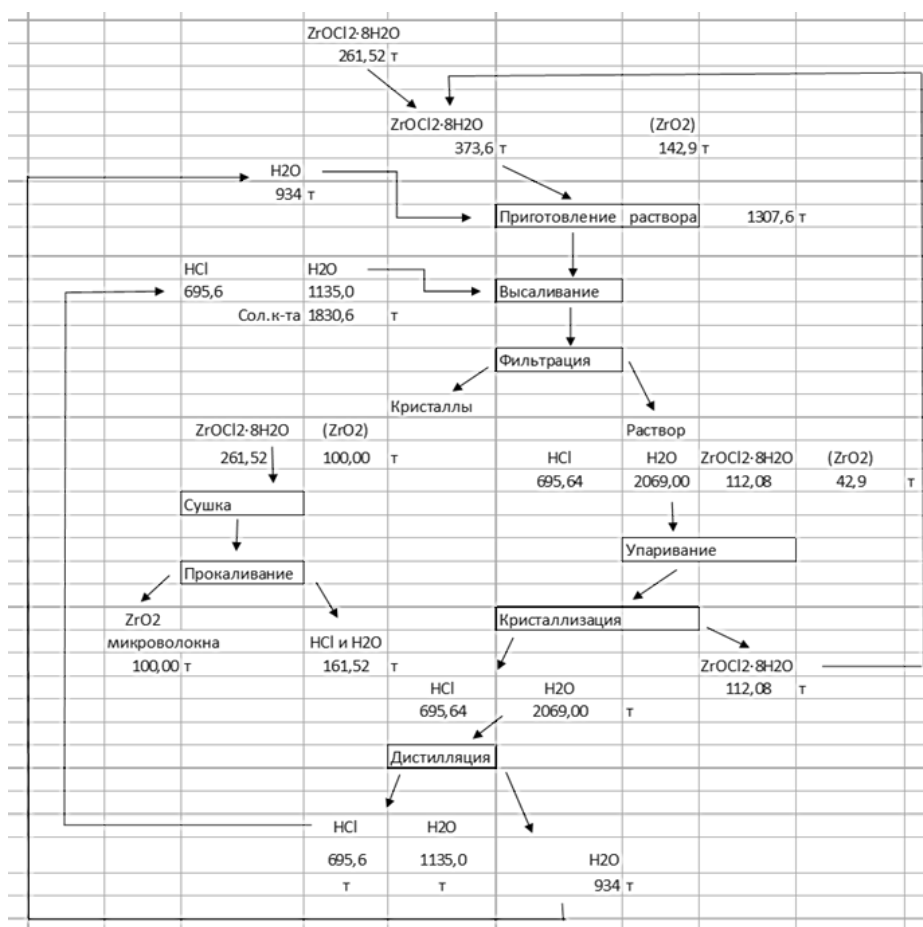


Рис. 4 – Технологическая карта процесса высаливания и термического разложения оксихлорида циркония (производительность 100 т продукта в год)

При масштабировании способа для промышленного внедрения, основными аппаратами будут являться кристаллизатор-высаливатель, конвейерная печь дегидратации (100–120 °С), шахтная печь разложения оксихлорида циркония (600–800 °С).

Способ отличается хорошей воспроизводимостью результатов, простотой аппаратного оформления и возможностью масштабирования в промышленных условиях. Организация производства микроигльчатого диоксида циркония позволит решить проблемы импортозамещения при производстве отечественной высокопрочной керамики. Полученный материал может использоваться, как микро-армирующая добавка при производстве металлокомпозитных материалов.

Выводы

1. Получена лабораторная партия игльчатых кристаллов диоксида циркония. Методом оптической микроскопии были определены размеры волокон: длина кристалла около 100 мкм, сечение 1–5 мкм.

2. Экспериментально определённые оптимальные условия процесса высаливания оксихлорида циркония достигаются при следующих соотношениях исходных веществ: раствор оксихлорида циркония (концентрация: 50 г оксихлорида на 100 мл воды) к концентрированной (38 %) соляной кислоте – 5:7. Кристаллы должны сушиться и прокаливаться в тонком слое: не более 1 мм, для сохранения волокнистой структуры. Сушка кристаллов осуществляется при температуре 100 °С, а прокаливание при 600 °С

3. В соответствие с рассчитанным материальным балансом на производство 100 т микроигльчатого диоксида циркония расходуется 261 тонна $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, замкнутый водооборот составляет 934 тонны, оборот соляной кислоты 695 тонн.

Список литературы

1. Рынок циркония 2020. MetalResearch [Электронный ресурс]: https://www.metalresearch.ru/zirconium_market.html

2. Обзор рынка диоксида циркония в СНГ и прогноз его развития в условиях финансового кризиса [Электронный ресурс]: ИнфоМайн, 2013. URL: <http://www.infomine.ru/research/45/198>
3. Производство диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия сфероидального и агломерированного – Екатеринбург, 2021. – URL: <https://metaprom.ru/companies/id579853-tsp-ooo>
4. Балинова Ю.А., Варрик Н.М., Истомин А.В., Люлюкина Г.Ю. Получение волокон оксида циркония методом электроформирования // Стекло и керамика. 2020. № 8. С. 30-35.
5. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Серпова В.М., Шавнев А.А., Кочетов В.Н., Няфкин А.Н. Волокнистый композиционный материал // Патент на изобретение RU 2613830 С1, 21.03.2017. Заявка № 2015142623 от 07.10.2015.
6. Гращенков Д.В., Балинова Ю.А., Тинякова Е.В. Керамические волокна оксида алюминия и материалы на их основе // Стекло и керамика. 2012. № 4. С. 32–35.
7. Балинова Ю.А., Варрик Н.М., Истомин А.В., Люлюкина Г.Ю. Волокна диоксида циркония и методы их получения // Химические волокна. 2018. № 1. С. 12–20.

УДК (546.742+547-32):546.05

Синтез и исследование железосодержащих нанокompозитов с использованием в качестве предшественников насыщенных монокарбоксилатов

Сапрыкин Р.В.¹; Глаголева Е.В.¹; Семенов С.А.¹; Джардималиева Г.И.²;
Иванова А.И.¹; Голованов А.Б.¹

romaj47j@gmail.com

srg.semenov@gmail.com

¹МИРЭА - Российский технологический университет, Москва, Россия

²Институт проблем химической физики РАН, Московская обл.,
Черноголовка, Россия

Аннотация:

Синтезированы соли железа (III) с насыщенными монокарбоновыми кислотами: муравьиной, уксусной, масляной, валериановой, капроновой, энантовой и каприловой. Полученные соединения охарактеризованы методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии. В результате контролируемого термолиза синтезированных карбоксилатов получены нанокompозиты содержащие железо, которые были исследованы методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и рентгенофазового анализа. Изучены магнитные свойства полученных нанокompозитов.

Ключевые слова:

железо, карбоксилаты, синтез, термолиз, нанокompозиты

Введение

Уникальность химических и физических свойств материалов, включающих в свой состав наноразмерные частицы, обуславливает их применение в различных областях биологии, физике и химии [1]. Примерами их использования являются: применение в биомедицине, создание измерительных приборов, хранение и преобразование энергии, формирование изображений, люминесценция, создание высокочастотных магнитных носителей информации на их основе, разработка энергоёмких химических горючих для реактивных двигателей и многое другое [2, 3].

На основе макромолекулярных карбоксилатов металлов возможно получение перспективных и практичных нанокомпозитных материалов. Это послужило причиной большого интереса исследователей к этому классу соединений [4]. На их основе можно получать принципиально новые типы материалов, которые обладают различными свойствами: оптическими, сенсорными, электрическими, магнитными и др. Такие материалы могут являться катализаторами реакций основного органического синтеза, а также реагентами для улучшения ряда свойств полимеров [5]. Значительный интерес к наночастицам d-элементов обусловлен особенностями их магнитных свойств, а также возможностью создания магнитных носителей с высокой плотностью записи информации на их основе. Данные по синтезу и термическому разложению насыщенных карбоксилатов железа весьма ограничены.

Целью настоящей работы был синтез карбоксилатов железа муравьиной CHOOH , уксусной $\text{CH}_3\text{-COOH}$, масляной $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-COOH}$, валериановой $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-COOH}$, капроновой $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-COOH}$, энантовой $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-COOH}$, каприловой $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-COOH}$ кислот, исследование их термических свойств, получение в результате контролируемого термоллиза железосодержащих нанокомпозитов и исследование их характеристик.

Экспериментальная часть

В работе использовали сульфат железа $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (ч), гидроксид натрия NaOH (чда), а также муравьиную (99 %, Sigma-Aldrich), уксусную (99 %, Sigma-Aldrich), масляную (99 %, Sigma-Aldrich), валериановую (99 %, Sigma-Aldrich), капроновую (98 %, Sigma-Aldrich), энантовую (99 %, Sigma-Aldrich) и каприловую (98 %, Sigma-Aldrich) кислоты.

Формиат и ацетат железа получали, смешивая соответствующую кислоту и гидроксид железа, получаемый в результате реакции сульфата железа и гидроксида натрия.

В связи с тем, что масляная, валериановая, капроновая, энантовая и каприловая кислоты плохо растворимы в воде, синтез проводили с использованием их натриевых солей [6].

Синтез проводился при комнатной температуре. Полученный продукт упаривали на плитке и сушили в вакуумном шкафу.

Содержание углерода и водорода в полученных карбоксилатах и продуктах их термолиза определяли в лаборатории органического анализа ЦКП РТУ МИРЭА при поддержке Минобрнауки России на автоматическом элементном CHNS-анализаторе, фирма Thermo Finnigan (Италия).

ИК-спектры образцов в виде таблеток с KBr регистрировали в области $4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$ на ИК-Фурье-спектрометре Equinox 55 фирмы Bruker (Германия) в ЦКП РТУ МИРЭА при поддержке Минобрнауки России.

Содержание железа в полученных карбоксилатах определяли прямым титрованием Трилоном Б с сульфосалициловой кислотой [7].

Термоаналитические исследования карбоксилатов железа проводили на дифференциальном сканирующем калориметре SDT Q600 V20.9 Build 20 со скоростью нагрева 10 град/мин при одновременной записи кривых нагревания (ДТА и T) и убыли массы (TG) в кварцевых тиглях в аргоне в интервале температур от 20 до 500 °С.

Синтез нанокомпозитов железа проводили в изотермических условиях при температуре 320 ± 1 °С с использованием электротигля ЭТ-МГК 0.7×1.5/12 с цифровым регулятором температуры “Дельта” серии ДТА в течение 9 ч в атмосфере азота. До начала процесса термолиза в течение двух часов подавали азот, чтобы удалить присутствующие летучие продукты и инертизации всего объема реакционного сосуда.

Композиты, полученные при термолизе, исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе JSM-6700F (JEOL, Япония) с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии INCA (Oxford, UK). Рентгенофазовый анализ выполняли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4.0 с использованием монохроматизированного $\text{CoK}\alpha$ -излучения. Для интерпретации дифракционного спектра использовали программу количественного фазового анализа PHAN% [8].

Магнитные свойства нанокомпозитов измеряли при комнатной температуре посредством вибрационного магнитометра (VSM) M4500 EG & G PARC, калиброванного с использованием стандартного железного образца массой 90 мг. В ходе измерений магнитное поле варьировали от 0 до 800 кА/м. Масса исследуемого образца составляла ~50 мг.

Результаты и обсуждение

Для подтверждения получения карбоксилатов железа использовали данные элементного анализа и ИК-спектроскопии. Данные ИК-спектроскопии (табл. 1) позволяют сделать качественный вывод о наличии карбоксилат-ионов в полученных соединениях и указывают на присутствие координационной воды.

Таблица 1

Характеристические частоты (ν , см^{-1})
в ИК-спектрах насыщенных карбоксилатов железа

Соединение	ν_{OH} (H_2O)	ν (COOH)	ν_s (COO)	ν_{as} (COO)
Муравьиная кислота	-	1710	-	-
Формиат железа	3496	-	1383	1598
Уксусная кислота	-	1720	-	-
Ацетат железа	3464	-	1444	1594
Масляная кислота	-	1690	-	-
Бутират железа	3386	-	1332	1536
Валериановая кислота	-	1706	-	-
Валерат железа	3360	-	1319	1524
Капроновая кислота	-	1730	-	-
Капроат железа	-	-	1440	1523
Энантовая кислота	-	1740	-	-
Энантат железа	3577	-	1444	1517
Каприловая кислота	-	1708	-	-
Каприлат железа	3437	-	1446	1580

Данные элементного анализа подтверждают наличие координационной воды во всех образцах кроме капроата железа (табл. 2). Установлено что эти соединения имеют в своем составе воду, о чем свидетельствуют широкие полосы поглощения в ИК-спектре ($\nu_{\text{OH}}(\text{H}_2\text{O}) = 3360\text{--}3577 \text{ см}^{-1}$).

Таблица 2

Результаты элементного анализа полученных карбоксилатов

Соль железа	По расчету			По анализу		
	Fe, %	C, %	H, %	Fe, %	C, %	H, %
Формиат железа $\text{Fe}(\text{HCOO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	26,4	15,72	2,42	32,24	16,18	2,32
Ацетат железа $\text{Fe}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	21,1	22,78	5,22	29,27	20,32	3,56
Бутират железа $\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	28,71	24,61	5,64	31,14	27,64	5,28
Валерат железа $\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2(\text{OH})_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	28,10	23,79	4,45	31,52	29,76	5,52
Капроат железа $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2(\text{OH})$	18,48	47,52	7,59	18,97	49,72	8,01
Энантат железа $\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	12,06	54,31	9,4	13,17	54,07	8,62
Каприлат железа $\text{Fe}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	11,13	57,26	9,34	12,10	56,63	10,4

Исследованы процессы термического разложения полученных карбоксилатов железа при постоянной температуре (593 K) в течение 9 часов в атмосфере азота.

Термолиз исследованных соединений сопровождается газовыделением и потерей массы образцов, что обусловлено протеканием эндотермических реакций с потерей молекул воды во время нагревания (табл. 3).

Таблица 3

Данные ДСК карбоксилатов железа (эндотермическая природа трансформации)

Соединение	t, °C	Потеря массы, %	
		вычислено	найдено
Формиат железа $\text{Fe}(\text{HCOO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{HCOO})_3$	162,97	8,61	9,05
Ацетат железа $\text{Fe}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$	96,89 288	25,7	6 34,9
Бутират железа $\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)(\text{OH})_2$	98,8 201,7	9,24 9,24	9,24 9,24
Валерат железа $\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2(\text{OH})_2] \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2(\text{OH})_2]$	179	4,5	8,9
Энантат железа $\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2)_3$	74,4 221	3,90	0,94 14,7
Каприлат железа $\text{Fe}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_3$	76,5 230	3,58	0,28 15,8

Несоответствие потери вычисленной и найденной массы в случае дегидратации каприлата, энантата, валерата, бутирата и ацетата железа объясняется тем, что при температуре около 200 °C начинается процесс декарбоксилирования. Затем происходят эндотермические реакции декарбоксилирования с потерей органического лиганда.

Результаты РФА показывают, что в нанокompозите присутствуют фазы оксидов железа: магнетит, маггемит, гематит, а также карбоната железа – сидерит. Результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4

Данные рентгенофазового анализа продуктов термолиза карбоксилатов железа

<i>Продукт термолиза формиата железа</i>				
<i>Фаза</i>	<i>Стр. тип</i>	<i>Сингония</i>	<i>Масс. %</i>	<i>Параметры решетки, Å</i>
Fe_2O_3 маггемит	P4 ₃ 32	кубическая	100.00	$a=8,349$
<i>Продукт термолиза ацетата железа</i>				
<i>Фаза</i>	<i>Стр. тип</i>	<i>Сингония</i>	<i>Масс. %</i>	<i>Å</i>
Fe_2O_3 маггемит	P4 ₃ 32	кубическая	79.00	$a=8.349$ $b=5.034$
Fe_2O_3 гематит	R-3c	тригональная	21.00	$a=5.034, c=13.66$
<i>Продукт термолиза бутирата железа</i>				
<i>Фаза</i>	<i>Стр. тип</i>	<i>Сингония</i>	<i>Масс. %</i>	<i>Å</i>
Fe_3O_4 магнетит	Fd-3m	кубическая	39.00	$a=8.345$
Fe_2O_3 маггемит	P4 ₃ 32	кубическая	61.00	$a=8.367$
<i>Продукт термолиза валерата железа</i>				
<i>Фаза</i>	<i>Стр. тип</i>	<i>Сингония</i>	<i>Масс. %</i>	<i>Å</i>
Fe_2O_3 маггемит	P4 ₃ 32	кубическая	81.6	$a=8.342$
Fe_2O_3 гематит	R-3c	тригональная	18.00	$a=5.038,$ $c=13.720$
<i>Продукт термолиза капроата железа</i>				
<i>Фаза</i>	<i>Стр. тип</i>	<i>Сингония</i>	<i>Масс. %</i>	<i>Å</i>
Fe_2O_3 маггемит	P4 ₃ 32	кубическая	100.00	$a=8.363$
<i>Продукт термолиза энантата железа</i>				
<i>Фаза</i>	<i>Стр. тип</i>	<i>Сингония</i>	<i>Масс. %</i>	<i>Å</i>
Fe_2O_3 маггемит	P4 ₃ 32	кубическая	100.00	$a=8.349$
<i>Продукт термолиза каприлата железа</i>				
<i>Фаза</i>	<i>Стр. тип</i>	<i>Сингония</i>	<i>Масс. %</i>	<i>Å</i>
Fe_2O_3 маггемит	P4 ₃ 32	кубическая	96.1	$a=8.379$
$Fe(CO_3)$ сидерит	R-3c	тригональная	3.9	$a=4.684,$ $c=15.585$

На основании данных элементного, энергодисперсионного анализов и ИК-спектроскопии продуктов термолитиза, представленных в табл. 5 и рис. 1, высказано предположение о наличии в полученных продуктах полимерной матрицы, состоящей из таких компонентов как: $-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-$; $-\text{CH}=\text{CH}-$; $-\text{CH}_2-$.

Таблица 5

Данные элементного анализа железосодержащих продуктов термолитиза, % ат.

Исходный карбоксилат железа	Получено			
	C, %	H, %	Fe, %	O, %
Формиат железа $\text{Fe}(\text{HCOO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,73	2,93	23,01	72,33
Ацетат железа $\text{Fe}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,84	8,89	27,64	61,63
Бутират железа $\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,22	7,67	27,5	63,61
Валерат железа $\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2(\text{OH})] \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$	4,29	6,49	31,21	41,99
Капроат железа $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2(\text{OH})$	10,54	6,91	36,38	46,17
Энантат железа $\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,67	2,39	28,24	67,7
Каприлат железа $\text{Fe}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	12,83	7,51	54,55	25,11

Полученные результаты ИК спектроскопии продуктов термолитиза карбоксилатов железа, которые представлены на рисунке 1, свидетельствуют об исчезновении полос поглощения, относящихся к группе OH^- молекулы воды и к группе COO^- . В то же время наблюдается появление полос поглощения валентных колебаний связи $\text{Fe}-\text{O}$ в молекулах его оксидов, что согласуется с результатами РФА, а также полос поглощения, характерных для углеводородных фрагментов $-\text{CH}_2-$, асимметричные валентные колебания ν_{as} в области $2921 \div 2929 \text{ см}^{-1}$, симметричные валентные колебания ν_{s} в области $2853 \div 2869 \text{ см}^{-1}$; для фрагмента $-\text{CH}=\text{CH}-$ ν_{as} в области $1538 \div 1593 \text{ см}^{-1}$.

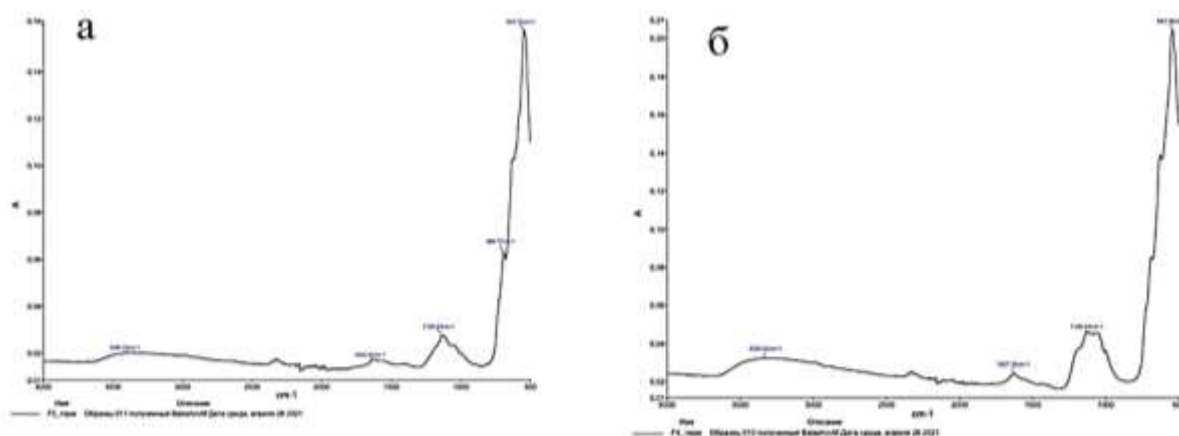


Рис. 1 – ИК-спектры продуктов термоллиза

(а) – продукт термоллиза бутирата железа; (б) – продукт термоллиза валерата железа

Чтобы предотвратить саморазмагничивание вследствие тепловых флуктуаций, при создании магнитных носителей информации высокой плотности магнитные наночастицы должны обладать большой коэрцитивной силой [9, 10]. Результаты магнитных исследований полученных композитов представлены в таблице 6.

Таблица 6

Результаты магнитных исследований продуктов термоллиза карбоксилатов железа

Предшественник нанокompозита	Намагниченность насыщения, $\sigma_s, \text{A} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$	Остаточная намагниченность σ_r , $\text{A} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$	Коэрцитивная сила $H_c, \text{кА/м}$
Формиат железа	56,0	15,8	17,9
Ацетат железа	30,8	2,75	1,8
Бутират железа	45,6	5,71	6,8
Валерат железа	51,1	9,72	10,7
Капроат железа	60,9	13,2	19,4
Энантат железа	63,8	15,4	15,8
Каприлат железа	64,3	14,7	18,6

На основании полученных данных можно заключить, что наибольшая коэрцитивная сила (19,4 кА/м) наблюдается у образца, полученного в результате термического разложения капроата железа. Наименьшей

коэрцитивной силой (1,8 кА/м) характеризуется композит, полученный в результате термолиза ацетата железа.

Следует отметить высокие показатели значений намагниченности насыщения ($64,3 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$), а также остаточной намагниченности ($14,7 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$) для образца, полученного в результате термолиза каприлата железа.

На основании полученных данных можно выделить композит, полученный из капроата железа, как перспективный для использования в качестве магнитоактивного материала, так как он характеризуется наибольшим показателем коэрцитивной силы, а также высокими показателями намагниченности насыщения ($60,9 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$) и остаточной намагниченности ($13,2 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$).

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00237).

Список литературы

1. Металлополимеры «ЛЕО». М.: Издательство «ЗАО Металлополимерные материалы ЛЕО». - М.: 2013. - 33 с.
2. Мусатова В.Ю., Семенов С.А., Дробот Д.В. и др. // Журнал неорганической химии, 2016, том 61, № 9, с. 1168. DOI: 10.7868/S0044457X16090166 [Musatova V.Yu., Semenov S.A., Drobot D.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 9. P. 979. DOI: 10.1134/S0036023616090163].
3. Карпушенкова Л. С., Кабо Г. Я., Блохин А. В. // Тонк. хим. технол. 2020. Т. 15. № 2. С. 38. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-2-38-46>
[Karpushenkava L.S., Kabo G.Ya., Blokhin A.V. // Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol. 2020. V.15. N2. P.38 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-2-38-46>]

4. Pomogailo A.D., Dzhardimalieva G.I., Kestelman V.N. *Macromolecular Metal Carboxylates and their Nanocomposites*. - Berlin-Heidelberg: Springer, 2010. - 305 p.
5. Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. Мономерные и полимерные карбоксилаты металлов. М.: Физматлит, 2009. 400 с.
6. Юданова Л.И., Логвиненко В.А., Шелудякова Л.А. и др. // Журнал неорганической химии. 2008. Т. 53. № 9. С. 1559. [Yudanovа L.I., Logvinenko V.A., Sheludyakova L.A et al // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2008. V. 53. № 9. P. 1459. DOI: 10.1134/S0036023608090180]
7. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. – М.: Изд. «Химия», 1970 г. - 360 с.
8. Шелехов Е.В., Свиридова Т.А. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2000. № 8. С. 16. [Shelekhov E.V., Sviridova T.A. // Metal Science and Heat Treatment. 2000. Т. 42. № 7-8. С. 309-313. <https://doi.org/10.1007/BF02471306>]
9. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 6. С. 539. [Gubin S.P., Yurkov G.Yu., Koksharov Yu.A., Khomutov G.B. // Russian Chemical Reviews. 2005. V. 74. № 6. P. 489].
10. O'Grady K., Laidler H. // J. Magn. Magn. Mater. 1999. V. 200. P. 616. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(99\)00499-0](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00499-0).

УДК 62:546

Альтернативные способы упрочнения композиционных материалов с алюминиевой матрицей: металлические стекла

Квашнин В.И.

slava.kvashnin@mail.ru

*Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск
Новосибирский государственный технический университет*

Аннотация:

Работа посвящена анализу современного состояния вопроса в области композиционных материалов с алюминиевой матрицей. Рассматриваются проблемы как уже известных традиционных способов упрочнения, так и новейших. Изложены результаты упрочнения алюминия металлическим стеклом.

Ключевые слова:

ЭИС, композиционные материалы, аморфные материалы, алюминий

1. Композиционные материалы с алюминиевой матрицей

Среди композиционных материалов с металлической матрицей (КММ) огромный интерес исследователей привлекают композиты, включающие в свой состав алюминий или его сплавы в качестве матричной фазы. Причиной этому является не только уникальный набор физико-механических характеристик, таких как коррозионная стойкость, высокая тепло- и электропроводность, огромная удельная прочность, но и доступность составляющих компонентов композитов и, в связи с этим, их относительная дешевизна, а также широкая вариативность методов изготовления изделий.

Благодаря своим уникальным свойствам композиционные материалы с алюминиевой матрицей (КАМ) имеют широкую область практического применения – от производства упаковки и электрооборудования до авиационной и ракетостроительной промышленности [1–4]. Алюминиевые сплавы с добавлением частиц или волокон карбида кремния или оксида алюминия используются для создания некоторых автомобильных частей, например поршней, цилиндров, корпусов двигателей, частей тормозных систем и т. д. [1–3]. В производстве летательных аппаратов данные материалы применяются в создании корпусов и несущих конструкций и т. д. В работе [4] описывается потенциальная возможность конструирования спутника практически полностью состоящего из алюминиевых сплавов и алюминиевых КММ. Более того композиты на основе алюминия используются как конструкционные материалы в строительной индустрии. С их помощью возводятся мосты, лестничные конструкции, морские платформы, вертолетные вышки и др. [1]. В энергетической отрасли описываемые материалы используются в конструкциях опор линий электропередач и как токоведущие части кабеля [3]. Многие соревновательные виды спорта используют инвентарь, включающий в себя рассматриваемый класс материалов.

Необходимость разработки новых композитов на основе алюминия для производства деталей машин и конструкций обусловлена тем, что замена тяжелых составных частей аппаратов и построек более легкими, но не уступающими в прочности может привести к некоторым положительным эффектам. Например, снижение массы транспортных средств (автомобилей, самолетов, ракет, поездов, судов и т. д.) способствует снижению расходов топлива, и, как результат, экономии денежных средств. Вследствие сокращения количества используемого топлива, в окружающую атмосферу выбрасывается меньшее количество загрязняющих веществ, что способствует улучшению экологической обстановки [1, 5]. Более легкие транспортные средства способны достигать больших скоростей и обладать повышенной маневренностью. Снижение веса конструкций может приводить к пониженному расходу материала. Кроме всего вышеперечисленного, благодаря высокой коррозионной стойкости изделия из композитов на основе алюминия способны успешно функционировать в водных и агрессивных средах, они менее требовательны в обслуживании [1].

Внимание, проявляемое мировым научным сообществом к композиционным материалам с алюминиевой матрицей, является вполне обоснованным, ведь их потенциал громаден. Для создания и внедрения материала, соответствующего высоким требованиям техносферы, необходимо большое количество тематических исследований, направленных не только на разработку уникальных структур, но и поиск эффективных сочетаний компонентов, составляющих композиционный материал. Особое внимание при этом стоит уделить поиску и изучению упрочняющих фаз, а так же технологиям производства материалов.

2. Керамическая упрочняющая фаза

Наибольшую распространенность в применении в роли упрочняющей фазы для КАМ получили керамические объекты - частицы и короткие волокна. Особой популярностью пользуются частицы оксида алюминия [6] и

частицы или короткие волокна карбида кремния [7–9]. Менее распространены такие добавки как B_4C [10], AlN [7], TaC [11], WC [12] и др.

В работе [7] описывается изготовление композиционного материала на основе алюминия с добавкой керамических частиц различной природы методом электроискрового спекания (ЭИС). С использованием температуры спекания $550\text{ }^{\circ}C$ и внешнего давления в 50 МПа авторам удалось получить практически беспористые композиты с довольно привлекательными механическими свойствами (для SiC – $\sigma_{0,2} = 157$ МПа, $\sigma_b = 348$ МПа, $\varepsilon = 27.3\%$; для AlN – $\sigma_{0,2} = 158$ МПа, $\sigma_b = 321$ МПа, $\varepsilon = 17.7\%$), где $\sigma_{0,2}$ – условный предел текучести, σ_b – предел прочности, ε – деформация образца при разрушении. Так же авторы работы показали, что природа керамических частиц играет огромную роль при разработке КАМ. Так, при использовании частиц BN и Si_3N_4 не удалось получить высокоплотный материал даже при вышеописанных условиях. Одна из возможных причин, по мнению авторов, – диэлектрические свойства данных частиц. В работе [10] относительно высокую плотность композиционного материала на основе чистого алюминия с добавкой частиц B_4C удалось получить спекаяем только при температурах выше, чем температура плавления алюминия. Кроме того, керамические частицы, в особенности мелкодисперсные, склонны к образованию агломератов, являющихся источниками пористости, неустранимой даже для таких методик как ЭИС. Поэтому, свойства таких композитов после достижения определенного предела содержания упрочняющих частиц снижаются с последующим увеличением объемной доли упрочняющей фазы [6–8, 10], что накладывает некоторые ограничения на применение керамики в качестве вторичной фазы. Более того, различия в природе химической связи алюминия и керамики отражаются на таком важном структурном объекте, как межфазные границы, которые зачастую обладают низкой прочностью.

Несмотря на успехи разработки КАМ с керамической упрочняющей фазой необходим поиск новых типов материалов, обладающих большей эффективностью в роли вторичной фазы.

2. Металлические стекла

Одним из кандидатов на роль упрочняющей фазы в КАМ является уникальный класс материалов, так называемые аморфные сплавы или металлические стекла. Данные материалы не имеют дальнего порядка в расположении атомов, в связи с чем в них отсутствует кристаллическая структура. Как следствие металлические стекла свободны от таких дефектов как дислокации а, поэтому, имеют высокий предел упругости с величиной упругой деформации до 2 %, однако разрушаются, практически не претерпевая пластической деформации [13–17]. Кроме этого аморфные сплавы характеризуются высокими значениями твердости и механической прочности, обладают высокими коррозионной стойкостью и износостойкостью. Разумеется, свойства таких сплавов в значительной степени зависят от природы металлического стекла. Например, прочность при сжатии некоторых видов аморфных сплавов на основе железа может достигать нескольких ГПа (3,16–3,25 ГПа [13], 4,25 ГПа [X4], 4,4 ГПа [15]), а твердость – десятки ГПа (8,7–10,6 ГПа [13]). В работе [16] приводятся данные о величине трещиностойкости металлического стекла на основе железа, измеренной методом идентификации. Измеренная характеристика составляет $\sim 4 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

Eskert et al. [17] в своей широкой обзорной статье приводит описание огромного количества объемных аморфных сплавов и композитов на их основе. Среди изложенного материала имеются сведения о металлических стеклах, обладающих высоким уровнем пластичности (свыше 6 % пластической деформации при разрушении). Естественно, что прочность таких материалов намного ниже прочности вышеописанных аморфных сталей, однако факт существования данного феномена указывает на богатое

разнообразие сочетания механических свойств даже внутри только класса аморфных сплавов.

Важными термическими характеристиками металлических стекол являются температуры стеклования и кристаллизации. Первая характеристика соответствует температуре, выше которой материал ведет себя как переохлажденная жидкость, то есть его вязкость резко снижается. Вторая характеристика – температура, при нагреве выше которой наблюдается переход материала в кристаллическое состояние. Очевидно, что при кристаллизации все вышеперечисленные характеристики снижаются, поэтому знание данных температур необходимо с точки зрения эксплуатации. Определить их можно с помощью калориметрии [13–15].

3. Упрочнение металлическими стеклами

Добавка металлических стекол в алюминиевую матрицу обусловлена не только привлекательными свойствами аморфных частиц, но и близостью химической связи между матрицей и упрочняющей фазой. Металлические стекла формируют более плотные и прочные межфазные границы с алюминием, что положительно сказывается на прочности композитов в целом.

Исследования в этом направлении обычно строятся по определенному традиционному сценарию: подбор матричного материала (чистый алюминий или его сплав) и упрочняющей фазы, определение термических характеристик металлического стекла и выбор на основе этого режимов обработки (чаще всего спекания), получение материала, проведение фазового анализа, измерение механических свойств и проведение микроструктурных исследований [18–25].

Подбор материалов является ответственным этапом при разработке КММ, так как важны не только свойства отдельно взятых матричной и упрочняющей фаз, но и особенности их взаимодействия друг с другом. Так, например, в работе [26] при добавлении стекла на основе железа в сплав

Al2024 (Д16) наблюдается разупрочнение исходного сплава, причиной которого служит образование интерметаллидного соединения $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ на границе фаз. Интересно то, что наличие слоя небольшой толщины данного продукта реакции должно способствовать формированию прочной межфазной границы и приводить к повышению механических характеристик. Однако диффузия меди, участвующей в образовании дисперсных зон Гинье-Престона, к упрочняющим частицам сильно снижает прочность матрицы.

При правильном подборе исходных материалов возможно достижение высоких механических свойств. Упрочнение алюминиевого сплава Al7075 (B95) аморфным сплавом на основе титана, описанное в работе [27], является ярким примером. Достигнутый предел текучести при сжатии составляет 950 МПа при 4 % удлинения при разрушении, что больше чем в 2 раза превышает прочность матрицы. Авторам работ [18, 19] удалось добиться повышения механической прочности в 2-3 при помощи индукционного спекания порошков алюминиевых сплавов с частицами металлического стекла на основе меди и железа.

Так как аморфные сплавы являются метастабильными объектами, необходимо грамотно подбирать температурные режимы обработки композиционного материала. С этой точки зрения успешной технологией производства такого рода композитов является порошковая металлургия. В литературе можно встретить применение методик свободного спекания [20–22], горячего прессования с последующей горячей экструзией или без нее [22–24, 26, 28–30], микроволнового спекания [31], индукционного спекания [18, 19], горячей прокатки [32, 33], и, наконец, ЭИС [27, 34]. Именно последняя из перечисленных методик позволяет наиболее успешно сохранить аморфность вторичной фазы за счет более низких температуры спекания и продолжительности термического цикла.

В некоторых случаях спекание композиционного материала может сопровождаться химической реакцией между компонентами с образованием

продуктов реакции в виде интерметаллидов. Как уже было сказано выше, некоторое количество таких продуктов может обеспечивать высокую прочность межфазных контактов. Авторы работы [34] показали, что формирование интерметаллида состава Al_3Fe при спекании алюминия с металлическим стеклом на основе железа происходит после частичной кристаллизации последнего. Следовательно, возникает вопрос – нужно ли формировать слой реакционных продуктов вокруг упрочняющих частиц? Если да, то какое его количество требуется для эффективного упрочнения КАМ? Для ответа на поставленные вопросы необходимо прибегнуть к исследованиям в этом направлении.

4. Влияние продуктов реакции на механические свойства

Для оценки влияния интерметаллидов на свойства композиционного материала автором данной работы совместно с научно-исследовательским коллективом Института Гидродинамики им. академика Лаврентьева СО РАН были проведены исследования с использованием метода ЭИС композиционных порошковых смесей на основе чистого алюминия с добавкой 20 об. % металлического стекла состава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ [35-37]. Спекание проводилось при двух температурах – 540 и 570 °С, что ниже температуры кристаллизации используемого стекла и двух временах выдержки – 0 мин и 3 мин. Рисунок 1 содержит изображения микроструктуры спеченных композитов. Очевидно, что при увеличении времени выдержки или температуры спекания, увеличивается толщина слоя продуктов реакции. Само по себе наличие продуктов реакции при температуре спекания, более низкой, чем температура кристаллизации данного аморфного сплава (540 °С и 570 °С < 573 °С) связано с эффектами ЭИС [36]. На рисунке 2 показано исследование элементного состава частицы аморфного сплава вдоль красной линии.

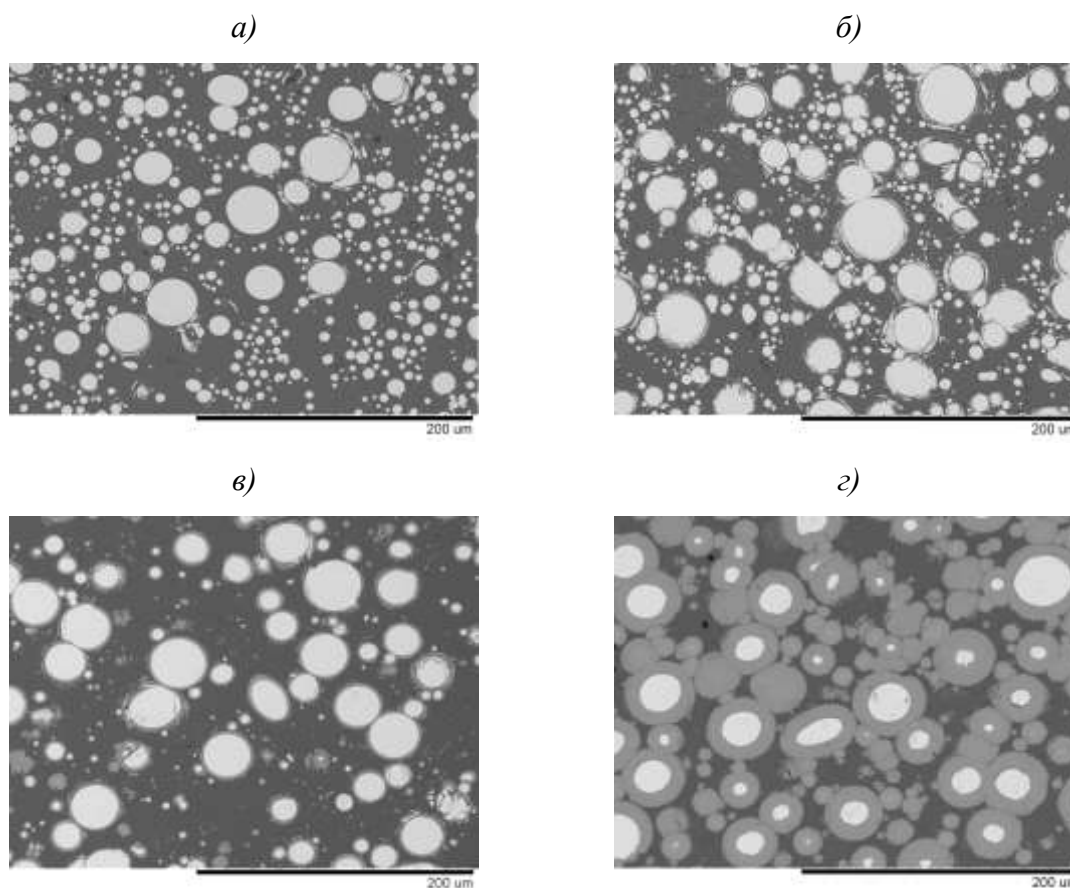


Рис. 1 – Микроструктура образцов Al-20 об. % $\text{Fe}_{66}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_5\text{B}_{19}$, спеченных при различных условиях: *а* – 540 °С без выдержки, *б* – 540 °С без выдержки, ковка, *в* – 540 °С, выдержка 3 мин, *з* – 570 °С, выдержка 3 мин [35]

В реакционной зоне соотношение Al к Fe примерно соответствует 3:1. Результатами рентгенофазового анализа [35] было подтверждено наличие интерметаллида состава $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, а в случае спекания при 570 °С еще и Al_5Fe_2 . В рамках проделанных работ был выполнен эксперимент по ковке на установке СПС, заключающийся в высокотемпературной деформации образца в процессе спекания (рисунок 3). Предполагается, что в результате такой обработки удастся добиться упрочнения материала за счет накопления и взаимодействия дефектов.

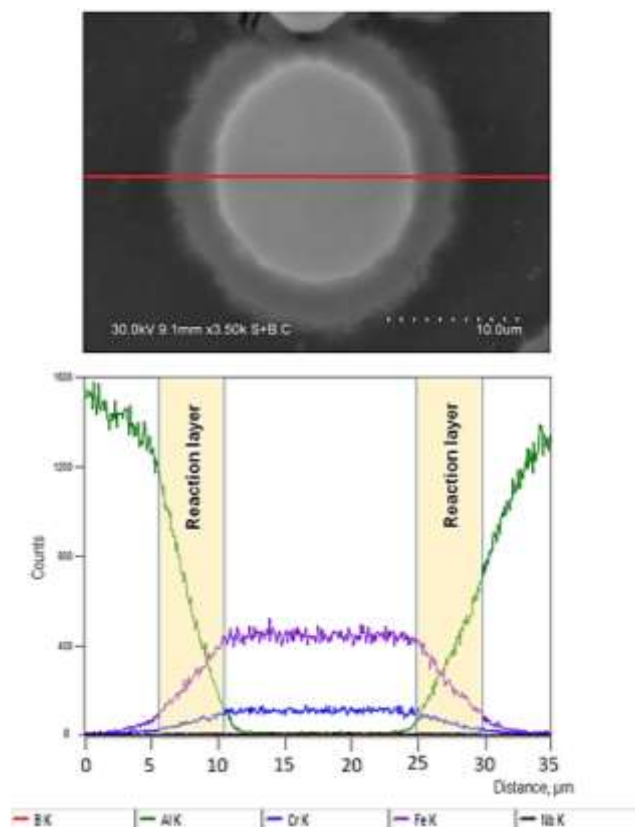


Рис. 2 – Результаты энергодисперсионного анализа упрочняющей частицы вдоль красной линии [35]

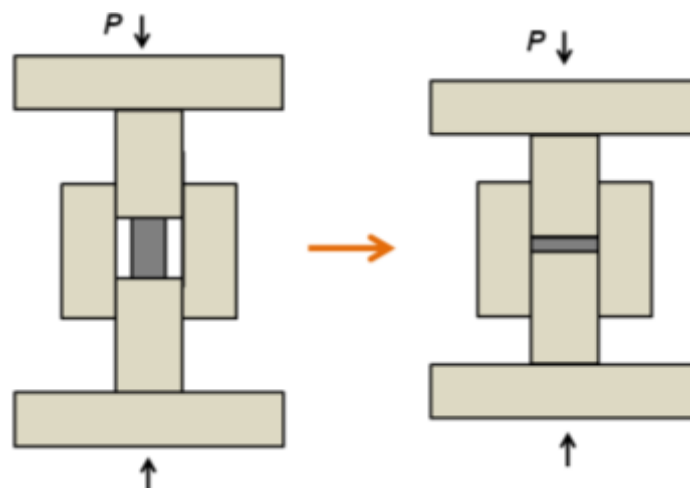


Рис. 3 – Схема процессаковки [37]

Результаты измерения свойств приведены в таблице 1. Абсолютно все образцы имеют пористость менее 1 %. Ковка действительно способствует небольшому приросту прочности. Формирование большого количества интерметаллидов на границах фаз способствует упрочнению композита, но также и его охрупчиванию.

Таблица 1

Свойства композитов Al – 20 об. % $\text{Fe}_{66}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_5\text{B}_{19}$ [35]

Состав	Параметры спекания	Пористость, %	Доля Al, %	Предел текучести $\sigma_{0.2}$, МПа	Предел прочности, МПа	Деформация
Al	ЭИС, 540 °С, 0 мин	<1	100	110±5	-	>50%
Al-20 об. % $\text{Fe}_{66}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_5\text{B}_{19}$	ЭИС, 540 °С, 0 мин	<1	80	110±5	-	>50%
Al-20 об. % $\text{Fe}_{66}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_5\text{B}_{19}$	ЭИС, 540 °С, 0 мин,ковка	<1	80	140±5	-	>50%
Al-20 об. % $\text{Fe}_{66}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_5\text{B}_{19}$	ЭИС, 540 °С, 3 мин	<1	67	130±5	-	>50%
Al-20 об. % $\text{Fe}_{66}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_5\text{B}_{19}$	ЭИС, 570 °С, 3 мин	<1	37	-	780±10	2%

Заключение

Проведенный литературный обзор показал важность исследований в области поиска новых упрочняющих фаз для композиционных материалов на основе алюминия. Аморфные сплавы обладают хорошим потенциалом для такой задачи. Формирование продуктов межфазного взаимодействия позволяет повысить уровень механической прочности рассматриваемого композита, однако чрезмерное его количество снижает показатели пластичности.

Список литературы

1. Nturanabo F., Masu L., Kirabira J.B. Novel Applications of Aluminium Metal Matrix Composites Aluminium Alloys and Composites 2019.
2. Mavhungu S.T. Aluminum matrix composites for industrial use: advances and trends. Procedia manufacturing 7. 2017. 178–182.
3. Suthar J., Patel K.M. Processing issues, machining, and applications of aluminum metal matrix composites. Mat. Manuf. Proc. 2017.
4. Toor Z.S. Applications of Aluminum-Matrix Composites in Satellite: A Review Journal of Space Technology. 2017. Vol. 7. N. 1 p. 1–6.

5. Park K., Park J., Kwon H. Fabrication and characterization of Al-SUS316L composite materials manufactured by the spark plasma sintering process. *Materials Science & Engineering*. 2017. A 691. p. 8–15.
6. Dash K., Chaira D., Ray BC. Synthesis and characterization of aluminium–alumina micro-and nano-composites by spark plasma sintering. *Mater Res Bull* 2013;48:2535–2542.
7. Sweet G.A, Brochu M., Hexemer Jr. R.L., Donaldson I.W., Bishop D.P. Consolidation of aluminum-based metal matrix composites via spark plasma sintering. *Mater Sci Eng A* 2015;648:123–133.
8. Leszczyńska-Madej B., Garbiec D., Madej M. Effect of sintering temperature on microstructure and selected properties of spark plasma sintered Al-SiC composites. *Vacuum* 2019;164:250–255.
9. Penchal Reddy M., Shakoor R.A., Parande G., Manakari V., Ubaid F., Mohamed AMA, Gupta M. Enhanced performance of nano-sized SiC reinforced Al metal matrix nanocomposites synthesized through microwave sintering and hot extrusion techniques. *Prog Nat Sci Mater Int* 2017;27:606–614.
10. Ghasali E., Alizadeh M., Ebadzadeh T., Pakseresht A.H., Rahbari A. Investigation on microstructural and mechanical properties of B 4 C–aluminum matrix composites prepared by microwave sintering. *J Mater Res Technol* 2015;4:411–415.
11. Ghasali E., Shirvanimoghaddam K., Pakseresht A.H., Alizadeh M., Ebadzadeh T. Evaluation of microstructure and mechanical properties of Al-TaC composites prepared by spark plasma sintering process. *J Alloys Compd* 2017;705:283–289.
12. Pakdel A., Witecka A., Rydzek G., Noorfazidah Awang Shri D. A comprehensive microstructural analysis of Al–WC micro- and nano-composites prepared by spark plasma sintering. *Mater Des* 2017;119:225–234.

13. Inoue A., Shen B.L., Yavari A.R., Greer A.L. Mechanical properties of Fe-based bulk glassy alloys in Fe–B–Si–Nb and Fe–Ga–P–C–B–Si systems. *J. Mater. Res.* 2003. Vol. 18. N. 6. p. 1487–1492.
14. Shen B., Inoue A. (Fe,Co,Ni)–B–Si–Nb bulk glassy alloy with super-high strength and some ductility. *J. Mater. Res.* 2005. Vol. 20. N. 1. p. 1-5.
15. Gu X.J., Poon S.J. Mechanical properties of iron-based bulk metallic glasses *J. Mater. Res.* 2007. Vol. 22. N. 2. p. 344–351.
16. Hess P.A., Poon S.J., Shiflet G.J., Dauskardt R.H. Indentation fracture toughness of amorphous steel *J. Mater. Res.* 2005. Vol. 20. N. 4. p. 783–786.
17. Eckert J., Das J., Pauly S., Duhamel C. Mechanical properties of bulk metallic glasses and composites *J. Mater. Res.* 2007. Vol. 22. N. 2 p. 285–301.
18. Aljerf M., Georgarakis K., Louzguine-Luzgin D., Le Moulec A., Inoue A., Yavari A.R. Strong and light metal matrix composites with metallic glass particulate reinforcement. *Materials Science and Engineering* 2012. A 532. p. 325–330.
19. Dudina D.V., Georgarakis K., Aljerf M., Li Y., Braccini M., Yavari A.R., Inoue A. Cu-based metallic glass particle additions to significantly improve overall compressive properties of an Al alloy. *Composites: Part A* 41 (2010) p. 1551–1557
20. Yu P., Zhang L.C., Zhang W.Y., Das J., Kim K.B., Eckert J. Interfacial reaction during the fabrication of Ni₆₀Nb₄₀ metallic glass particles-reinforced Al based MMCs. *Materials Science and Engineering*. 2007. A 444. p. 206–213
21. Yu P., Kim K.B., Das J., Baier F., Xu W., Eckert J. Fabrication and mechanical properties of Ni–Nb metallic glass particle-reinforced Al-based metal matrix composite. *Scripta Materialia*. 2006. 54. p. 1445–1450.
22. Yu P., Venkataraman S., Das J., Zhang L., Zhang W., Eckert J. Effect of high pressure during the fabrication on the thermal and mechanical properties of amorphous Ni₆₀Nb₄₀ particle-reinforced Al-based metal matrix composites. *J. Mater. Res.* 2007. Vol. 22. N. 5. p. 1168–1173.

23. Scudino S., Surreddi K.B., Sager S., Sakaliyska M., Kim J.S., Loser W., Eckert J. Production and mechanical properties of metallic glass-reinforced Al-based metal matrix composites. *J Mater Sci*. 2008. 43. p. 4518–4526.

24. Scudino S., Liu G., Prashanth K.G., Bartusch B., Surreddi K.B., Murty B.S., Eckert J. Mechanical properties of Al-based metal matrix composites reinforced with Zr-based glassy particles produced by powder metallurgy. *Acta Materialia* 57. 2009. p. 2029–2039.

25. Wang Z., Scudino S., Stoica M., Zhang W., Eckert J. Al-based matrix composites reinforced with short Fe-based metallic glassy fiber. *Journal of Alloys and Compounds* 2015. 651. p. 170–175.

26. He T., Lu T., Ciftci N., Uhlenwinkel V., Chen W., Nielsch K., Scudino S. Interfacial characteristics and mechanical asymmetry in Al2024 matrix composites containing Fe-based metallic glass particles. *Materials Science & Engineering A* 793. 2020. p. 1–10.

27. Wang Z., Xie M.S., Zhang W.W., Yang C., Xie G.Q., Louzguine-Luzgin D.V. Achieving super-high strength in an aluminum based composite by reinforcing metallic glassy flakes. *Materials Letters*. 2019.

28. Zheng R., Yang H., Liu T., Ameyama K., Ma C. Microstructure and mechanical properties of aluminum alloy matrix composites reinforced with Fe-based metallic glass particles. *Materials and Design* 53. 2014. p. 512–518.

29. Ertugrul O., He T., Shahid R.N., Scudino S. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of Al2024 matrix composites reinforced with Ni₆₀Nb₄₀ metallic glass particles. *Journal of Alloys and Compounds* 808. 2019. 151732.

30. He T., Ertuğrul O., Ciftci N., Uhlenwinkel V., Nielsch K., Scudino S. Effect of particle size ratio on microstructure and mechanical properties of aluminum matrix composites reinforced with Zr₄₈Cu₃₆Ag₈Al₈ metallic glass particles. *Materials Science & Engineering A*.

31. Jayalakshmi S., Gupta S., Sankaranarayanan S., Sahu S., Gupta M. Structural and mechanical properties of Ni 60 Nb 40 amorphous alloy particle reinforced Al-based composites produced by microwave-assisted rapid sintering. *Materials Science & Engineering A* 581. 2013. p. 119–127.
32. Samanta A., Fecht H.-J., Manna I., Chattopadhyay P.P. Development of amorphous phase dispersed Al-rich composites by rolling of mechanically alloyed amorphous Al–Ni–Ti powders with pure Al. *Materials Chemistry and Physics* 104. 2007. p. 434–438.
33. Kotov A.D., Mikhaylovskaya A.V., Mochugovskiy A.G., Medvedeva S.V., Bazlov A.I. Aluminum Alloy Matrix Composite Reinforced with Metallic Glasses Particles Using Hot-Roll Bonding. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2020. Vol. 61. N. 3. p. 297–302.
34. Guan H.D., Li C.J., Gao P., Prashanth K.G., Tan J., Eckert J., Tao J., Yi J.H. Aluminum matrix composites reinforced with metallic glass particles with core-shell structure, *Materials Science & Engineering A*. 2019.
35. Dudina D.V. Microstructure and Mechanical Properties of Composites Obtained by Spark Plasma Sintering of Al–Fe66Cr10Nb5B19 Metallic Glass Powder Mixtures. *Metals*. 2021. 11. 1457.
36. Дудина Д.В. и др. Особенности формирования композиционных структур и локальные эффекты при электроискровом спекании. *Композиты и наноструктуры*. 2020. Т. 12. 3 (47). С. 75–87.
37. Квашнин В.И. и др. Композиты с алюминиевой матрицей, содержащие частицы металлического стекла Fe 66 Cr 10 Nb 5 B 19: получение методом электроискрового спекания, микроструктура и механические свойства. *Композиты и наноструктуры*. 2021. Т. 13. 1 (49). С. 1–5.

УДК 621.357.77

Применение вибрации к электроосаждению композиционных износостойких металлокермических покрытий с микрометровым и субмикронными размером армирующих частиц

Красиков А.В., к.х.н.; Беляков А.Н.; Марков М.А., к.т.н.; Быкова А.Д.

npk3@mail.ru

НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей», Санкт-Петербург

Аннотация:

Исследовано влияние вибрационного перемешивания при электрохимическом осаждении композиционных покрытий на примере системы Ni-SiC с микрометровым и субмикронным размером использованных порошков. Оценено влияние частоты и амплитуды колебаний на выход по току и состав покрытия для электролитов-суспензий с различным размером частиц SiC.

Ключевые слова:

электрохимическое осаждение, система Ni-SiC

Введение

Металломатричные покрытия могут быть получены разнообразными методами, от газотермического напыления до электрохимического осаждения. Осаждение композиционных электрохимических покрытий (КЭП) является быстро развивающейся областью гальванотехники, позволяющей создавать функциональные слои с уникальным сочетанием свойств. Такие покрытия осаждают из электролитов, в которые введены мелкие частицы, включающиеся в состав композита по мере роста металлической матрицы. Как правило, для электроосаждения композиционных покрытий используют частицы нанометрового диапазона. В этом случае стабилизация суспензии и доставка частиц к поверхности изделия обеспечивается за счет высокого значения ζ -потенциала. К сожалению, для устойчивых систем существует предел содержания дисперсной фазы в таких электролитах, который ограничен несколькими граммами на литр, что не позволяет достигать значительной степени армирования итогового покрытия. Осаждение КЭП из агрегативно-неустойчивых дисперсных электролитов требует применения перемешивания, которое может быть обеспечено разными методами: Для этого существует несколько принципиальных подходов, таких как ультразвуковое перемешивание [2, 3], использование ротационных мешалок [4], вращение покрываемой детали [5, 6], вибрация [7], проточное [8] и струйное осаждение [9, 10]. Весьма перспективным методом является осаждение металла и керамических частиц при наложении вибрации, однако какими должны быть параметры вибрации при осаждении покрытия, остается неясным.

Целью настоящей работы было исследование влияния параметров вибрации на состав и свойства КЭП на примере системы никель-карбид кремния. Эти покрытия не раз показали свою эффективность и даже нашли практическое применение в фирмах БМВ и Порше [11, 12].

Методика эксперимента

Для исследований использовали стандартный сульфатный электролит никелирования состава $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 250 г/л, NaCl – 10 г/л, H_3BO_3 – 30 г/л. Для приготовления электролита использовали реактивы с чистотой не ниже «чда» и дистиллированную воду. Величина pH составляла 2,3, температура 22 °С.

При формировании композиционных покрытий использовали порошок карбида кремния фракции М5, то есть от 3 до 7 мкм и субмикронный порошок с размером частиц 0,6 – 3,5 мкм. Рентгеноструктурный анализ порошка показал, что порошок М5 является гексогональной 6Н – модификацией, а субмикронный – имеет кубическую кристаллическую решетку 3С.

Для формирования взвеси частиц в электролите возле дна ванны была расположена вибрирующая площадка с массивом конических отверстий, выполненная из полимера АБС, приводимая в движение вибростендом TiraVib под управлением низкочастотного источника сигналов. Частоту колебаний площадки регулировали в интервале 10–100 Гц, амплитуду задавали 1–3 мм.

Исследование гранулометрического состава порошка карбида кремния проводили на установке Malvern Mastersizer 2000. Фазовый анализ покрытий проводили на дифрактометре Rigaku Ultima IV. Анализ проводился по базе данных PDF 2 (ICDD). Металлографические исследования проводили на растровом электронном микроскопе Tescan Vega 3. Количество включений в покрытие оценивали с помощью специализированного ПО Inca Features. Микротвердость покрытия определяли на микротвердомере ПМТ-3М, при нагрузках 30, 40 и 50 г, выбранных по ГОСТ 9450.

Результаты и обсуждение

При осаждении покрытия из электролита Уоттса с добавкой карбида кремния без перемешивания или вибрации частицы из-за относительно

крупного размера быстро оседают на дно ванны и включаются в покрытие лишь в небольшом количестве. Очевидно, что при таком размере частиц и столь высокой ионной силе электролита движение частиц к катоду за счет электрокинетических явлений исключено, поэтому внедрение частиц SiC в никелевую матрицу носит случайный характер. Важное значение имеет ориентация поверхностей образца в пространстве. На поверхностях, обращенных ко дну ванны карбид кремния практически не включается в осадок. На рис. 2 показана структура поверхности композиционного покрытия, нанесенного на образец, расположенный под углом 45° к зеркалу электролита. Как видно из рисунка, на поверхности, обращенной к зеркалу электролита, осаждается покрытие со значительным количеством частиц карбида кремния. В покрытие включены частицы из всего размерного диапазона, свойственного исследованному порошку фракции M5. Объемное содержание карбида кремния в этом случае составляет примерно 9 %. На поверхности, обращенной ко дну ванны картина радикально другая. Количество захваченного металлом порошка карбида кремния едва достигает 1 об. %, преимущественно включаются мелкие частицы. Это говорит о том, что включение частиц микронного диапазона осуществляется преимущественно за счет седиментации. Выход по току такого покрытия составляет 88–89 %.

При электроосаждении композиционного покрытия Ni-SiC в условиях вибрационно-стабилизированного слоя формируются матовые серые покрытия. С ростом частоты происходит планомерное снижение объемной доли армирующих частиц (рис. 1,а). Так, при 10 Гц объемная доля SiC составила 26 %, а при 100 Гц снизилась до 13 %. Это соответствует наблюдениям авторов [13], в соответствии с которым количество включений снижается с увеличением энергии вибрации.

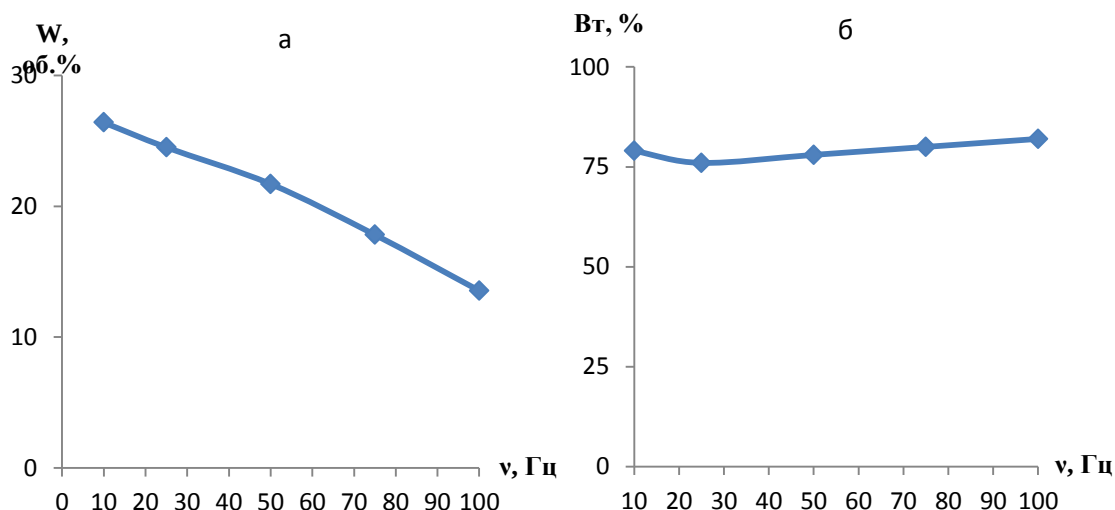


Рис. 1 – Влияние частоты колебаний на содержание карбида кремния в покрытии (а) и выход по току (б) при осаждении из электролита с порошком М5

Выход потоку композиционных покрытий при этом весьма невелик и в исследованном диапазоне частот не превышает 82 %. При этом наблюдается слабая зависимость выхода по току композита от частоты колебаний (рис. 1, б), согласно которой при повышении частоты выход по току несколько растет.

Очевидно, что выход по току в случае осаждения КЭП складывается из двух составляющих: фарадеевского процесса осаждения никелевой матрицы и включения частиц SiC. С одной стороны, самой очевидной причиной такого поведения системы может быть формирование диффузионного барьера из частиц карбида кремния в прикатодном слое электролита. Формирование подобных пленок вызывает существенное торможение катодных процессов [14, 15], что способствует обогащению растущего покрытия дисперсной фазой. Повышение частоты колебаний, в данном случае, приводит к снижению плотности адсорбционной пленки из карбида кремния и ослабляет диффузионный барьер, увеличивая выход по току. С другой стороны, возможен абразивный износ никелевого слоя за счет движения частиц вдоль поверхности покрытия. Однако, по мнению авторов, влияние этого фактора мало.

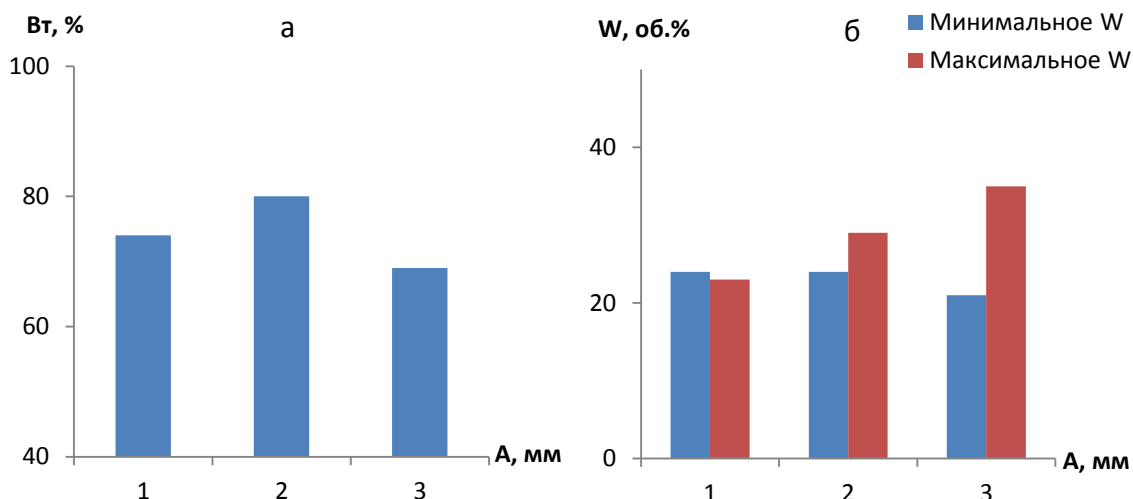


Рис. 2 – Влияние амплитуды колебаний на выход по току покрытия (а) и объемное содержание в нем карбида кремния (б) при частоте 50 Гц

Изменение амплитуды колебаний неоднозначно влияет на скорость формирования покрытий. Выход по току покрытия при слишком высокой амплитуде 3 мм весьма низок для ванны Уоттса и составляет 69 % (рис. 2, а). Вероятно, при таких условиях скорость движения потоков электролита становится настолько велика, что покрытие подвергается воздействию абразивных частиц. Кроме того, высокая скорость движения электролита затрудняет фиксацию частиц SiC на поверхности растущего никеля, что снижает прирост массы образца во время электролиза. Исследование содержания карбида кремния в покрытии с обеих сторон образцов показало, что с увеличением амплитуды колебаний появляется разница между количеством SiC, внедренного в никелевую матрицу на разных поверхностях образцов. Как видно из рисунка 2б, этот разброс существенно увеличивается с возрастанием амплитуды. Очевидно, что данное явление зависит от геометрии ванны и покрываемой детали, расположения образца относительно дна ванны и других факторов, оказывающих влияние на гидродинамические потоки. Поэтому, не смотря на то, что повышение амплитуды колебаний позволяет локально повысить содержание включений SiC, обеспечивать равномерность распределения армирующей фазы в таких

условиях затруднительно. Соответственно, превышение амплитуды колебаний величины в 1 мм нежелательно.

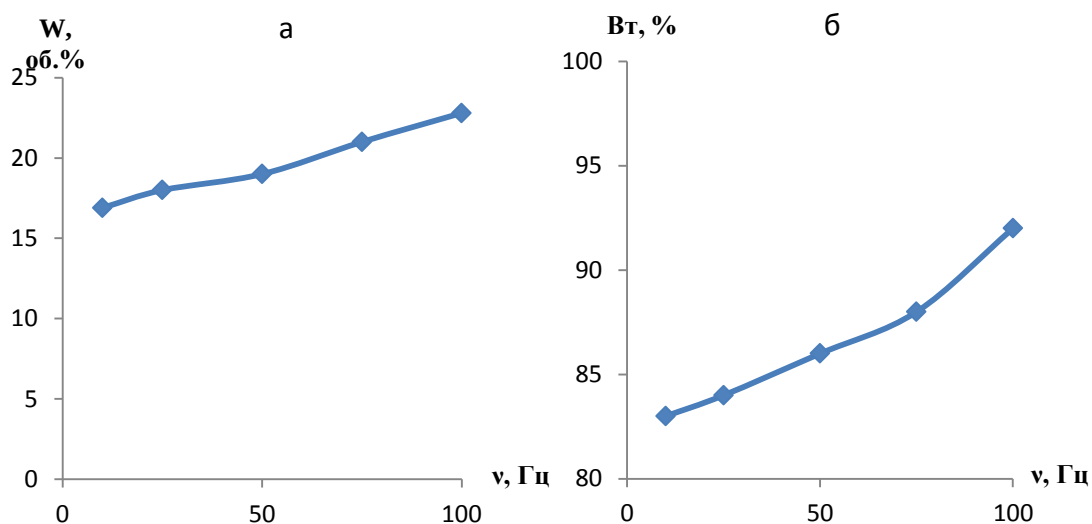


Рис. 3 – влияние частоты колебаний на содержание карбида кремния (а) и выход по току покрытия Ni-SiC при осаждении из электролита с субмикронным порошком

В системе с более мелким порошком карбида кремния с гранулометрическим составом от 0,6 до 3,5 мкм без наложения перемешивания или вибрации включение карбида кремния в никелевую матрицу происходит более равномерно. На стороне плоского образца, обращенной к зеркалу электролита обнаруживается до 15,4 об.% SiC, в то время как на противоположной – 14,4. Очевидно, что в системе с таким мелким порошком скорость седиментации намного ниже и на процесс доставки порошка к катоду начинают влиять электрофоретические силы.

Как показали измерения ζ -потенциала частиц карбида кремния в электролите с малым их содержанием, изоэлектрическая точка наблюдается примерно при pH 3,0. При величине pH исследуемого электролита 2,3 значение ζ -потенциала составляла +4,5 мВ, что хоть и недостаточно для стабилизации коллоидной системы, все же обеспечивало слабую миграцию частиц к катоду.

Длительное использование электролита с субмикронным SiC оказалось невозможным из-за седиментации частиц. Наблюдения показали, что уже через сутки электролит становится абсолютно прозрачным, а карбид кремния оседает на дно ванны. Следовательно, и к системе с субмикронным порошком также необходимо применять перемешивание.

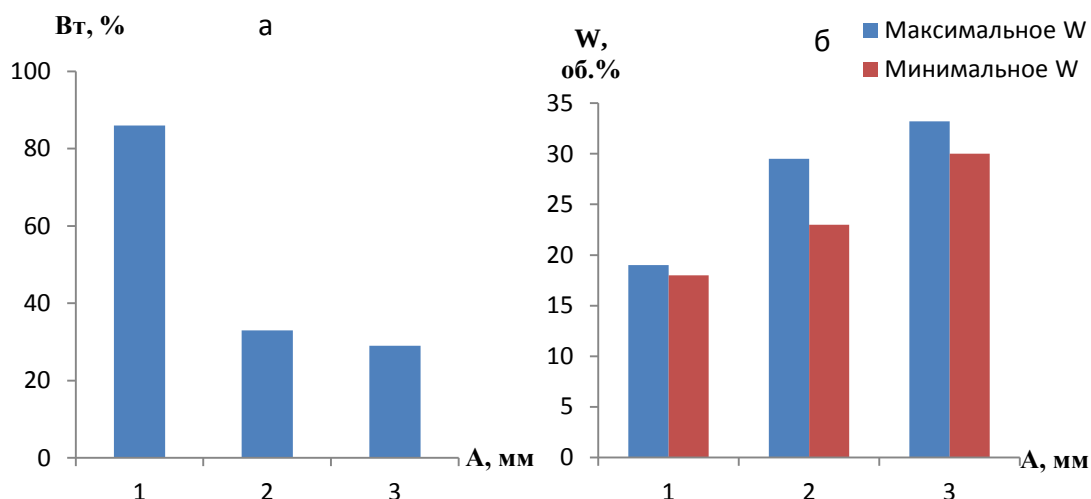


Рис. 4 – Влияние амплитуды колебаний на выход по току покрытия (а) и содержание карбида кремния (б) при осаждении из электролита с субмикронным порошком. Частота колебаний 50 Гц

Включение вибрации также благотворно влияет на содержание карбида кремния. В отличие от осаждения композиционного покрытия с микрометровым порошком SiC, увеличение частоты приводит к равномерному повышению объемной доли армирующей фазы (рис. 3, а), которое при 100 Гц достигает 22.8 об.%. Вместе с тем, выход по току покрытия не снижается с увеличением частоты (рис. 3, б), то есть блокировки поверхности растущего покрытия не происходит.

При увеличении амплитуды колебаний картина резко меняется. Выход по току покрытия уже при амплитуде 2 мм снижается до 33 %, и при 3 мм до 29 % (рис. 4, а). Вместе с тем, содержание карбида кремния в покрытии возрастает до 29 и 33 объемных процентов соответственно (рис 4б). Снижение выхода по току с повышением амплитуды колебаний объясняется

настолько существенной интенсификацией подвода частиц карбида кремния, что растущий никель не успевает их поглощать. С учетом положительного ζ -потенциала частиц SiC, это приводит к формированию плотной пленки, затрудняющей диффузию ионов никеля, но позволяющей протекать побочной реакции выделения водорода.

Также как и в случае осаждения КЭП из электролита с микрометровым порошком, повышение амплитуды колебаний приводит к существенному увеличению неоднородности в распределении частиц карбида кремния по поверхности покрытия. Даже при визуальном обследовании образцов на их поверхности обнаруживаются более светлые участки, в которых локальный поэлементный анализ выявляет пониженное содержание кремния. Очевидно, что это обусловлено появлением локальных потоков электролита, скорость которых слишком высока и не позволяет частицам SiC закрепиться на катоде. Исходя из этих наблюдений, следует заключить, что повышение амплитуды колебаний вибрационного перемешивания, хоть и позволяет повысить содержание SiC, снижает равномерность включения частиц и локально, непредсказуемо искажает структуру покрытия, что особенно скажется на деталях сложной формы. Соответственно, интенсификация вибрационного перемешивания за счет увеличения амплитуды является нежелательным приемом.

Зависимость микротвердости покрытия от содержания карбида кремния в изученном диапазоне составов покрытия практически линейна (рис. 5.) Наибольшая величина 800 HV наблюдается у покрытий, осажденных из электролита с микрометровыми частицами карбида кремния.

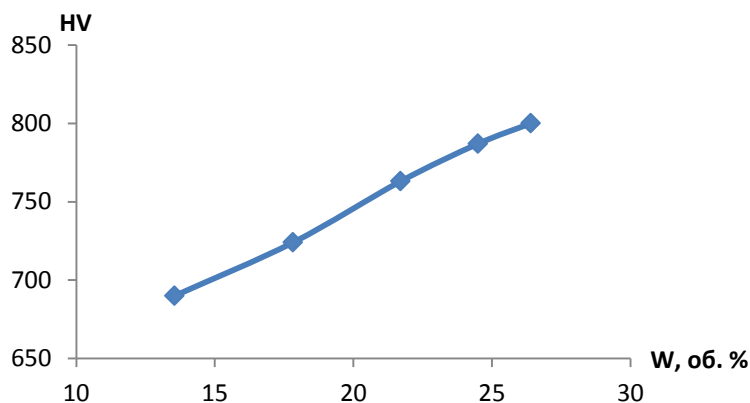


Рис. 5. – Влияние содержания карбида кремния на микротвердость покрытия

На основании полученных результатов можно констатировать, что параметры вибрации оказывают существенное влияние как на состав композиционного покрытия, так и на его свойства. Для получения покрытий с равномерным распределением SiC и высокой объемной долей оптимальным является осаждение из дисперсий с микрометровым размером частиц при частоте 10–25 Гц и амплитуде не более 1 мм. Такие условия обеспечивают микротвердость композиционного покрытия 780 HV. Для электролита с субмикронным порошком напротив, повышение частоты колебаний благотворно влияет на процесс, интенсифицируя включение частиц SiC и повышая выход по току.

Благодарности

Представленный материал получен в рамках реализации гранта Российского научного фонда «Проведение исследований научными лабораториями мирового уровня в рамках реализации приоритетов научно-технологического развития Российской Федерации» Президентской программы исследовательских проектов, реализуемых ведущими учеными, в том числе молодыми учеными по соглашению № 21-73-30019.

Экспериментальные исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием «Состав, структура и

свойства конструкционных и функциональных материалов» НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей» при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования – соглашение № 13.ЦКП.21.0014 (075-11-2021-068). Уникальный идентификационный номер - RF----2296.61321X0014.

Выводы

1. Исследовано влияние вибрационного перемешивание на электроосаждение композиционного покрытия Ni-SiC. Показано, что в отсутствии вибрации в системе с карбидом кремния фракции M5 осаждение частиц SiC происходит в основном за счет седиментации и только на те поверхности, которые обращены к зеркалу электролита. Применение вибрации устраняет этот недостаток.

2. В электролите с субмикронным порошком карбида кремния без вибрации возможно получать равномерные покрытия. Показано, что на внедрение субмикронного SiC в никелевую матрицу оказывают влияние электрокинетические явления, однако из-за седиментации частиц длительное использование покоящегося электролита невозможно.

3. Исследовано влияние частоты колебаний и их амплитуды на содержание карбида кремния в никеле для суспензии с микрометровыми и субмикронными частицами. Показано, что повышение частоты снижает эффективность доставки и захвата микрометровых частиц карбида кремния растущим никелем, но интенсифицирует включение субмикронного порошка SiC. Увеличение амплитуды колебаний для обоих исследованных электролитов повышает содержание SiC. При этом частицы SiC внедряются в покрытия неоднородно.

4. Исследовано влияние состава композиционных покрытий на их микротвердость. Показано, что больших значений микротвердости можно достичь в системе с микрометровыми частицами карбида кремния.

Список литературы

1. Pinate S., Ispas A., Leisner P., Zanella C. Electrocodeposition of Ni composites and surface treatment of SiCnano-particles // Surface & Coatings Technology. 2021. V. 406. On-line публикация. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897220313335>. doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126663
2. Tudela I., Zhang Y., Pal M., Kerr I. Cobley A. Ultrasound-assisted electrodeposition of composite coatings with particles // Surface and Coatings Technology. 2014. V. 259, Part C. P. 363–373.
3. PrekshyaNath, Deepak Kumar Sahu, ArchanaMallik. Physicochemical and corrosion properties of sono-electrodeposited Cu-Ni thin films // Surface and Coatings Technology. 2016. V. 307, Part A. P. 772-780
4. Muralidhara H.B., Nayake Y.A., Balasubramanyam J., Kumar K.Y., Hanumanthappa H., Veena M.S. Electrodeposition of Zn-Graphite nanoparticles composite and their characterization // J. Chem. Pharm. Res. 2012. V. 4. P. 440–449.
5. Maurin G., Lavanant A. Electrodeposition of nickel/silicon carbide composite coatings on a rotating disc electrode // Journal of applied electrochemistry. 1995. V. 25. P. 1113-1121.
6. Badarulzaman N.A.,Purwadaria S., Mohamad A.A., Ahmad Z.A. The production of nickel–alumina composite coatingvia electroplating // Ionics 2009. V. 15. P. 603–607.
7. Johal C.P.S., Kalantary M.R., Gabe D.R. Vibratory agitation for electrodeposition: Ill electrodeposition of composites // Trans IMF. 1989. V. 67, 31-34.
8. Lapinski J., Pletcher D., Walsh F.C. The electrodeposition of nickel–graphite composite layers // Surface and Coatings Technology.2011. V. 205, I. 21–22, P. 5205-5209

9. Osborne S.J., Sweet W.S., Vecchio K.S., Talbot J.B. Electroplating of Copper–Alumina Nanocomposite Films with an Impinging Jet Electrode // Journal of The Electrochemical Society. 2007. V. 154, N. 8 P. D394-D399
10. Thiemig D., Bund A. Talbot J.B. Electrocodeposition of Nickel Nanocomposites Using an Impinging Jet Electrode // Journal of The Electrochemical Society. 2007. V. 154. N. 10. P. D510 – D515.
11. Walsh F.C., Ponce de Leon C. A review of the electrodeposition of metal matrix composite coatings by inclusion of particles in a metal layer: an established and diversifying technology // Transactions of the IMF. 2014 V. 92 N. 2. P. 83-98.
12. Helle K., Walsh F.C. Electrodeposition of Composite Layers Consisting of Inert Inclusions in a Metal Matrix // Trans. IMF. 1997. V. 75. P. 53–58.
13. White C., Foster J.A Study of Particle-Cathode Adhesion during the Formation of Electrodeposited Composite Coatings // Transactions of the IMF. 1978. V. 56, I. 1 P. 92-96.
14. Krsikov A.V., Krasikov V.L. Effect of the Composition of Pyrophosphate Electrolyte on the Kinetics of Cobalt Electrodeposition // Russian journal of applied chemistry. 2009. V. 82., N. 5. P. 792-796.
15. Красиков В.Л., Александрова Г.С. Особенности катодного выделения водорода из слабокислых растворов, содержащих соль алюминия // Известия СПбГТИ(ТУ). 2012. № 17(43). С. 31-34.

УДК 669

Формирование структуры твердых сплавов на основе WC-Co с субмикронным зерном

Лукина Е.А.¹, к.т.н.; Заводов А.В.¹; Ефимочкин И.Ю.¹

admin@viam.ru

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

Аннотация:

Представлены результаты исследования структуры твердых сплавов. Проведён сравнительный анализ материала твердосплавных фрез российского и зарубежного производства.

Ключевые слова:

твердый сплав

Уникальное сочетание высокой твердости, вязкости разрушения, прочности и износостойкости делает материалы на основе WC незаменимыми в области механической обработки материалов, а именно в производстве твердосплавного инструмента. Комплекс свойств, таких как твердость, теплопроводность, прочность при изгибе, определяются несколькими структурно-фазовыми факторами, такими как: размер зерна, доля Co-связки, минимизация свободного углерода и исключение паразитных η -фаз (крупные включения сложных карбидов).

Результаты, полученные в данной работе получены на объектах, представляющих собой образцы 6 фрез из материала WC-Co различных производителей, из них 5 импортных (Wa2, Cer, G11, S9, M3) и 1 отечественная (A04). В работе проведён сравнительный анализ материала шести твердосплавных фрез. Структура всех образцов представляет собой огранённые зёрна карбида вольфрама WC, разделённые прослойками Co-связки. Исследованные образцы по химическому составу характеризуются различным содержанием углерода и элементов-ингибиторов (Cr, V). В работе приведены расчётные данные оптимальных значений содержания углерода, при которых весь углерод идёт на образование зёрен WC. Металлографические исследования показали структурную неоднородность, характерную для образцов G11 и A04. На образце A04 наблюдались одиночные крупные зёрна, а также их скопления. В образцах G11 по всему объёму распределены островки Co-связки, в которых практически отсутствуют зёрна карбида вольфрама. Неоднородность структуры (скопления крупных зёрен WC и «островки» Co-связки) обусловлена отклонениями содержания углерода от оптимального значения.

Показано, что зависимость между размером зерна и твердостью обратно пропорциональна. Пересчёт размера зерна на удельную долю межфазной поверхности позволили получить прямую взаимосвязь со значениями твердости. При этом уменьшение зерна WC до 0,3 мкм приводит

к значительному росту твердости материала ввиду резкого увеличения межфазной поверхности WC/Co.

Экспериментально обосновано применение магнитных методов оценки структуры с целью сокращения временных затрат. Размер зерна WC и доля Co-фазы могут быть оценены путём измерения коэрцитивной силы и намагниченности насыщения, при этом значение объёмной доли Co-фазы может быть получено непосредственно из измерений. Приведено объяснение обратной зависимости размера зерна WC и коэрцитивной силы. Определяющим фактором роста коэрцитивной силы является увеличение доли межфазных границ WC/Co, являющимися границами доменов ферромагнитной Co-связки. При этом метод применим только в случае отсутствия в материале пористости, которая может искажать результаты измерений.

С целью подавления роста зерна карбида все производители твердых сплавов легируют материал хромом. В составе материалов только двух производителей были обнаружены дополнительные добавки ванадия, также сдерживающего рост зерна. Методом локального рентгеноспектрального анализа изучен характер распределения Cr и V в объёме Co-фазы. Обнаружено, что Cr равномерно распределён по Co-связке, в то время как V концентрируется на межфазных границах.

Системные требования: Intel Pentium; 1,3 ГГц и выше; Windows 7/10; Adobe Reader 6.0 и выше; дисковод CD-ROM.

Использованное программное обеспечение: Microsoft Office Word 2010

Статьи представлены в авторской редакции

За содержание статей, точность приведенных фактов и цитирование
несут ответственность авторы публикаций

Объем издания: 2 Мб.

Тираж 100 экз.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» Государственный научный центр Российской Федерации (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

Изд-во НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ

admin@viam.ru