

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

Известия вузов

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

# ***Порошковая металлургия***

## ***и функциональные покрытия***

**2021**  
**Том 15, № 3**

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



Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2021. Т. 15. № 3

# ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

# POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

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

## Том 15 - № 3 - 2021

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

### Учредители

**ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»»**

Адрес: 119991, Москва, Ленинский пр-т, 4  
<http://www.misis.ru>

### ООО «Калвис» (издательство)

Фактический адрес: 119991, Москва, Ленинский пр-т, 4 (корп. 4г, оф. 405)

Почтовый адрес: 119991, Москва, а/я 28 для ООО «Калвис»  
<http://www.kalvis.ru>

### Редакция журнала

Фактический адрес: 119991, Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС» (корп. 4г, оф. 203)

Почтовый адрес: 119991, Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС», редакция журнала «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия» (яч. 164)

Тел.: (495) 638-45-35

E-mail: [izv.vuz@misis.ru](mailto:izv.vuz@misis.ru)

Интернет: <http://powder.misis.ru>

Ведущий редактор: Соснина О.В.

Выпускающий редактор: Кудинова А.А.

Дизайн и верстка: Легкая Е.А.

### Подписка

Агентство «Урал-пресс»

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

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

Формат 60×88 1/8. Печ. л. 10

Подписано в печать 15.09.2021 г.

Свидетельство о регистрации № ФС77-27955 от 12.04.2007 г.

Перерегистрация 25.09.2020 г. ПИ № ФС77-79230

### Главный редактор

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

### Редакционная коллегия

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

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

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

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

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

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

Ильющенко А.Ф. — докт. техн. наук, чл.-кор. НАН Беларуси, проф., ГНПО ПМ НАН Беларуси, Минск

Колобов Ю.Р. — докт. физ.-мат. наук, проф., НИУ «БелГУ», Белгород

Комлев В.С. — докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., ИМЕТ РАН, Москва

Королев Ю.М. — докт. техн. наук, проф., НТА «Порошковая металлургия», Москва

Костиков В.И. — докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

Левинский Ю.В. — докт. техн. наук, проф., МТУ (МИТХТ), Москва

Лигачев А.Е. — докт. физ.-мат. наук, проф., ИОФ РАН, Москва

Лозован А.А. — докт. техн. наук, проф., МАИ (НИУ), Москва

Лопатин В.Ю. — канд. техн. наук, доцент, НИТУ «МИСиС», Москва

Лысак В.И. — докт. техн. наук, акад. РАН, проф., ВолгГТУ, Волгоград

Макаров А.В. — докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, ИФМ УрО РАН, УрФУ, Екатеринбург

Максимов Ю.М. — докт. техн. наук, проф., ТНЦ СО РАН, Томск

Набойченко С.С. — докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., УрФУ, Екатеринбург

Оглезнева С.А. — докт. техн. наук, проф., ПНИПУ, Пермь

Орданьян С.С. — докт. техн. наук, проф., СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург

Петржиж М.И. — докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

Поляков В.В. — докт. физ.-мат. наук, проф., АлтГУ, Барнаул

Попович А.А. — докт. техн. наук, чл.-кор. РАЕН, проф., СПбГПУ, Санкт-Петербург

Ремпель А.А. — докт. техн. наук, акад. РАН, проф., ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург

Чукин М.В. — докт. техн. наук, проф., МГТУ, Магнитогорск

Шляпин С.Д. — докт. техн. наук, проф., МАИ (НИУ), Москва

Штанский Д.В. — докт. физ.-мат. наук, НИТУ «МИСиС», Москва

Шулов В.А. — докт. физ.-мат. наук, проф., МАИ (НИУ), Москва

Chen Pengwan — Prof., Dr., Beijing Institute of Technology, Beijing, P.R. China

Danninger H. — Prof., Dr., Techn. University Wien, Austria

Derin Bora — Assoc. Prof., Dr., Istanbul Technical University, Maslak, Istanbul, Turkey

Estrin Yu. — Prof., Dr., Monash University, Clayton, Australia

Feng Peizhong — Prof., Dr., China University of Mining and Technology, Xuzhou, P.R. China

Fu Zhengyi — Prof., Dr., Wuhan University of Technology, Wuhan, P.R. China

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

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

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

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

Orrù Roberto — Prof., Dr., University of Cagliari, Cagliari, Italy

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

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

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

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

© «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия», 2021 г.

# IZVESTIYA VUZOV POROSHKOVAYA METALLURGIYA I FUNKTSIONAL'NYE POKRYTIYA

# POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

Scientific and Technical Journal  
Founded in 2007  
4 numbers per year

## Vol. 15 - № 3 - 2021

Journal is included into the list of the scientific journals recommended by the Highest Attestation Commission of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation for publishing the results of doctoral and candidate dissertations.  
Abstracting/Indexing: RSCI (Russian Science Citation Index) to Web of Science platform, Ulrich's Periodicals Directory, VINITI Database (Abstract Journal).

## Founders

**National University of Science and Technology «MISIS»**

**Address:** NUST «MISIS», Leninskii pr. 4, Moscow, 119991 Russia

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

## LLC «Kalvis» (Publisher)

**Actual address:** off. 405, Leninskii pr. 4g,  
Moscow, 119991 Russia

**Address for correspondence:** p/o box 28, LLC «Kalvis»,  
Moscow, 119991 Russia

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

## Editorial Staff

**Editorial office address:** off. 203, NUST «MISIS», Leninskii pr. 4g,  
Moscow, 119991 Russia

**Address for correspondence:** «Izvestiya vuzov.  
Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya» (box 164),  
NUST «MISIS», Leninskii pr., 4, Moscow, 119991 Russia

**Phone:** (495) 638-45-35

**E-mail:** [izv.vuz@misis.ru](mailto:izv.vuz@misis.ru)

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

**Leading editor:** Sosnina O.V.

**Executive editor:** Kudinova A.A.

**Layout designer:** Legkaya E.A.

## Subscription

Ural-Press Agency

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

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

Format 60×88 1/8. Quires 10

Signed print 15.09.2021

Certificate of registration No. FS77-27955 (12.04.2007)

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

© ПИ и ФП, NUST «MISIS», LLC «Kalvis», 2007

© «Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya»,  
NUST «MISIS», LLC «Kalvis», 2007

© «Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya  
i Funktsional'nye Pokrytiya», 2021

## Editor-in-Chief

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

## Editorial Board

**Alymov M.I.** – Dr. Sci., Corresponding Member of the RAS, Institute of Structural Macrokine-  
tics and Materials Sciences, Moscow reg., Chernogolovka, Russia

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

**Bagliuk G.A.** – Prof., Dr. Sci., Acad. of the NASU, IPMS NASU, Kiev, Ukraine

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

**Chen Pengwan** – Prof., Dr., Beijing Institute of Technology, Beijing, P.R. China

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

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

**Derin Bora** – Assoc. Prof., Dr., Istanbul Technical University, Maslak, Istanbul, Turkey

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

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

**Feng Peizhong** – Prof., Dr., China University of Mining and Technology, Xuzhou, P.R. China

**Fu Zhengyi** – Prof., Dr., Wuhan University of Technology, Wuhan, P.R. China

**Ilyushchenko A.F.** – Prof., Dr. Sci., Corresponding Member of the NAS of Belarus,  
State Research and Production Powder Metallurgy Association, Minsk, Belarus

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

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

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

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

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

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

**Levinsky Yu.V.** – Prof., Dr. Sci., Moscow Technological University (MITHT), Moscow, Russia

**Ligachyov A.E.** – Prof., Dr. Sci., Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences,  
Moscow, Russia

**Lopatin V.Yu.** – Cand. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

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

**Lysak V.I.** – Prof., Dr. Sci., Acad. of the RAS, Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

**Makarov A.V.** – Dr. Sci., Corresponding Member of the RAS, M.N. Mikheev Institute of Metal Physics  
of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ural Federal University,  
Ekaterinburg, Russia

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

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

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

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

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

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

**Orri Roberto** – Prof., Dr., University of Cagliari, Cagliari, Italy

**Petrzhik M.I.** – Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## Содержание

### Процессы получения и свойства порошков

**Кузьмин М.П., Кондратьев В.В., Кузьмина А.С.,  
Бурдонов А.Е., Jia Q. Ran**

Образование углеродных нанотрубок и микрокремнезема  
в ходе получения кристаллического кремния в трехфазных  
рудно-термических печах ..... 4

### Теория и процессы формования и спекания порошковых материалов

**Мариева М.А., Шацов А.А.**

Управление гистерезисными свойствами в порошковых сплавах  
на основе системы Fe–Cr–Co ..... 14

**Дорофеев В.Ю., Свиридова А.Н., Самойлов В.А.**

Формирование структуры и свойств горячедеформированных  
порошковых сталей, микролегированных натрием и кальцием,  
при термической и термомеханической обработках ..... 22

### Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)

**Богатов Ю.В., Щербakov В.А.**

Влияние механической активации и параметров горения  
на СВС-компактирование карбида титана ..... 34

**Санин В.В., Агеев М.И., Капланский Ю.Ю., Петржик М.И.**

Влияние легирующих добавок молибдена и рения на структуру  
и свойства литого сплава NiAl–Cr–Co ..... 43

### Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия

**Алван Х.Л., Макаров А.В., Соболева Н.Н., Коробов Ю.С.,  
Шумяков В.И., Лежнин Н.В., Завалишин В.А.**

Применение разработанной методики оценки кавитационного  
воздействия для анализа эрозионной стойкости  
металлокерамических газотермических покрытий ..... 62

**Сытченко А.Д., Кабилдина С.Б., Кирюханцев-Корнеев Ф.В.**

Влияние концентрации азота в газовой смеси на структуру  
и свойства покрытий Zr–B–(N), полученных методом высокоомощного  
импульсного магнетронного распыления ..... 71

## Contents

### Production Processes and Properties of Powders

**Kuz'min M.P., Kondratiev V.V., Kuz'mina A.S.,  
Burdonov A.E., Jia Q. Ran**

Formation of carbon nanotubes and microsilica when obtaining  
crystalline silicon in three-phase electric ore smelting  
furnaces ..... 4

### Theory and Processes of Formation and Sintering of Powder Materials

**Marieva M.A., Shatsov A.A.**

Control of hysteretic properties in powder alloys based  
on the Fe–Cr–Co system ..... 14

**Dorofeyev V.Yu., Sviridova A.N., Samoilov V.A.**

Formation of structure and properties of hot-deformed powder steels  
microalloyed with sodium and calcium during thermal  
and thermomechanical treatment ..... 22

### Self-Propagating High-Temperature Synthesis

**Bogatov Yu.V., Shcherbakov V.A.**

Effect of mechanical activation and combustion parameters on titanium  
carbide SHS compaction ..... 34

**Sanin V.V., Aheiev M.I., Kaplanskii Yu.Yu., Petrzhik M.I.**

Influence of molybdenum and rhenium alloying additives  
on NiAl–Cr–Co cast alloy structure and properties ..... 43

### Nanostructured Materials and Functional Coatings

**Alwan H.L., Makarov A.V., Soboleva N.N., Korobov Yu.S.,  
Shumyakov V.I., Lezhnin N.V., Zavalishin V.A.**

Using the developed cavitation test to evaluate erosion  
resistance of cermet thermal sprayed  
coatings ..... 62

**Sytchenko A.D., Kabildina S.B., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V.**

Effect of nitrogen concentration in a gas mixture on the structure  
and properties of Zr–B–(N) coatings obtained  
by the HIPIMS method ..... 71

УДК 669.7; 661.68

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-3-4-13

## Образование углеродных нанотрубок и микрокремнезема в ходе получения кристаллического кремния в трехфазных рудно-термических печах

© 2021 г. **М.П. Кузьмин<sup>1,2</sup>, В.В. Кондратьев<sup>2</sup>, А.С. Кузьмина<sup>2</sup>,  
А.Е. Бурдонов<sup>2</sup>, Jia Q. Ran<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Байкальский государственный университет (БГУ), г. Иркутск, Россия

<sup>2</sup> Иркутский национальный исследовательский технический университет (ИРНИТУ), г. Иркутск, Россия

<sup>3</sup> Университет Шэньчжэня, г. Шэньчжэнь, КНР

Статья поступила в редакцию 11.05.21 г., доработана 16.06.21 г., подписана в печать 21.06.21 г.

**Аннотация:** Объем ежегодно образующихся отходов кремниевого производства в Иркутской обл. составляет 20 тыс. т/год, а объем накопленных на трех шламовых полях АО «Кремний» отходов превышает 3 млн м<sup>3</sup>. Основным видом отходов производства кристаллического кремния является пыль систем газоочистки рудно-термических печей. В связи с этим в настоящей работе проведено исследование ее химического состава и возможностей использования входящих в ее состав ценных компонентов – аморфного кремнезема и углеродных нанотрубок (УНТ). Показана возможность разделения данного продукта методом флотации на 3 составляющие – песковую фракцию, камерный продукт, обогащенный SiO<sub>2</sub>, и пенный продукт, обогащенный углеродом в форме УНТ. Изучена структура углеродных нанотрубок и определены их физико-механические свойства: модуль упругости (2000 ГПа), предел прочности (75 ГПа) и теплопроводность (4000 Вт/(м·К)). Проведены расчеты количества тепла, необходимого для получения 1 кг УНТ в рудно-термических печах. На основе материального баланса электроплавки технического кремния установлено, что в ходе эндотермического процесса на 1 т кристаллического кремния образуется 153 кг УНТ, а также 336 кг камерного продукта, который на 75 % состоит из частиц аморфного микрокремнезема. По результатам расчетов теплового эффекта и энергии Гиббса реакций образования аморфного микрокремнезема выявлено, что все процессы являются экзотермическими, а наибольшей термодинамической вероятностью обладает процесс окисления кислородом воздуха твердых частиц карбида кремния ( $2\text{SiC} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{SiO}_2 + 2\text{CO}$ ). Проведен расчет экономической эффективности использования аморфного кремнезема для получения литейных силуминов, результаты которого наглядно демонстрируют быстрый срок окупаемости (6 мес.), а также высокий уровень его доходности (819 672 долл. США).

**Ключевые слова:** производство кремния, кристаллический кремний, пыль кремниевого производства, аморфный микрокремнезем (АМК), углеродные нанотрубки (УНТ), флотация, энергетический баланс.

**Кузьмин М.П.** – канд. техн. наук, проректор по международной деятельности БГУ (664003, г. Иркутск, ул. Ленина, 11), доцент кафедры металлургии цветных металлов ИРНИТУ (664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83).  
E-mail: mike12008@yandex.ru.

**Кондратьев В.В.** – канд. техн. наук, руководитель Инновационно-технологического центра ИРНИТУ.  
E-mail: kv@istu.edu.

**Кузьмина А.С.** – канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры радиоэлектроники и телекоммуникационных систем ИРНИТУ.  
E-mail: kuzmina.istu@gmail.com.

**Бурдонов А.Е.** – канд. техн. наук, доцент кафедры обогащения полезных ископаемых и охраны окружающей среды ИРНИТУ. E-mail: slimbul@inbox.ru.

**Jia Q. Ran** – PhD, доцент Колледжа мехатроники и управления Университета Шэньчжэня (3688 Nanhai ave., Shenzhen, Guang Dong Province, China). E-mail: ranjiaqi26@szu.edu.cn.

**Для цитирования:** Кузьмин М.П., Кондратьев В.В., Кузьмина А.С., Бурдонов А.Е., Jia Q. Ran. Образование углеродных нанотрубок и микрокремнезема в ходе получения кристаллического кремния в трехфазных рудно-термических печах. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2021. Т. 15. № 3. С. 4–13. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-3-4-13.

## Formation of carbon nanotubes and microsilica when obtaining crystalline silicon in three-phase electric ore smelting furnaces

M.P. Kuz'min<sup>1,2</sup>, V.V. Kondratiev<sup>2</sup>, A.S. Kuz'mina<sup>2</sup>, A.E. Burdonov<sup>2</sup>, Jia Q. Ran<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Baikal State University, Irkutsk, Russia

<sup>2</sup> Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia

<sup>3</sup> Shenzhen University, Shenzhen, China

Received 11.05.2021, revised 16.06.2021, accepted for publication 21.06.2021

**Abstract:** The volume of silicon waste generated annually in the Irkutsk Region is 20 thousand tons per year, and the volume of waste accumulated in three sludge fields of JSC «Silicon» exceeds 3 million m<sup>3</sup>. The main type of crystalline silicon production waste is dust from gas cleaning systems of electric ore smelting furnaces. In this regard, this paper studies its chemical composition and the possibilities of using valuable components (amorphous silica, carbon nanotubes (CNT)) included in its composition. The study demonstrates that it is possible to separate this product by flotation into 3 components — sand fraction, flotation tailings enriched in SiO<sub>2</sub>, and froth enriched in carbon in the form of CNT. The structure of carbon nanotubes was studied and their physical and mechanical properties were determined: elastic modulus (2000 GPa), tensile strength (75 GPa), and thermal conductivity (4000 W/(m·K)). The amount of heat required to obtain 1 kg of CNT in electric ore smelting furnaces was calculated. Based on the material balance of commercial silicon electric smelting, it was found that 153 kg of CNT and 336 kg of flotation tailings are formed per ton of crystalline silicon during the endothermic process. Flotation tailings consist of 75 % amorphous microsilica particles. According to heat effect and Gibbs energy calculations made for amorphous microsilica formation reactions, it was found that all processes are exothermic, and the process of solid silicon carbide particles ( $2\text{SiC} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{SiO}_2 + 2\text{CO}$ ) oxidation with air oxygen has the highest thermodynamic probability. The economic efficiency of using amorphous silica to produce casting silumins was calculated, and its results clearly demonstrate a quick payback period (6 months), as well as a high level of its profitability (USD 819672).

**Keywords:** silicon production, crystalline silicon, silicon dust, amorphous microsilica (AMS), carbon nanotubes (CNT), flotation, energy balance.

**Kuz'min M.P.** – Cand. Sci. (Eng.), Vice-rector for International relations, Baikal State University (664003, Russia, Irkutsk, Lenin str., 11), Associate professor of the Department of metallurgy of non-ferrous metals, Irkutsk National Research Technical University (INRTU) (664074, Russia, Irkutsk, Lermontov str., 83). E-mail: mike12008@yandex.ru.

**Kondratiev V.V.** – Cand. Sci. (Eng.), Head of Innovation and technology center, INRTU. E-mail: kv@istu.edu.

**Kuz'mina A.S.** – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Research fellow, Department of radio electronics and telecommunication systems, INRTU. E-mail: kuzmina.istu@gmail.com.

**Burdonov A.E.** – Cand. Sci. (Eng.), Associate professor, Department of mineral processing and environmental protection, INRTU. E-mail: slimbul@inbox.ru.

**Jia Q. Ran** – PhD, Assistant professor, College of mechatronics and control engineering, Shenzhen University (3688 Nanhai ave., Shenzhen, Guang Dong Province, China). E-mail: ranjiaqi26@szu.edu.cn.

**For citation:** Kuz'min M.P., Kondratiev V.V., Kuz'mina A.S., Burdonov A.E., Jia Q. Ran. Formation of carbon nanotubes and microsilica when obtaining crystalline silicon in three-phase electric ore smelting furnaces. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2021. Vol. 15. No. 3. P. 00–00 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-3-4-13.

## Введение

Процесс электротермического получения кремния весьма энерго- и материалоемкий. Поэтому основные мощности производства кремния технической чистоты расположены в Восточной Сибири, обладающей дешевыми топливно-энергетическими и сырьевыми ресурсами. В данном регионе высокими темпами развиваются мощные топливно-энергетические базы на месторождениях дешевых углей, пригодных для открытой добы-

чи, а также на основе богатейших запасов энергии гидроэлектростанций Ангарского и Енисейского каскадов [1]. В настоящее время на территории России производство кремния технической чистоты освоено на Урале (г. Каменск-Уральский) и в Иркутской обл. (г. Шелехов).

Для производства технического кремния используют открытые (без свода) электродуговые печи: однофазные малой (5–6 МВА), трехфазные

средней (16,5 МВА) и большой (25 МВА) мощности [2]. Наиболее существенной составляющей материального баланса рудно-восстановительной печи практически для любого процесса являются печные газы, которые в основном содержат монооксид углерода (60–90 %) [1, 2]. Кроме того, они имеют в своем составе  $\text{CO}_2$  (0,6–14,2 %), кислород (0,1–2,8 %), водород (0,2–14,1 %), азот и углеводороды (3,0–25,4 %).

Печные газы образуются в зоне «реакционных тиглей» и удаляются из ванны печи через вышележащие слои шихты с большой скоростью, определяемой величиной избыточного давления в тигле. При этом в процессе тепло- и массообмена между печными газами и шихтой в ванне вышележащие слои шихты нагреваются за счет охлаждения отходящих газов, и в них осаждаются частицы пыли, конденсируется газообразный монооксид кремния и т.д. Механизм уноса пыли с отходящими печными газами связан с испарением восстановленных элементов из оксидов, содержащихся в кварците и золе восстановителей, конденсацией и диспропорционированием  $\text{SiO}_{(г)}$ , протекающим с образованием тонкодисперсных частиц кремнезема и кристаллического кремния [3]. Твердые частицы пыли проходят через слой шихты, выполняющий функцию зернистого фильтра. После этого часть пыли уносится за пределы печного пространства с отходящими газами, а часть — улавливается шихтой и возвращается в реакционную зону [2–4].

Газопылевой режим работы печи является наиболее чувствительным и наименее инерционным для более мощных агрегатов. Изменение количества и запыленности печных газов зависит от ряда факторов, главными из которых являются:

- электрическая мощность печи;
- величина фазового напряжения на электроде (превышение критического значения напряжения приводит к многократному увеличению запыленности газов);
- химический и фракционный составы шихтовых материалов (в случае большого количества мелких кусков (размером менее 1–3 мм) в шихте резко возрастает механический унос частиц шихты с газовым потоком);
- глубина погружения электродов в ванну (в шихту), определяющая высоту фильтрующего слоя шихты, задерживающего физическое тепло и уносимые частицы пылевидных ценных компонентов;
- теплофизические свойства шихтовых материалов (теплоемкость и теплопроводность).

На долю частиц, размер которых не превышает 2 мкм, приходится основная масса пыли. В промышленных печах мощностью 16,5–63,0 МВА более крупные частицы пыли (>2 мкм) образуются в результате дробления и механического истирания кусков загружаемой шихты при прохождении их по трактам шихтоподачи [5–15].

Для печи с производительностью 1,1  $t_{\text{Si}}$ /ч количество пыли составляет 1,37 т на 1 т кремния [2]. Объем ежегодно образующихся отходов АО «Кремний» (г. Шелехов) достигает 20 тыс. т/год, а объем накопленных на трех шламовых полях отходов превышает 3 млн  $\text{м}^3$ . В Иркутской обл. количество накопленных фтор-, углерод- и кремнийсодержащих отходов достигает 13 млн т, что оказывает серьезную нагрузку на территории, прилегающие к металлургическим предприятиям [7, 9].

В связи с отмеченными выше фактами возникает проблема использования отходов промышленного производства кремния для получения из них сырья и его применения.

Целью работы являлось исследование отходов кремниевого производства с точки зрения выделения из них таких ценных компонентов, как углеродные нанотрубки (УНТ) и аморфный микрокремнезем (АМК), оценка энергетического баланса процессов их образования, а также определение термодинамических свойств и механизма протекания данных процессов.

## Материалы и методы исследования

Разделение исходной пыли кремниевого производства (пыль систем газоочистки АО «Кремний») и выделение из нее ценных компонентов (УНТ и АМК) осуществлялось методом флотации. При этом были использованы следующие флоторагенты: пенообразователи — дизельное топливо, керосин; собиратели — сосновое масло, диметилфосфат. Коагуляция пенного и камерного продуктов осуществлялась с использованием раствора сульфата алюминия (с концентрацией 10 г/л), а флокуляция — с помощью раствора магнафлока (0,1 г/л).

Составы исходной пыли кремниевого производства, а также пенного и камерного продуктов флотации определяли на рентгенофлуоресцентном спектрометре S4 Pioneer (Германия).

Изучение структуры пенного и камерного продуктов, а также вида и основных характеристик образующихся нано- и микроструктур проводили

методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью микроскопа JIB-4500 Multibeam («JEOL», Япония), оснащенного энергодисперсионным детектором X-Max («Oxford Instruments», Великобритания). Для лучшей характеристики структуры углеродных нанотрубок перед СЭМ проводилось их разделение в метаноле. Методом математического моделирования [10–17] были определены такие физико-механические параметры УНТ, как модуль упругости, предел прочности и теплопроводность (при  $T = 300$  К).

Термодинамические расчеты комплекса процессов образования аморфного микрокремнезема выполнялись при стандартной температуре 298 К на основе данных о стандартных значениях основных физико-химических величин (энтальпии образования ( $\Delta H$ ), энергии Гиббса ( $\Delta G$ )), а также с использованием программ PANDAT, CHS Chemistru 5 и Селектор [16, 17]. Расчеты проводились с использованием классического уравнения изотермы Вант—Гоффа, справочных данных по стандартным величинам энтальпии образования, энтропии ( $\Delta S$ ), температурным рядам теплоемкостей, а также температурам и тепловым эффектам фазовых переходов. Поскольку исходные данные по стандартным значениям термодинамических функций для ряда рассматриваемых химических соединений в литературных источниках и используемых программных продуктах отсутствуют или не согласуются между собой, были применены известные и адаптированные методы приближенных расчетов [18–24].

## Результаты и их обсуждение

Состав исходной пыли кремниевого производства представлен в табл. 1. В ходе флотации удалось разделить данный продукт на 29 % песковой фракции, 40 % пенного продукта, обогащенного

углеродом, а также 31 % камерного продукта, обогащенного  $\text{SiO}_2$  (табл. 1). При получении 1 т кремния образуется 314,65 кг песковой фракции, 434 кг пенного и 336,35 кг камерного продуктов.

Пенный продукт после флотации обогащен углеродом (74,04 %) и содержит 21,25 %  $\text{SiO}_2$ , от которого избавлялись путем его обработки плавиковой кислотой.

На СЭМ-изображениях пенного продукта (рис. 1) видно, что в нем содержатся углеродные нанотрубки. Установлено, что при карботермическом восстановлении кремния УНТ формируются в ходе каталитического разложения газообразных углеводородов, получаемых в ходе пиролиза восстановителей (древесный уголь, нефтяной кокс, каменный и бурый угли). В продуктах пиролиза содержатся летучие, жидкие и твердые вещества ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , бензол и др.). При разложении газа при температуре 1100 °С образуются свободные атомы углерода, конденсирующиеся затем на более холодной подложке, формируя наноструктуры.

Воздействие на УНТ сфокусированным пучком ионов галлия позволило установить, что они являются одностенными (см. вставку на рис. 1, б). Для лучшей характеристики структуры УНТ перед исследованием методом СЭМ также проводилось их разделение в метаноле (вставка на рис. 1, в) [25–27]. Это позволяет утверждать, что все углеродные нанотрубки являются одностенными, а разделение их скоплений в метаноле предотвращает повреждение поверхности УНТ и обеспечивает снижение их склонности к последующей агломерации.

Углеродные нанотрубки обладают хорошей электропроводностью, высокими эмиссионными характеристиками, химической стабильностью при существующей пористости, а также способностью присоединять к себе различные химические

Таблица 1. Химический состав исходной пыли кремниевого производства, пенного и камерного продуктов

Table 1. Chemical composition of initial silicon production dust, froth and flotation tailings

| Наименование     | Содержание, мас. % |                |                       |       |                         |                        |               |                      |       |                |        |                         |                        |       |
|------------------|--------------------|----------------|-----------------------|-------|-------------------------|------------------------|---------------|----------------------|-------|----------------|--------|-------------------------|------------------------|-------|
|                  | C                  | $\text{SiO}_2$ | $\text{Na}_2\text{O}$ | MgO   | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{P}_2\text{O}_5$ | $\text{SO}_3$ | $\text{K}_2\text{O}$ | CaO   | $\text{TiO}_2$ | MnO    | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{V}_2\text{O}_5$ | Cl    |
| Исходная пыль    | 44,59              | 52,55          | 0,086                 | 0,165 | 0,295                   | 0,059                  | 0,947         | 0,255                | 0,841 | 0,01           | 0,0172 | 0,157                   | —                      | —     |
| Пенный продукт   | 74,04              | 21,25          | 0,25                  | 0,12  | 0,36                    | 0,06                   | 1,94          | 0,16                 | 0,71  | 0,01           | 0,02   | 0,53                    | 0,01                   | —     |
| Камерный продукт | 22,04              | 75,12          | 0,252                 | 0,182 | 0,746                   | 0,061                  | 0,238         | 0,209                | 0,448 | 0,0064         | 0,015  | 0,629                   | —                      | 0,017 |

радикалы [10–16]. Эти особые свойства обеспечивают высокую востребованность УНТ во всех областях материаловедения.

Известно, что углеродные нанотрубки получают в результате десублимации графита. По

данным [10] температура образования УНТ составляет 2700 °С, а температура сублимации углерода — 3780 К.

В ходе исследования были определены основные физико-механические характеристики углеродных нанотрубок: модуль упругости составил 2000 ГПа, предел прочности — 75 ГПа, теплопроводность (при  $T = 300$  К) — 4000 Вт/(м·К). Таким образом, в рудно-термической печи создаются необходимые условия для образования УНТ с высокими физико-механическими свойствами.

Для оценки количества тепла, необходимого для получения 1 кг УНТ, процесс образования наноструктур был представлен в следующем виде:



где  $\Delta H_f^0$  — тепловой эффект реакции, теплота образования УНТ.

Согласно литературным данным [15, 16], теплота сгорания УНТ составляет –143 кДж/г [15, 16]. Так как молярная теплота сгорания графита составляет –395 кДж/моль, значение удельной теплоты сгорания (при  $T = 298$  К) может быть определено следующим образом:

$$Q = -395 / 12 = -32,92 \text{ кДж/г},$$

$$\begin{aligned} \Delta H_f^0 &= -32,92 - (-143) = \\ &= 110,08 \text{ кДж/г} = 110080 \text{ Дж/г}. \end{aligned}$$

Поскольку процесс образования УНТ эндотермический, определение значения теплового эффекта проводилось при температуре 2700 °С (2973 К) по уравнению Кирхгофа:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_f^0 + \int_{298}^{2973} \Delta C_p,$$

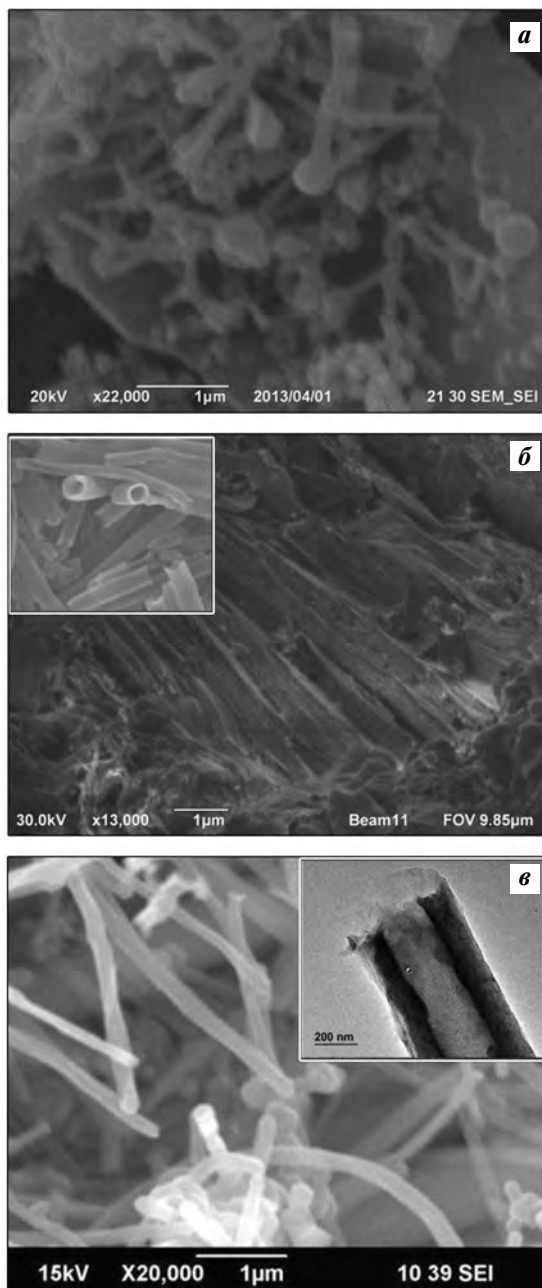
$$\Delta C_p = C_{p\text{ УНТ}} - C_{p\text{ гр}},$$

где  $\Delta C_p$  — удельная теплоемкость процесса;  $C_{p\text{ УНТ}}$  и  $C_{p\text{ гр}}$  — теплоемкости УНТ и графита.

Принимая  $C_{p\text{ УНТ}}$  равной теплоемкости твердого графита при высоких температурах, среднее значение  $C_{\text{уд. УНТ}}$  составит 3,1 Дж/(г·К). Если считать газообразный графит идеальным одноатомным газом с теплоемкостью  $C_p = \frac{5}{2}R$  ( $R$  — универсальная газовая постоянная), тогда в пересчете на углерод его удельная теплоемкость составит

$$C_{\text{уд. С, Г}} = (5 \cdot 8,31) / (2 \cdot 12) = 1,73 \text{ Дж/(г·К)},$$

$$\Delta C_p = 3,1 - 1,73 = 1,37 \text{ Дж/(г·К)},$$



**Рис. 1.** СЭМ-изображения пенного продукта

**а** — после флотации (конгломераты одностенных углеродных нанотрубок); **б, в** — после обработки плавиковой кислотой

**Fig. 1.** SEM image of froth

**а** — after flotation (conglomerates of single-wall carbon nanotubes); **б, в** — after hydrofluoric acid treatment

Таблица 2. Тепловой баланс электроплавки технического кремния

Table 2. Heat balance of commercial silicon electric smelting

| Приход                  | кВт·ч          | %          | Расход                                                         | кВт·ч          | %          |
|-------------------------|----------------|------------|----------------------------------------------------------------|----------------|------------|
| Физическое тепло шихты  | 36,76          | 0,19       | Тепло эндотермических реакций                                  | 9739,78        | 2,05       |
| Электроэнергия          | 3772,44        | 20,16      | Тепло, уносимое при охлаждении расплава до температуры выпуска | 693,41         | 3,71       |
| Экзотермические реакции | 14904,4        | 79,64      | Тепло, уносимое при удалении шлака                             | 58,15          | 0,31       |
|                         |                |            | Тепло, уносимое с пылью                                        | 339,06         | 1,81       |
|                         |                |            | Тепло отходящих газов                                          | 3836,93        | 20,5       |
|                         |                |            | Тепло на нагрев и испарение воды                               | 237,07         | 1,27       |
|                         |                |            | Тепло на образование УНТ                                       | 3809,17        | 20,4       |
| <b>Итого</b>            | <b>18713,6</b> | <b>100</b> | <b>Итого</b>                                                   | <b>18713,6</b> | <b>100</b> |

$$\begin{aligned}\Delta H_T^0 &= 110089 + 1,37 \cdot (2973 - 298) = \\ &= 113753,75 \text{ Дж/г} = 113,754 \text{ кДж/г} = \\ &= 113,75 \cdot 10^3 \text{ кДж/кг} = 113,7 \cdot 10^6 \text{ Дж/кг},\end{aligned}$$

где  $C_{\text{уд. С, Г}}$  — удельная теплоемкость сухого топочного газа.

Опуская математические расчеты, приведем итоговый энергетический баланс электроплавки технического кремния для печи мощностью 16,5 МВА [9]. Расчет был произведен на 1 т технического кремния (табл. 2).

**Расчет количества тепла, необходимого для образования УНТ.** Углеродные нанотрубки обнаружены экспериментально. Известно, что процесс их образования — эндотермический, т.е. требующий затрат тепла [10, 11]. Поэтому количество тепла, которое при этом необходимо, соответствует разности между поступающим в процесс теплом, выделяемым в результате экзотермических процессов, и поглощаемым теплом (эндотермические реакции, охлаждение расплава, тепло, уносимое при удалении из печи шлака и пыли, а также при нагреве и испарении воды):

$$Q = 18713,57 - 14904,4 = 3809,17 \text{ кВт·ч.}$$

**Расчет количества УНТ, образующихся в процессе получения технического кремния.** Удельная теплота формирования УНТ в условиях электротермического процесса составляет

$$Q = 113,75 \cdot 10^3 \text{ кДж/кг} = 31,59 \text{ кВт·ч/кг.}$$

Согласно тепловому балансу при этом расход тепловой энергии составит 3809,17 кВт·ч, т.е. за 1 ч

может образоваться  $3809,17 / 31,59 = 120,59 \text{ кг}_{\text{УНТ}}/\text{ч}$ , а на 1 т кремния:  $120,59 \cdot 1,27 = 153,14 \text{ кг}$  (КПД процесса составляет 15 %). В этом случае количество формирующихся нанотрубок на 1 т кремния составит  $153,14 \cdot 0,15 = 22,97 \text{ кг}$ .

**Исследование состава камерного продукта.** Камерный продукт (см. табл. 1) в своем составе содержит аморфный (сфероидизированный) кремнезем (АМК). На рис. 2 представлены СЭМ-изображения его частиц. Видно, что частицы  $\text{SiO}_2$  имеют сферическую форму, а их размер изменяется в широком диапазоне — от 100 нм до 5 мкм. Более мелкие частицы, обладающие более высокой поверхностной энергией, прилипают к поверхности более крупных (рис. 2, б). Воздействие на частицы АМК сфокусированным пучком ионов галлия позволило установить, что они обладают поллой структурой (вставка на рис. 2, а).

Аморфный микрокремнезем является материалом широкого применения. Наиболее часто он используется для производства особого вида силиконовой резины, в качестве адсорбента, как составная часть строительных сухих смесей или в лакокрасочной промышленности. Он является постоянным компонентом для многих продуктов и изделий парфюмерной промышленности. Для некоторых видов шинной резины, применяемой для производства высококачественных покрышек, в качестве наполнителя также может использоваться АМК с довольно жесткими техническими характеристиками [26—35].

Наиболее перспективным является применение АМК в качестве источника кремния в про-

цессе производства литейных силуминов [6, 7]. Полученные в работе [9] данные свидетельствуют о возможности промышленной реализации разработанной технологии получения доэвтектических, заэвтектических и эвтектических силуминов, позволяющей повысить эффективность существующего технологического процесса получения сплавов за счет частичного исключения из него энергозатратной стадии производства технического кремния, а также снизить экологическую нагрузку на окружающую среду.

**Расчет количества тепла, необходимого для образования аморфного микрокремнезема.** В настоящее время отсутствует единое мнение относительно механизма формирования АМК. Но его существование является экспериментальным фактом.

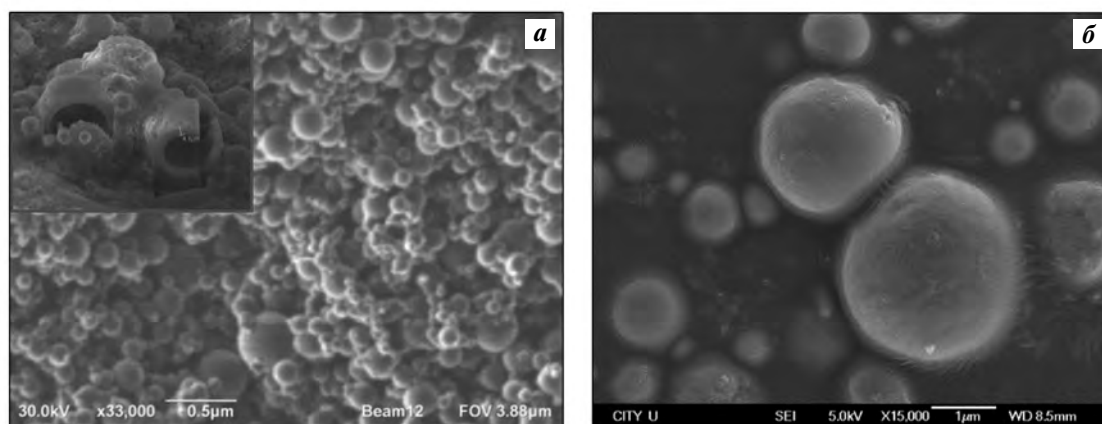
В ходе исследований было установлено, что количество камерного продукта, входящего в состав пыли циклона, на 1 т кремния составляет 336,35 кг. Согласно данным табл. 1 в нем содержится 75,12 мас.%

сфероидизированного кремнезема, что составляет 252,67 кг на 1 т кремния.

Сфероидизация представляет собой процесс перехода кристаллов (пластинчатой или игольчатой формы) в глобулярную (сферическую). Это связано с тем, что при высокой температуре увеличивается скорость диффузии и уменьшается свободная поверхностная энергия. А по сравнению с частицами неправильной формы сферические частицы имеют наименьшую поверхностную энергию.

Частицы сфероидизированного АМК заслуживают особого внимания, поскольку обладают большой удельной поверхностью, что делает этот материал незаменимым в производстве композитных материалов — строительных смесей, красок, резин, адсорбентов и т.д.

В ходе исследований был проведен термодинамический анализ химических процессов, в результате которых может быть получен аморфный микрокремнезем (табл. 3). Как видно из приведенных



**Рис. 2.** СЭМ-изображения камерного продукта (частицы кремнезема сферической формы)

**Fig. 2.** SEM images of flotation tailings (spherical silica particles)

**Таблица 3. Термодинамические данные процессов получения АМК**

**Table 3** Thermodynamic data on amorphous microsilica formation mechanisms

| № | Процесс                                                                                                                                   | $\Delta H$ ,<br>кДж/моль | $\Delta S$ ,<br>Дж/(моль·К) | $\Delta G$ ,<br>кДж/моль | $T$ , К<br>не более |
|---|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-----------------------------|--------------------------|---------------------|
| 1 | $\text{SiC} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{CH}_4$                                                                 | –414,25                  | –143,33                     | –371,538                 | 2890                |
| 2 | $2\text{SiC} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{SiO}_2 + 2\text{CO}$                                                                        | –1939,19                 | –124,41                     | –1902,116                | 15587               |
| 3 | $\text{Si}_{(\text{ж})} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$                                                                            | –943,31                  | –201,75                     | –883,189                 | 4675                |
| 4 | $2\text{SiO}_{(\text{r})} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \rightarrow \text{H}_{2(\text{r})} + \text{CO} + 2\text{SiO}_2$ | –1064,03                 | –401,77                     | –944,303                 | 2648                |
| 5 | $2\text{SiO} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{Si}$                                                                                        | –645,53                  | –330,84                     | –546,94                  | 1951                |

данных, все механизмы образования АМК могут иметь место, поскольку величина энергии Гиббса каждого процесса имеет отрицательные значения. Наибольшей термодинамической вероятностью обладает процесс окисления кислородом воздуха твердых частиц карбида кремния (см. табл. 3, п. 2).

При этом все приведенные процессы образования аморфного кремнезема экзотермические. Для расчета количества тепла, выделяемого при образовании 252,67 кг АМК, выбран процесс 5. Поскольку энтальпия его образования составляет  $\Delta H = -645,53$  кДж/моль, при формировании 252,67 кг сфероидизированного АМК выделяется  $(252670 \cdot 645,53) : 60 : 3600 = 755,1$  кВт·ч тепла.

**Расчет экономической эффективности использования микрокремнезема для получения литейных силуминов.** В ходе расчета объем продаж сплава был рассчитан на 15 млн долл. США (8036 т/год). Средняя цена на кристаллический кремний составляет 2250 долл./т, а на микрокремнезем — 25 долл./т. Поскольку в АМК содержание кремния достигает ~50 %, то стоимость увеличится в 2 раза — до 50 долл./т.

Таким образом, разница в ценах на кристаллический кремний и микрокремнезем составляет 2200 долл. Потенциальная дополнительная прибыль (не учитывающая затрат на организацию технологий) на 1 т сплава (7 % Si) составит

$$P = 2200 \cdot 0,07 = 154 \text{ долл./т.}$$

С учетом планируемого объема производства сплавов годовая потенциальная прибыль (опять же без затрат на организацию процесса) при использовании новых технологий получения силуминов будет следующей:

$$P = 154 \cdot 8036 = 1\,237\,544 \text{ долл.}$$

Ориентировочные затраты на разработку и внедрение каждого направления новых методов получения силуминов (разработка проектной документации, изготовление устройства для подачи и ввода SiO<sub>2</sub> в алюминиевый расплав, материалы и оснастка для устройств, строительно-монтажные и пусконаладочные работы) составят 443478 долл.

Поскольку в случае использования микрокремнезема кремний находится в связанном состоянии, была определена себестоимость процесса его восстановления алюминием, включающая в себя такие составляющие, как:

— материальные затраты (комплектующие — сменные роторы из боросилицированного графита, лопатки для снятия шлака, термопары; вспомо-

гательные материалы — флюсы, электроэнергия);

— затраты на оплату труда;

— отчисления на социальные нужды;

— амортизация основных фондов;

— прочие расходы (затраты на удаление Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и его вторичную переработку в электролизерах, ремонт и обслуживание установок, подготовка и обучение кадров).

В результате общая себестоимость составила 52 долл./т. Продолжительность восстановления микрокремнезема, необходимого для получения сплава, содержащего 7 % Si, находится в диапазоне 30—40 мин (в зависимости от интенсивности перемешивания, температуры расплава и вводимого в него микрокремнезема).

Дополнительная прибыль, определенная как разность между выручкой от реализации сплава, полученного по традиционной и новой технологиям, составила 102 долл./т. Таким образом, с учетом всего объема производства сплавов (на 15 млн долл.) общая ее величина будет равна

$$P = 102 \cdot 8036 = 819\,672 \text{ долл.}$$

На основе суммы капитальных затрат и прибыли, получаемой в ходе реализации проекта, может быть определен срок его окупаемости:

$$C = 443\,478 / 819\,672 = 0,54 \text{ (~6 мес.).}$$

Таким образом, технология получения силуминов с использованием аморфного микрокремнезема характеризуется быстрой окупаемостью, а ее внедрение способно обеспечить значительное повышение экономической эффективности литейного производства.

## Выводы

1. Экспериментально установлено, что пыль циклонов кремниевого производства содержит одностенные углеродные нанотрубки и аморфный микрокремнезем. Показана возможность разделения данного продукта методом флотации на 3 составляющие — песковую фракцию, камерный продукт, обогащенный SiO<sub>2</sub>, и пенный продукт, обогащенный углеродом в форме углеродных нанотрубок.

2. Результаты проведенных расчетов показали, что в ходе эндотермического процесса получения 1 т кристаллического кремния образуется 153 кг углеродных нанотрубок. При этом при получении

1 т кремния на образование УНТ затрачивается 3809,17 кВт·ч энергии.

3. Объяснен механизм образования УНТ при получении кристаллического кремния в трехфазных рудно-термических печах. Методом математического моделирования определены основные физико-механические характеристики нанотрубок: модуль упругости — 2000 ГПа, предел прочности — 75 ГПа, теплопроводность (при  $T = 300$  К) — 4000 Вт/(м·К).

4. Расчеты теплового эффекта и энергии Гиббса реакций образования частиц аморфного микрокремнезема показали, что все процессы являются экзотермическими, а наибольшей термодинамической вероятностью обладает реакция окисления кислородом воздуха твердых частиц карбида кремния ( $2\text{SiC} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{SiO}_2 + 2\text{CO}$ ).

5. Расчет экономической эффективности использования аморфного микрокремнезема для получения литейных силуминов демонстрируют быстрый срок окупаемости (6 мес.) и высокий уровень доходности проекта (819 672 долл.).

*Исследование выполнено за счет гранта по финансовой поддержке научно-педагогических коллективов ИРНИТУ (проект № 02-ФПК-19).*

**Acknowledgments:** *The research was supported by the grant for the financial support of Irkutsk National Research Technical University academic staff (Project № 02-fpk-19).*

## Литература/References

1. Попов С.И. Металлургия кремния в трехфазных руднотермических печах. Иркутск: ЗАО «Кремний», 2004.  
*Popov S.I. Silicon metallurgy in three-phase ore smelting furnaces. Irkutsk: CJSC «Kremnij», 2004 (In Russ.).*
2. Айлер Р. Химия микрокремнезема. М.: Мир, 1982.  
*Ailer R. Silica chemistry. Moscow: Mir, 1982 (In Russ.).*
3. Белов Н.А. Фазовый состав алюминиевых сплавов. М.: Изд. Дом «МИСиС», 2009.  
*Belov N.A. Phase composition of aluminum alloys. Moscow: Izd. Dom «MISiS», 2009 (In Russ.).*
4. Кузьмин П.Б., Кузьмина М.Ю. О производстве чушек первичных силуминов, модифицированных стронцием. *Литейное производство*. 2014. No. 8. С. 2—5.  
*Kuz'min P.B., Kuz'mina M.Yu. On the production of ingots of primary silumins modified with strontium. Litejnoe proizvodstvo. 2014. No. 8. P. 2—5 (In Russ.).*
5. Zhi-kai Zheng, Yong-jian Ji, Wei-min Mao, Rui Yue, Zhi-yong Liu. Influence of rheo-diecasting processing parameters on microstructure and mechanical properties of hypereutectic Al—30%Si alloy. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2017. Vol. 27. P. 1264—1272.
6. Kuz'min M.P., Kondrat'ev V.V., Larionov L.M., Kuz'mina M.Y., Ivanchik N.N. Possibility of preparing alloys of the Al—Si system using amorphous microsilica. *Metallurgist*. 2017. Vol. 61. P. 86—91.
7. Kuz'min M.P., Kondrat'ev V.V., Larionov L.M. Production of Al—Si alloys by the direct silicon reduction from the amorphous microsilica. *Solid State Phenomena*. 2018. Vol. 284. P. 647—652.
8. Jeon J.H., Shin J.H., Bae D.H. Si phase modification on the elevated temperature mechanical properties of Al—Si hypereutectic alloys. *Mater. Sci. Eng. A*. 2019. Vol. 748. P. 367—370.
9. Kuz'min M.P., Kuz'mina M.Yu., Kuz'min P.B. Possibilities and prospects for producing silumins with different silicon contents using amorphous microsilica. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2020. Vol. 30. No. 5. P. 1406—1418.
10. Sunil Kumar, Tiwari Harpreetsingh, Anil Midathada, Sumit Sharma, Uday Krishna Ravella. Study of fabrication processes and properties of Al—CNT composites reinforced by carbon nano tubes: A review. *Mater. Today: Proc.* 2018. Vol. 5 (14). P. 28262—28270.
11. Kuz'min M.P., Kuz'mina M.Yu., Kuz'mina A.S. Production and properties of aluminum-based composites modified with carbon nanotubes. *Mater. Today: Proc.* 2019. Vol. 19 (5). P. 1826—1830.
12. Kuz'min M.P., Ivanov N.A., Kondrat'ev V.V., Kuz'mina M.Yu., Begunov A.I., Kuz'mina A.S., Ivanchik N.N. Preparation of aluminum—carbon nanotubes composite material by hot pressing. *Metallurgist*. 2018. Vol. 61. P. 815—821.
13. Ok Hyoung Lee., Quanli Hu., Yoon-Jae Baek, Yun-Soo Lim, Tae-Sik Yoon. Secondary growth of CNTs on the surface of CNTs for the formation of high-density network structure. *Curr. Appl. Phys.* 2013. Vol. 13. P. S84—S87.
14. Yasser Zare, Kyong Yop Rhee. A simple and sensible equation for interphase potency in carbon nanotubes (CNT) reinforced nanocomposites. *J. Mater. Res. Technol.* 2020. Vol. 9. P. 6488—6496.
15. Sijia Shen, Lingwei Yang, Chuanyun Wang, Liming Wei. A effect of CNT orientation on the mechanical property and fracture mechanism of vertically aligned carbon nanotube/carbon composites. *Ceram. Inter.* 2020. Vol. 46. P. 4933—4938.
16. Cao W., Chen S.-L., Zhang F., Wu K., Yang Y., Chang Y.A., Schmid-Fetzer R., Oates W.A. PANDAT software with PanEngine, PanOptimizer and PanPrecipitation for multi-component phase diagram calculation and materials property simulation. *Calphad*. 2009. Vol. 33 (2). P. 323—342.
17. Gowri Sanka P.A. Udhayakumar Kaithamalai. Mechan-

- cal and electrical properties of single walled carbon nanotubes: A computational study. *Eur. J. Sci. Res.* 2011. Vol. 60 (3). P. 342—358.
18. Bakker H. Enthalpies in alloys. Miedema's semi-empirical model. Switzerland: Trans. Tech. Publ. Ltd., 1998.
19. Кузьмин М.П., Бегунов А.И. Приближенные расчеты термодинамических характеристик интерметаллических соединений на основе алюминия. *Вестник ИрГТУ*. 2013. No. 1 (72). С. 98—102.  
Kuz'min M.P., Begunov A.I. Approximate calculations of the thermodynamic characteristics of intermetallic compounds based on aluminum. *Vestnik IrGTU*. 2013. No. 1 (72). P. 98—102 (In Russ.).
20. Терентьев В.Г., Школьников Р.М., Гринберг И.С., Черных А.Е., Зельберг Б.И., Чалых В.И. Производство алюминия. Иркутск: Папирус—АРТ, 1998.  
Terentyev V.G., Shkolnikov R.M., Grinberg I.S., Chernykh A.E., Zelberg B.I., Chalykh V.I. Aluminum production. Irkutsk: Papirus—ART, 1998 (In Russ.).
21. Гаврилин И.В., Кечин В.А., Колтышев В.И. Применение кремнийсодержащих материалов для получения сплавов алюминий—кремний. *Теория и технология литейных сплавов*. 1999. No. 5. С. 10—12.  
Gavrilin I.V., Kechin V.A., Koltyshev V.I. The use of silicon-containing materials for the production of aluminum-silicon alloys. *Teoriya i tekhnologiya litejnyh splavov*. 1999. No. 5. P. 10—12 (In Russ.).
22. Jiang B., Ji Z., Hu M., Xu H., Xu S. A novel modifier on eutectic Si and mechanical properties of Al—Si alloy. *Mater. Lett.* 2019. Vol. 239. P. 13—16.
23. Кузьмин М.П., Кузьмина М.Ю., Григорьев В.Г., Касим А.М. Расчет нагрева стального стержня, используемого при рафинировании технического алюминия. *Вестник ИрГТУ*. 2019. No. 23 (3). С. 617—627.  
Kuz'min M.P., Kuz'mina M.Yu., Grigoriev V.G., Kasim A.M. Calculation of the heating of a steel rod used in the refining of technical aluminum. *Vestnik IrGTU*. 2019. No. 23 (3). P. 617—627 (In Russ.).
24. Hernández-Martínez D., Leyva-Verduzco A.A., Rodríguez-Félix F., Acosta-Elías M., Wong-Corral F.J. Obtaining and characterization of silicon (Si) from wheat husk ash for its possible application in solar cells. *J. Cleaner Product.* 2019. Vol. 279. Art. 122698.
25. Kuz'min M.P., Xiao-Yuan Li, Kuz'mina M.Y., Begunov A.I., Zhuravlyova A.S. Changing the properties of indium tin oxide by introducing aluminum cations. *Electrochem. Commun.* 2016. Vol. 67. P. 35—38.
26. Yan Hu, Hai Hao. Effect of different parameters on solidification structure of multi-crystalline silicon produced by continuous casting. *Int. J. Heat Mass. Trans.* 2019. Vol. 137. P. 1221—1231.
27. Kuz'min M.P., Kuz'mina M.Yu., Kuz'min P.B. Production of primary silumins ingots modified with strontium. *Solid State Phenomena*. 2021. Vol. 316. P. 490—495.
28. Kuz'min M.P., Xiao-Yuan Li, Kuz'mina M.Y., Begunov A.I., Zhuravlyova A.S. Changing the properties of indium tin oxide by introducing aluminum cations. *Electrochem. Commun.* 2016. Vol. 67. P. 35—38.
29. Kuz'mina A.S., Kuz'mina M.Yu., Kuz'min M.P. Morphology of ZnO films fabricated by electrochemical oxidation of metallic Zn. *Mater. Sci. Forum*. 2019. Vol. 989. P. 210—214.
30. Kuz'min M.P., Chu P.K., Qasim A.M., Larionov L.M., Kuz'mina M.Yu., Kuz'min P.B. Obtaining of Al—Si foundry alloys using amorphous microsilica — Crystalline silicon production waste. *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 806. P. 806—813.
31. Zenkov E.V., Tsvik L.B. The formation of differently directed test forces and experimental evaluation of material strength under biaxial stretching. *PNRPU Mech. Bull.* 2018. Vol. 1-2. P. 71—76.
32. Zenkov E.V. Update of the equations of the limit state of the structural material with the realization of their deformation. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2017. Vol. 944. Art. 012128.
33. Zenkov E.V., Tsvik L.B. Increasing the reliability the combined criteria of the static strength of a material of complexly loaded deformable structures. *Mater. Phys. Mech.* 2018. Vol. 40. P. 124—132.
34. Fedorov S.N., Kurtenkov R.V., Vasiliev V.V. Stabilization TiO<sub>2</sub> anatase by F-ion doping for solar panel producing. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2018. Vol. 1124. P. 1—5.
35. Gorlanov E.S., Bazhin V.Yu., Fedorov S.N. Carbide formation at a carbon-graphite lining cathode surface wettable with aluminum. *Refract. Industr. Ceram.* 2016 Vol. 57(3). P. 292—296.

УДК 621.318.12

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-3-14-21

## Управление гистерезисными свойствами в порошковых сплавах на основе системы Fe–Cr–Co

© 2021 г. М.А. Мариева, А.А. Шацов

Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ), г. Пермь, Россия

Статья поступила в редакцию 18.09.20 г., доработана 23.10.20 г., подписана в печать 30.10.20 г.

**Аннотация:** Гистерезисные сплавы на основе системы Fe–Cr–Co представляют научный и практический интерес, в первую очередь за счет технологичности изготовления, высокого уровня и температурной стабильности магнитных свойств, обеспечивающих требуемые эксплуатационные характеристики гистерезисных магнитов, такие как остаточная магнитная индукция, коэрцитивная сила и коэффициент прямоугольности петли. Целью работы являлось регулирование и стабилизация магнитных свойств гребневого сплава на основе системы Fe–Cr–Co с использованием повторного старения. Исследован магнитотвердый порошковый сплав 22Х15К4МС после закалки и многоступенчатого старения. Заготовки получены методом холодного прессования при давлении 600 МПа и последующим спеканием в вакууме. Образцы, полученные спеканием в  $\alpha$ -фазе в присутствии жидкой фазы, образующейся при контактном плавлении, имели пористость до 1 %. Концентрационная неоднородность распределения хрома и кобальта составила 0,06–0,08. Методами электронной микроскопии определены параметры магнитной структуры сплава. Установлена связь кинетики формирования магнитной структуры при старении и уровня магнитных свойств. После старения тонкая структура сплава 22Х15К4МС представляла собой вытянутые участки  $\alpha_1$ -фазы в матрице из  $\alpha_2$ -фазы. После первой ступени старения средние размеры частиц  $\alpha_1$ -фазы составляли около 124 нм в длину и порядка 44 нм в ширину и после окончательного старения не изменялись. Показана возможность регулирования магнитных свойств повторным старением без перезаковки. Установлено незначительное изменение размеров и морфологии частиц магнитной фазы в процессе старения. Определено влияние количества циклов повторного старения на стабильность магнитных свойств во времени.

**Ключевые слова:** магнитотвердый сплав, порошковый сплав, магнитные свойства, спинодальный распад, Fe–Cr–Co.

**Мариева М.А.** – аспирант кафедры металловедения, термической и лазерной обработки металлов ПНИПУ (614990, г. Пермь, Комсомольский пр-т, 29). E-mail: marievamar@rambler.ru.

**Шацов А.А.** – докт. техн. наук, профессор кафедры металловедения, термической и лазерной обработки металлов ПНИПУ. E-mail: shatsov@pstu.ru.

**Для цитирования:** Мариева М.А., Шацов А.А. Управление гистерезисными свойствами в порошковых сплавах на основе системы Fe–Cr–Co. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2021. Т. 15. No. 3. С. 14–21. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-3-14-21.

## Control of hysteretic properties in powder alloys based on the Fe–Cr–Co system

M.A. Marieva, A.A. Shatsov

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russia

Received 18.09.2020, revised 23.10.2020, accepted for publication 30.10.2020

**Abstract:** Hysteresis alloys based on the Fe–Cr–Co system are of scientific and practical interest, primarily due to their high manufacturability, high level and temperature stability of magnetic properties, which provide the required hysteresis magnet performance including residual magnetic induction, coercive force, and loop squareness ratio. The research was aimed to control and stabilize the Fe–Cr–Co ridge alloy magnetic properties using reageing. The 22Kh15K4MS hard magnetic powder alloy was investigated after quenching and multistage aging. Billets were obtained by cold pressing at a pressure of 600 MPa and subsequent sintering in vacuum. The samples obtained by sintering in the  $\alpha$  phase in the presence of the liquid phase formed during contact melting had a porosity of up to 1 %. The concentration heterogeneity of chromium and cobalt distribution was 0.06–0.08. The alloy magnetic structure parameters were determined by electron microscopy. The relationship between the magnetic structure formation kinetics during aging and the level of magnetic properties was established. After aging, the fine structure of the 22Kh15K4MS alloy was represented by elongated  $\alpha_1$  phase sections in the  $\alpha_2$  phase matrix. The average particle sizes of the  $\alpha_1$  phase were  $\approx 124$  nm in length and  $\approx 44$  nm in width after the first stage of aging, and they remained the same after final aging. It was shown that

it is possible to control magnetic properties by reaging without repeated quenching. A slight change in the size and morphology of magnetic phase particles was observed during aging. The influence of the number of reaging cycles on the stability of magnetic properties over time was determined.

**Keywords:** hard magnetic alloy, powder alloy, magnetic properties, spinodal decomposition, Fe–Cr–Co.

**Marieva M.A.** – Postgraduate student of the Department of physical metallurgy, heat and laser treatment of metals, Perm National Research Polytechnic University (614990, Russia, Perm, Komsomolsky pr., 29). E-mail: marievamar@rambler.ru.

**Shatsov A.A.** – Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department of physical metallurgy, heat and laser treatment of metals, Perm National Research Polytechnic University. E-mail: shatsov@pstu.ru.

**For citation:** Marieva M.A., Shatsov A.A. Control of hysteretic properties in powder alloys based on the Fe–Cr–Co system. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2021. Vol. 15. No. 3. P. 14–21 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-3-14-21.

## Введение

В прецизионном приборостроении широкое применение находят гистерезисные магниты, используемые в составе синхронных двигателей навигационных систем [1]. Магнитотвердые сплавы на основе системы Fe–Cr–Co (ХК) представляют научный и практический интерес, в первую очередь за счет хорошей технологичности изготовления, коррозионной стойкости, высокого уровня и температурной стабильности магнитных свойств, обеспечивающих требуемые эксплуатационные характеристики гистерезисных магнитов [2–4].

Так, в работе [5] показана возможность достижения магнитных свойств на уровне сплавов алнико (Al–Ni–Co). Одним из перспективных материалов для гистерезисных систем является сплав 22Х15К4МС, позволяющий реализовать требуемый уровень и стабильность параметров магнитного гистерезиса и обладающий высокими технологичностью и механической прочностью [6]. Его магнитные свойства обеспечивает структура, представляющая наноразмерные выделения  $\alpha_1$ -фазы в  $\alpha_2$ -фазе матрицы, форму и размеры которых можно регулировать термическим воздействием [7] и приложением внешнего магнитного поля [8, 9].

Сплавы ХК в закаленном состоянии обладают хорошей обрабатываемостью и позволяют получить тонкостенные элементы магнитных систем со сложной формой, однако в некоторых случаях коэффициент использования материала при изготовлении с применением обработки резанием может быть менее 50 %. На сегодняшний день широко распространено производство магнитов сложной формы с помощью методов порошковой металлургии, например холодным прессованием механолегированной шихты с последующим спеканием [2, 10].

Методы порошковой металлургии имеют и ряд недостатков, таких как закрытая пористость, концентрационная неоднородность получаемых сплавов [11] и, следовательно, пониженные магнитные свойства по сравнению компактными аналогами, полученными литьем и пластической деформацией [12, 13]. Среди актуальных способов минимизации перечисленных недостатков активно используют метод жидкофазного спекания, при котором часть компонентов вводится в шихту в виде ферросплавов, имеющих температуру плавления (или образования эвтектики) ниже температуры спекания [14, 15].

В зависимости от размеров и характеристик изделия требуемый уровень магнитных свойств может быть ниже максимально достижимых показателей применяемых сплавов. Оптимальное соотношение остаточной магнитной индукции ( $B_r$ ), коэрцитивной силы ( $H_c$ ) и коэффициента прямоугольности петли ( $K_p$ ) достигается корректировкой параметров термической обработки (ТО): температуры нагрева под закалку в заготовке, температуры и времени выдержки при ступенчатом старении в окончательном виде. Однако при ТО возможно получение широкого диапазона значений магнитных свойств, что нежелательно для серийного производства.

По данным работ [16, 17] с помощью ТО в сплавах системы Fe–Cr–Co возможно реализовать различные морфологические состояния фаз, их расположение и элементный состав. Одним из способов корректировки уровня свойств магнитов является повторное старение. В ходе старения выделяются сильно- и слабомагнитная фазы  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  с характерным для каждой температуры уровнем свойств. Большая дисперсия и возмож-

ное изменение свойств при вылеживании деталей (уменьшение  $H_c$  во времени) существенно влияют на стабильность характеристик петли магнитного гистерезиса и во многом определяют надежность работы приборов.

Таким образом, важным фактором, оказывающим влияние на магнитные свойства данных сплавов, является не только продолжительность выдержки [12], но и количество циклов отпуска.

Цель настоящей работы состояла в регулировании и стабилизации магнитных свойств гребневого сплава на основе системы Fe—Cr—Co повторным старением.

## Методика исследований

Объектом исследования был порошковый сплав 22X15K4MC, химический состав которого приведен в табл. 1. В качестве шихты использовали порошки металлов и сплавов: хром ПХ-1С (ТУ 14-5-298-99), кобальт ГП-ОК (ТУ 1793-008-92), железо ОСЧ 6-2 (ТУ 6-09-05808008-262-92), феррокремний ФС50 (ГОСТ 1415-93) и молибден МПЧ (ТУ 48-19-69-80). Шихту просеивали через сетку с размером ячейки 63 мкм и усредняли в смесителе со смещенной осью вращения в течение 8 ч.

Таблица 1. Химический состав сплава 22X15K4MC

Table 1. 22Kh15K4MS alloy chemical composition

| Содержание компонентов, мас. % |    |    |      |      |
|--------------------------------|----|----|------|------|
| Cr                             | Co | Mo | FeSi | Fe   |
| 22,5                           | 15 | 4  | 2    | Осн. |

В качестве опытных образцов использовали тоориды с формой и размерами, близкими к серийным деталям.

Заготовки образцов получали холодным прессованием при давлении 600 МПа и последующим спеканием в вакууме с остаточным давлением  $10^{-2}$  Па при  $t = 1350$  °С в течение 2 ч. Их термическая обработка включала закалку от 1250 °С в 15 %-ном водном растворе NaCl. В закаленном состоянии заготовки образцов были пластичными и имели твердость в интервале 18—25 HRC, что позволило обеспечить требуемые форму и точность размеров до  $\pm 0,004$  мм.

С целью изучения процессов формирования структуры использовали 2 режима старения (табл. 2): первый — для определения количества, размера и морфологии частиц  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -фаз включал 5 ступеней старения; второй — для оценки стабильности магнитных свойств образцов с окончательными размерами включал 3 ступени при температурах 635, 575 и 555 °С в течение 40, 50 и 5 мин соответственно с охлаждением в потоке воздуха. Корректировку уровня магнитных свойств проводили повторными циклами старения при указанных температурах с выдержками 15, 50 и 5 мин соответственно. Исходя из технологических особенностей процесса, общее количество циклов было ограничено тремя.

Химический состав полученных заготовок в высококоэрцитивном состоянии определяли методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) на электронном микроскопе Tescan Mira 3 (Чехия). Для оценки концентрационной неоднородности распределения основных элементов использовали статистический микрорентгено-

Таблица 2. Режимы термической обработки сплава 22X15K4MC

Table 2. 22Kh15K4MS alloy heat treatment modes

| Режим ТО | № обр. | Температура закалки, °С | Температура старения, °С | Время выдержки, мин     |
|----------|--------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|
| I        | 1      | 1250                    | 635                      | 120                     |
|          | 2      |                         | 635, 575                 | 120, 120                |
|          | 3      |                         | 635, 575, 555            | 120, 120, 180           |
|          | 4      |                         | 635, 575, 555, 535       | 120, 120, 180, 180      |
|          | 5      |                         | 635, 575, 555, 535, 520  | 120, 120, 180, 180, 240 |
| II       | 1      | 1250                    | 635                      | 40                      |
|          | 2      |                         | 575                      | 50                      |
|          | 3      |                         | 555                      | 5                       |

спектральный и рентгенофлуоресцентный методы анализа. Коэффициент вариации концентрации определяли по результатам измерения в 150 точках на шлифованной поверхности образцов из выражения

$$V = \sqrt{D}/C,$$

где  $D$  — дисперсия концентрации элемента,  $C$  — средняя концентрация.

Структуру магнитных образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе Tescan Mira 3 и металлографическом световом микроскопе Olympus GX 51 (США).

Основные параметры и форму петли магнитного гистерезиса опытных образцов определяли на гистерезисграфе Permagraph L (Германия) с программным обеспечением PERMA. Микротвердость образцов после термической обработки измеряли на приборе KB-30S (Германия) при нагрузке 100 г.

Средний размер зерен оценивали по результатам металлографического анализа с помощью программного обеспечения SIAMS Photolab (Россия). Разнозернистость вычисляли по отношению максимального размера зерна к среднему значению [18]. Разноразмерность частиц  $\alpha_1$ -фазы рассчитывали аналогично.

## Результаты и их обсуждение

Контроль состава заготовок опытных образцов показал некоторое изменение соотношения компонентов в процессах спекания и термической обработки по сравнению с исходным составом, что может быть связано с воздействием вакуума на

стадии спекания. Состав заготовок опытных образцов в спеченном состоянии (табл. 3), полученный при локальном рентгенофазовом анализе, на 10—48 % отличается от требуемого (см. табл. 1) и соответствует ему при рентгенофлуоресцентном анализе образца целиком. Полученная концентрационная неоднородность связана с неравномерным распределением компонентов в процессе спекания и исправляется закалкой.

Коэффициенты вариации концентраций  $V_{Cr}$  и  $V_{Co}$  в сплаве 22X15K4MC определены статистическим МРСА.

Неоднородность распределения хрома и кобальта получили на уровне  $V = 0,06 \div 0,08$ , что в несколько раз меньше, чем у легированных порошковых сталей ( $V = 0,5 \div 0,6$ ) [19, 20], изготовленных по аналогичным режимам, и сопоставимо с данными для деформируемого сплава 30X23K (ГОСТ 24897-81, допускающий отклонение от среднего содержания кобальта и хрома на уровне 10 %).

Микроструктура сплава 22X15K4MC после закалки представляет собой  $\alpha$ -твердый раствор (рис. 1, а). При многоступенчатом старении в структуре порошкового сплава образуется двухфазный твердый раствор (рис. 1, б, в). Средний размер зерна составил 197 мкм, коэффициент разнозернистости  $R = 2,4$ , пористость — 1,0 %.

Снимок высокого разрешения структуры образцов сплава 22X15K4MC на различных этапах старения представлен на рис. 2. Видно, что она представляет собой вытянутые участки фазы  $\alpha_1$  в матрице из  $\alpha_2$ -фазы. Согласно модели Стонера—Вольфарта, которая объясняет проблему поведения малых однодоменных частиц, произвольно ориентированных к внешнему магнитному полю,

Таблица 3. Химический состав и концентрационная неоднородность порошкового сплава 22X15K4MC после спекания и термообработки

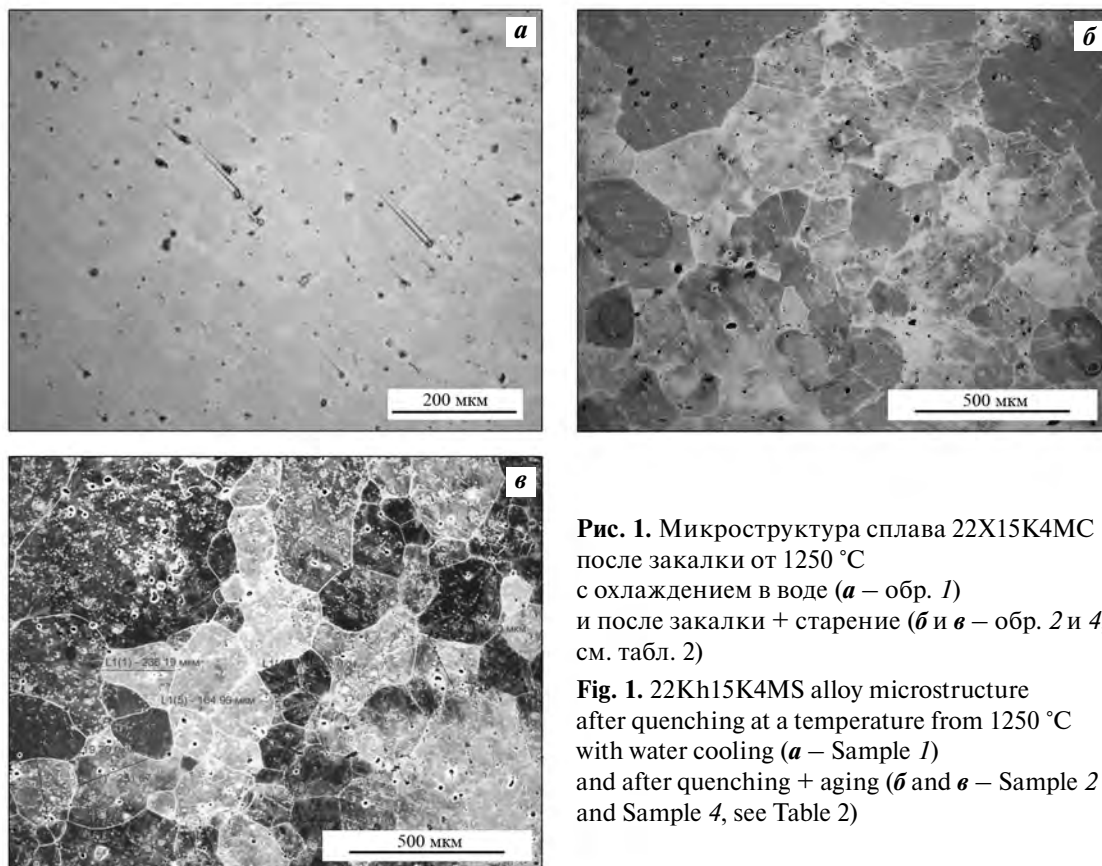
Table 3. Chemical composition and concentration heterogeneity of 22Kh15K4MS powder alloy after sintering and heat treatment

| Параметр                                                        | Fe    | Cr    | Co    | Mo   | Si    |
|-----------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|------|-------|
| После спекания в вакууме $10^{-2}$ Па при 1350 °С в течение 2 ч |       |       |       |      |       |
| Ср. содержание, мас. %                                          | 50,01 | 29,52 | 12,79 | 6,18 | 1,10  |
| После закалки от 1250 °С в 15 %-ном водном растворе NaCl        |       |       |       |      |       |
| Ср. содержание, мас. %                                          | 59,3  | 21,84 | 14,32 | 4,03 | 0,57  |
| Коэффициент вариации концентрации                               | —     | 0,06  | 0,08  | —    | —     |
| Дисперсия                                                       | 6,59  | 5,21  | 0,51  | 0,73 | 0,018 |

высокие значения коэрцитивной силы достигаются, когда отношение длины частицы к ее диаметру больше 10 [21].

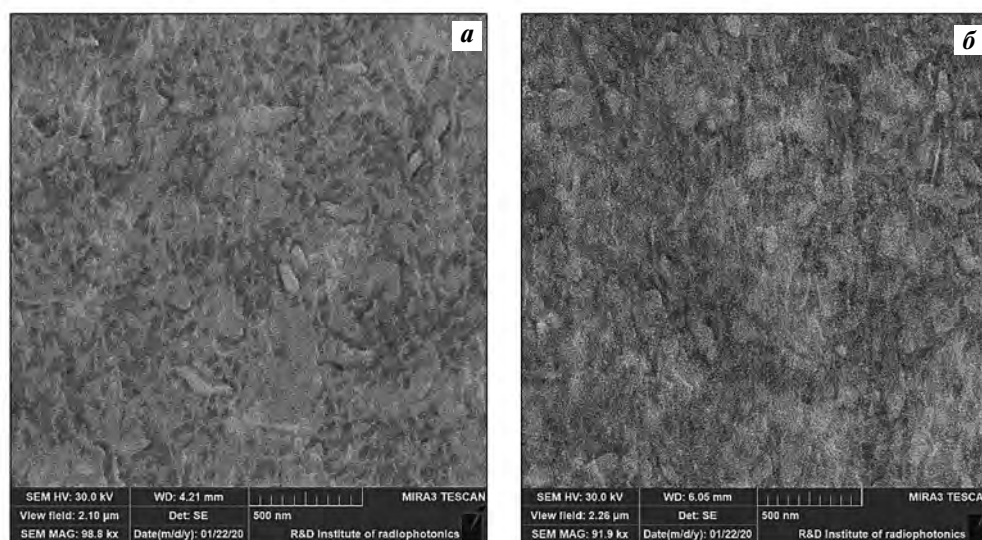
После первой ступени старения сплава 22X15K4MC средние размеры частиц  $\alpha_1$ -фазы со-

ставляли  $\approx 124$  нм в длину и  $\approx 44$  нм в ширину, а после пятой — соответственно  $\approx 117$  нм и  $\approx 44$  нм (рис. 2). Таким образом, ступени старения 2—5 не приводят к росту частиц  $\alpha_1$ -фазы, а это значит, что изменение свойств сплава обуславливает в первую



**Рис. 1.** Микроструктура сплава 22X15K4MC после закалки от 1250 °С с охлаждением в воде (*а* — обр. 1) и после закалки + старение (*б* и *в* — обр. 2 и 4, см. табл. 2)

**Fig. 1.** 22Kh15K4MS alloy microstructure after quenching at a temperature from 1250 °C with water cooling (*a* — Sample 1) and after quenching + aging (*б* and *в* — Sample 2 and Sample 4, see Table 2)



**Рис. 2.** Структура образцов 1 (*а*) и 5 (*б*) сплава 22X15K4MC после старения

**Fig. 2.** Structure of 1 (*a*) and 5 (*б*) 22Kh15K4MS alloy samples after aging

очередь перераспределение элементов между фазами и определяющее значение имеет химический состав фаз, что было ранее показано в работе [22].

На 2-й, 3-й и последующих стадиях наблюдали повышение  $H_c$  образцов с увеличением количества ступеней старения с одновременным снижением  $B_r$  (табл. 4). При повторном нагреве характерные для данной температуры значения коэрцитивной силы и индукции изменялись незначительно по сравнению с 1-м (предыдущим) циклом старения, из этого следует, что воспроизводился химический состав фаз.

Материал обладает своеобразной структурной наследственностью, характеризующейся обратимостью магнитных свойств и состава фаз.

На 1-й ступени старения доминирует процесс образования и роста частиц, на 2-й и 3-й — происходит образование новых частиц и изменяется состав фаз [23, 24], а на 4-й и 5-й — доминируют процессы концентрационного расслоения, кото-

рые оказывают большее влияние на величину  $H_c$ . Снижение индукции со 2-й по 5-ю ступень старения связано со смыканием частиц  $\alpha_1$ -фазы, что является неблагоприятной конфигурацией частиц [7].

Установлено повышение твердости образцов с увеличением количества циклов старения (табл. 4), что в совокупности с анализом размеров частиц  $\alpha_1$ -фазы (см. рис. 1, б, в) указывает на протекание процессов дораспада твердого раствора и повышения уровня напряжений за счет увеличения разницы периодов решетки  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -фазы [7].

Для исследования стабильности магнитных свойств во времени были проведены повторные циклы старения по второму режиму (см. табл. 2). Результаты измерения магнитных свойств после повторных циклов старения показали, что с увеличением их количества происходит снижение окончательных свойств образцов:  $H_c$  в среднем на 20 % и  $B_r$  на 4 % (рис. 3).

Таблица 4. Параметры образцов после 1–5-й ступеней старения

Table 4. Sample parameters after Stages 1–5 of aging

| № обр. | Кол-во частиц на площади 1 мкм <sup>2</sup> |               |                  | Разноразмерность частиц $\alpha_1$ -фазы | $H_c$ , кА/м | $B_r$ , Тл | $HV_{0,1}$ |
|--------|---------------------------------------------|---------------|------------------|------------------------------------------|--------------|------------|------------|
|        | 1-е измерение                               | 2-е измерение | Среднее значение |                                          |              |            |            |
| 1      | 12                                          | 18            | 15               | 1,4                                      | 13,4         | 0,89       | 353        |
| 2      | —                                           | —             | —                | —                                        | 19,6         | 0,84       | 370        |
| 3      | —                                           | —             | —                | —                                        | 28,5         | 0,78       | 465        |
| 4      | —                                           | —             | —                | —                                        | 30,9         | 0,77       | 483        |
| 5      | 26                                          | 35            | 30,5             | 1,6                                      | 32,5         | 0,76       | 500        |

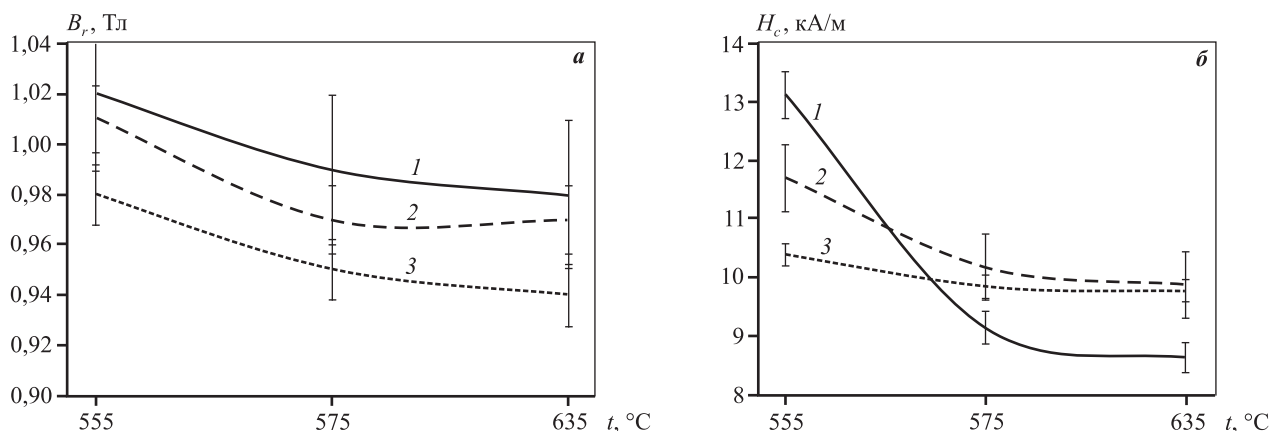
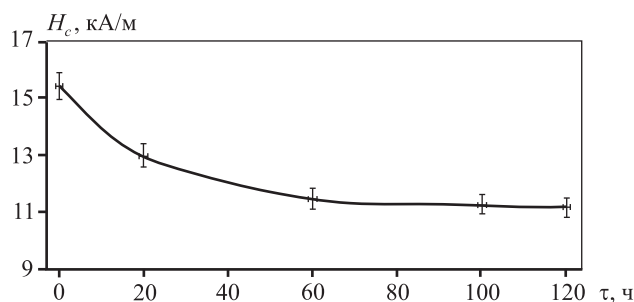


Рис. 3. Зависимость магнитной индукции (а) и коэрцитивной силы (б) образцов от температуры старения для трех циклов (цифры у кривых)

Fig. 3. Dependence of sample magnetic induction (a) and coercive force (b) on aging temperature for three cycles (figures near curves)



**Рис. 4.** Зависимость коэрцитивной силы образцов после 5 циклов старения от продолжительности выдержки на воздухе

**Fig. 4.** Dependence of sample coercive force after 5 aging cycles on air exposure time

Дополнительные эксперименты показали, что увеличение количества циклов старения с 3 до 5 приводит к значительному снижению стабильности магнитных свойств, но в рамках данной работы это не представляет практической значимости.

В результате пребывания образцов на воздухе в течение 120 ч в нормальных условиях наблюдали снижение величины  $H_c$  в среднем на 25 % (рис. 4). Дальнейшие выдержки до 9 мес. также не привели к существенному снижению этого показателя. При этом магнитная индукция оставалась неизменной во всем исследованном временном интервале. По мнению авторов настоящей работы, снижение коэрцитивной силы может быть связано с релаксацией напряжений в структуре материала, что подтверждается результатами исследования [6].

## Выводы

1. Спекание в присутствии жидкой фазы и закалка сплава 22X15K4MC способствуют получению заготовок с высокой однородностью состава с коэффициентом вариации в 7–8 раз ниже, чем в аналогичных порошковых материалах.

2. Установлена прямая зависимость остаточной магнитной индукции от размера частиц  $\alpha_1$ -фазы и коэрцитивной силы от количества ступеней старения, оказывающих влияние на полноту спинодального распада и уровень напряжений на межфазных границах, что согласуется с литературными данными о сплавах на основе системы Fe–Cr–Co.

3. Показана возможность управляемого варьирования и воспроизводимости магнитных свойств порошкового сплава 22X25K4MC. Установлено

малое влияние температуры старения на морфологию и размер магнитной фазы. Значительные изменения свойств обусловлены изменениями химического состава фаз.

4. В течение 60 ч в сплаве 22X15K4MC при многократном старении происходит максимальное изменение коэрцитивной силы, не превышающее 25 %.

## Литература/References

1. *Виноградов А.Б.* Векторное управление электроприводами переменного тока. Иваново: Изд-во ИГЭУ, 2008.  
*Vinogradov A.B.* Vector control of AC drives. Ivanovo: IGEU, 2008 (In Russ.).
2. Практика и дальнейшие перспективы промышленного использования высокопрочных наноструктурных магнитотвердых сплавов системы Fe–Cr–Co. URL: <http://www.nts.info/science/library/3201.htm> (дата обращения: 18.06.2020).  
Practice and further prospects of industrial use of high-strength nanostructured hard magnetic alloys of the Fe–Cr–Co system. URL: <http://www.nts.info/science/library/3201.htm> (accessed: 18.06.2020) (In Russ.).
3. *Kaneko H., Homma M.I., Nakamura K.* New ductile permanent magnet of Fe–Cr–Co system: AIP Conf. Proc. *J. Magnetism and Magnetic Materials*. 1971. No. 5. P. 1088–1092.
4. *Shan Taao, Zubair Ahmad.* Phase, microstructure and magnetic properties of 45.5Fe–28Cr–20Co–3Mol.5Ti–2Nb permanent magnet. *J. Magnetism and Magnetic Materials*. 2019. Vol. 469. P. 342–348.
5. *Homma M., Okada M., Minowa T., Horikoshi E.* Fe–Cr–Co permanent magnet alloys heat-treated in Ridge region of the miscibility Gap. *IEEE Trans. Magn.* 1981. Vol. 17. No. 6. P. 3473–3478.
6. *Generalova K.N.* Effect of Mo and W additions on the magnetic hysteresis properties of a powder ridge alloy. *Metal Sci. Heat Treat.* 2020. Vol. 61. No. 9–10. P. 657–662.
7. *Кекало И.Б.* Физическое материаловедение прецизионных сплавов. Сплавы с особыми магнитными свойствами: М.: Металлургия, 1989.  
*Kekalo I.B.* Physical materials science of precision alloys. alloys with special magnetic properties Moscow: Metallurgiya, 1989 (In Russ.).
8. *Zhen Liang, Sun Xue Yin, Xu Gao, Run Sheng, Xu Ren Gen, Qin Lu Chang.* Magnetic anisotropy in Fe–25Cr–12Co–1Si alloy induced by external magnetic field. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China* (Eng. ed.). 2007. Vol. 17. No. 2. P. 346–350.

9. Lin Zhang, Zhaolong Xiang, Xiaodi Li. Spinodal decomposition in Fe—25Cr—12Co alloys under the influence of high magnetic field and the effect of grain boundary. *Nanomaterials*. 2018. Vol. 578. No. 8. P. 1—14.
10. Green M.L., Sherwood R.C., Wong C.C. Powder metallurgy processing of Cr—Co—Fe permanent magnet alloys containing 5—25 wt. % Co. *J. Appl. Phys.* 1982. Vol. 53. No. 3. P. 2398—2400.
11. Анциферов В.Н., Пещереко С.Н. Шацов А.А. Диффузионная гомогенизация порошковых материалов системы Fe—Ni—Cr—Mo. *Известия вузов. Черная металлургия*. 1987. No. 9. С. 65—68.  
Antsiferov V.N., Peshherenko S.N., Shatsov A.A. Diffusion homogenization of powder materials of the Fe—Ni—Cr—Mo system. *Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya*. 1987. No. 9. P. 65—68 (In Russ.).
12. Жукова Э.Х. Термическая обработка и магнитные свойства холоднодеформированного сплава 30X15K2MT. *MuTOM*. 2014. No. 2. С. 15—19.  
Zhukova E.H. Heat treatment and magnetic properties of cold—worked alloy 30Kh15K2MT. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*. 2014. No. 2. P. 15—19 (In Russ.).
13. Сидорова Г.В., Корнеев В.П. Исследование структурных изменений в сплаве Fe—Cr—Co на начальной стадии процесса формирования высококоэрцитивного состояния. *Металлы*. 1997. No. 6. С. 90—92.  
Sidorova G.V., Korneev V.P. Investigation of structural changes in the Fe—Cr—Co alloy at the initial stage of the formation of a highly coercive state. *Metally*. 1997. No. 6. P. 90—92 (In Russ.).
14. Ряпосов И. В., Шацов А.А. Особенности легирования, структура и свойства порошкового магнитотвердого сплава с повышенными эксплуатационными характеристиками. *Перспективные материалы*. 2009. No. 1. С. 57—61.  
Ryaposov I.V., Shatsov A.A. Specific features of alloying, structure and properties of a hard magnetic powder alloy with increased performance characteristics. *Perspektivnye materialy*. 2009. No. 1. P. 57—61 (In Russ.).
15. Adams E., Hubbard W.M. Sintered magnetic alloy and method of production: Pat. 298806 (USA). 1958.
16. Rossiter P.L., Houghton M.E. Magnetic properties and microstructure of an Fe—27.5Cr—17.5Co—0.5Al alloy. *Phys. Stat. Sol. A*. 1978. Vol. 48. P. 71—77.
17. Okada M., Thomas G., Homma M., Kaneko H. Microstructure and magnetic properties of Fe—Cr—Co alloys. *IEEE Trans. Magn.* 1978. Vol. 14. No. 4. P. 245—252.
18. Ахназарова С.Л., Кафаров В.А. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии: Уч. пос. М.: Высш. школа, 1985.  
Akhnazarova S.L., Kafarov V.A. Experiment optimization methods in chemical technology: textbook: Manual. Moscow: Vysshaya shkola, 1985 (In Russ.).
19. Шацов А.А. Порошковые материалы системы железо—хром—кобальт. *MuTOM*. 2004. No. 4. С. 17—20.  
Shatsov A.A. Powder materials of the iron—chromium—cobalt system. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*. 2004. No. 4. P. 17—20 (In Russ.).
20. Федорченко И.М., Францевич И.Н., Радомысльский И.Д. Порошковая металлургия: Материалы, технология, свойства, области применения. Киев: Наук. Думка, 1985.  
Fedorchenko I.M., Frantsevich I.N., Radomyselsky I.D. Powder metallurgy: Materials, technology, properties, applications. Kiev: Nauk. Dumka, 1985 (In Russ.).
21. Stoner E.C., Wohlfarth E.P. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogenous alloys. *Phil. Trans. Royal Soc.* 1948. Vol. A240. P. 599—642.
22. Gao R.S., Zhen L., Shao W.Z., Sun X.Y., Zhu D.Y., Xu R.G. Magnetic stability of Fe—Cr—Co permanent magnet materials at high temperature. *Mater. Sci. Forum*. 2005. Vol. 475–479. P. 2135—2138. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.475—479.2135.
23. Kaneko H., Homma M., Nakamura K., Okada M., Thomas G. Phase diagram of Fe—Cr—Co permanent magnet system. *IEEE Trans. Magn.* 1977. Vol. 13. P. 1325—1327.
24. Генералова К.Н., Ряпосов И.В., Шацов А.А. Порошковые сплавы системы Fe—Cr—Co, термообработанные в области «гребня». *Письма о материалах*. 2017. No. 2(26). С. 133—136.  
Generalova K.N., Ryaposov I.V., Shatsov A.A. Powder alloys of the Fe—Cr—Co system, heat—treated in the ridge area. *Pis'ma o materialakh*. 2017. No. 2(26). P.133—136 (In Russ.).

УДК 621.762.016

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-3-22-33

## Формирование структуры и свойств горячедеформированных порошковых сталей, микролегированных натрием и кальцием, при термической и термомеханической обработках

© 2021 г. В.Ю. Дорофеев<sup>1</sup>, А.Н. Свиридова<sup>1</sup>, В.А. Самойлов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Южно-Российский государственный политехнический университет (ЮРГПУ) (НПИ) им. М.И. Платова, г. Новочеркасск, Ростовская обл., Россия

<sup>2</sup> ООО «Производственная компания «НЭВЗ», г. Новочеркасск, Ростовская обл., Россия

Статья поступила в редакцию 04.12.20 г., доработана 30.01.21 г., подписана в печать 03.02.21 г.

**Аннотация:** Одной из главных проблем, ограничивающих дальнейший рост производства деталей методом горячей штамповки пористых заготовок (ГШПЗ), является склонность получаемых материалов к хрупкому разрушению, что связано с неудовлетворительным качеством межчастичного сращивания, формирующегося при горячей деформации, а также с наличием примесей в составе исходных порошков. В работе исследована возможность повышения механических свойств и характеристик выносливости горячедеформированных порошковых сталей за счет введения микродобавок натрия или кальция и применения термомеханической обработки. При микролегировании использовали бикарбонат натрия и карбонат кальция. Углерод вводили в виде порошка карандашного графита. Температуру нагрева пористых заготовок перед горячей штамповкой и концентрацию углерода в сталях варьировали, содержание микролегирующих добавок составляло, мас. %: Na – 0,2 и Ca – 0,3. Оценку механических свойств, а также контактной и малоциклового усталостной долговечности осуществляли на призматических образцах размером 5 × 10 × 55 мм и 10 × 10 × 55 мм и цилиндрических – размером Ø 26 × 6 мм. Показано, что по сравнению с процессами цементации и термообработки проведение термомеханической обработки обеспечивает повышение ударной вязкости и характеристик выносливости горячедеформированных порошковых сталей с микродобавками Na или Ca в условиях воздействия контактного и малоциклового усталостного нагружения, а также снижение температуры горячей допрессовки пористых заготовок без ухудшения механических показателей получаемых порошковых сталей. Это может быть связано с формированием более мелкозернистой структуры и больших микронапряжений кристаллической решетки. Подстуживание поверхностных слоев заготовки при выполнении технологических операций горячей штамповки создает условия реализации в них аусформинга.

**Ключевые слова:** горячая штамповка, пористые заготовки, контактная выносливость, малоцикловая усталость, хрупкое и вязкое разрушение, межчастичное сращивание, легирование, микролегирование, бикарбонат натрия, карбонат кальция, окисление, хромомолибденовый железный порошок, термическая обработка, термомеханическая обработка.

**Дорофеев В.Ю.** – докт. техн. наук, профессор кафедры «Технология машиностроения, технологические машины и оборудование» ЮРГПУ (НПИ) (346428, Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132). E-mail: dvuyu56.56@mail.ru.

**Свиридова А.Н.** – ассистент кафедры «Автомобили и транспортно-технологические комплексы» ЮРГПУ (НПИ). E-mail: anysviridova@yandex.ru.

**Самойлов В.А.** – руководитель проекта по электропоездам и электрооборудованию ООО «Производственная компания «НЭВЗ» (346413, Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул. Машиностроителей, 7). E-mail: samoilovva@nevz.com.

**Для цитирования:** Дорофеев В.Ю., Свиридова А.Н., Самойлов В.А. Формирование структуры и свойств горячедеформированных порошковых сталей, микролегированных натрием и кальцием, при термической и термомеханической обработках. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2021. Т. 15. No. 3. С. 22–33. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-3-22-33.

## Formation of structure and properties of hot-deformed powder steels microalloyed with sodium and calcium during thermal and thermomechanical treatment

V.Yu. Dorofeyev<sup>1</sup>, A.N. Sviridova<sup>1</sup>, V.A. Samoilov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Platov South-Russian State Polytechnic University, Novocherkassk, Russia

<sup>2</sup> Production Company NEVZ LLC, Novocherkassk, Russia

Received 04.12.2020, revised 30.01.2021, accepted for publication 03.02.2021

**Abstract:** One of the main problems limiting further growth in the production of parts by the hot forging of porous performs (HFPP) is that the obtained materials are prone to brittle fracture due to the poor quality of interparticle jointing formed during hot defor-

mation, as well as the presence of impurities in the composition of initial powders. The paper studies the possibility of increasing the mechanical properties and endurance performance of hot-deformed powder steels by doping them with sodium or calcium microadditives and using thermomechanical treatment. Sodium bicarbonate and calcium carbonate were used for microalloying. Carbon was added as pencil graphite powder. The temperature of heating porous preforms before hot forging and the carbon content in steels were varied; the content of microalloying additives was, wt. %: 0.2 for sodium, and 0.3 for calcium. Mechanical properties as well as contact and low-cycle fatigue life were tested on  $5 \times 10 \times 55$  mm and  $10 \times 10 \times 55$  mm prismatic specimens, as well as  $\varnothing 26 \times 6$  mm cylindrical specimens. In comparison with carburizing and thermal treatment, thermomechanical treatment improves the impact strength and endurance performance of hot-deformed powder steels with Na or Ca microadditives under the contact and low-cycle fatigue loading, and the hot repressing temperature of porous preforms is reduced without compromising the mechanical properties of powder steels obtained. It may be associated with the formation of a more fine-grained structure and higher microstresses of the crystal lattice. The cooling down of preform surface layers during hot forging process operations creates conditions for ausforming in them.

**Keywords:** hot forging, porous preforms, contact endurance, low-cycle fatigue, brittle and ductile fracture, interparticle jointing, alloying, microalloying, sodium bicarbonate, calcium carbonate, oxidation, chromium-molybdenum iron powder, thermal treatment (TT), thermomechanical treatment (TMT).

**Dorofeyev V.Yu.** – Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department of engineering technology, technological machines and equipment, Platov South-Russian State Polytechnic University (PSRSPU) (NPI) (346428, Russia, Rostov reg., Novocherkassk, Prosveshcheniya str., 132). E-mail: dvuy56.56@mail.ru.

**Sviridova A.N.** – Assistant of the Department of automobiles and transport-technological complexes, PSRSPU (NPI). E-mail: anysviridova@yandex.ru.

**Samoilov V.A.** – Project manager for Electric Trains and Electrical Equipment, Production Company NEVZ LLC (346413, Russia, Rostov reg., Novocherkassk, Mashinostroiteley str., 7). E-mail: samoilovva@nevz.com.

**For citation:** Dorofeyev V.Yu., Sviridova A.N., Samoilov V.A. Formation of structure and properties of hot-deformed powder steels microalloyed with sodium and calcium during thermal and thermomechanical treatment. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2021. Vol. 15. No. 3. P. 22–33 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-3-22-33.

## Введение

Горячая штамповка пористых заготовок (ГШПЗ) является эффективным методом получения высокоплотных порошковых материалов различного функционального назначения [1, 2]. Сочетание термического и деформационного воздействий на материал пористой порошковой заготовки заключается в себе потенциал возможной реализации эффекта высокотемпературной термомеханической обработки (ВТМО), способствующего увеличению показателей ударной вязкости, снижению порога хладноломкости и чувствительности к отпускной хрупкости за счет формирования плотных скоплений дислокаций, сочленяющих сильно разориентированные фрагменты мартенсита, и уменьшению напряжений II рода [3, 4]. Формирование структуры при термомеханической обработке (ТМО) происходит в условиях совместного воздействия процессов возврата, рекристаллизации, роста зерна, выделения включений вторых фаз и протекания фазовых превращений [5].

В настоящее время ТМО рассматривается как перспективный способ формирования структуры и свойств сталей и сплавов с требуемыми характеристиками [6]. Другой разновидностью термо-

механической обработки является аусформинг (ausforming), или низкотемпературная термомеханическая обработка (НТМО), заключающаяся в деформировании стали при температурах метастабильного состояния аустенита ниже порога рекристаллизации [7]. Возможность проявления эффекта НТМО при ГШПЗ до настоящего времени в литературе не рассматривалась (в отличие от ВТМО).

В процессе ВТМО формируется мелкозернистая структура, уменьшается размер карбидов и устраняется карбидная неоднородность, что имеет особое значение при получении подшипниковых сталей, к которым предъявляются повышенные требования к прочности, твердости, контактной выносливости и износостойкости [8]. Горячая штамповка пористых заготовок является перспективной технологией получения колец подшипников качения [2, 9]. Одной из главных проблем, ограничивающих дальнейший рост производства деталей данного типа методом ГШПЗ, является склонность получаемых материалов к хрупкому разрушению, что связано с неудовлетворительным качеством межчастичного срашивания, формирую-

щегося в процессе горячей деформации, а также с наличием примесей в составе исходных порошков.

Качество межчастичного сращивания является фактором, определяющим механизм разрушения горячедеформированных порошковых материалов, что существенным образом отличает их от материалов, получаемых по технологии прессования—спекания. Характер разрушения спеченных материалов в значительной степени определяется величиной, формой и распределением пор в объеме заготовки, а распространение трещины с момента ее зарождения вблизи пор характеризуется высокой скоростью [10]. Наличие пор обуславливает множественный характер зарождения микротрещин, размер которых находится в интервале 4—20 мкм [11]. По мере развития усталостного разрушения первичные микротрещины растут и коалесцируют, образуя магистральную трещину.

Характер разрушения высокоплотных порошковых сталей, получаемых ГШПЗ, аналогичен разрушению компактных сталей. При этом структуры, обеспечивающие прочность на уровне 1000 МПа, при испытаниях разрушаются по механизму низкоэнергетического скола. При прочности менее 500 МПа стали разрушаются по механизму слияния микропор, что приводит к высокой вязкости разрушения ( $>50 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ ) [12].

Усталостная долговечность порошковых сталей регламентируется. Рекомендуемое стандартом Федерации промышленности порошковой металлургии США (Metal Powder Industries Federation USA) значение коэффициента выносливости (отношение предела выносливости к пределу прочности) составляет 0,38 [13, 14]. Микролегирование порошковых сталей соединениями натрия или кальция обеспечивает возможность активации когезионного взаимодействия между частицами порошка. В присутствии микролегирующего элемента происходит восстановление оксидов, локализованных на межчастичных и межзеренных границах, протекают процессы глобуляризации и измельчения неметаллических включений [15, 16].

Введение натрия и кальция в виде химических соединений предотвращает проявление некоторых нежелательных эффектов. В частности, адсорбция кальция на границах зерен приводит к снижению граничной энергии, что способствует снижению склонности зерна к росту. Однако при этом возрастает вероятность проявления эффекта П.А. Ребиндера, улучшающего обрабатываемость резанием [17]. В контексте проблемы хрупкого

разрушения порошковых сталей проявление этого эффекта является нежелательным.

При введении кальция в виде карбоната в процессе высокотемпературного нагрева протекают реакции обменного взаимодействия, приводящие к рафинированию границ зерен и частиц от примесей. Образующиеся при этом дисперсные Са-содержащие оксиды, локализованные на межчастичных границах, не являются фактором разупрочнения порошковой стали [18]. Кроме того, некоторая часть кальция адсорбируется на внутризеренных дефектах в виде сегрегаций, увеличивая долю металлической составляющей связи, что приводит, как и у литых низколегированных сталей, к повышению энергоемкости хрупкого внутризеренного разрушения [19, 20]. Введение микродобавок Na или Ca способствует росту контактной долговечности, прочности и ударной вязкости горячедеформированных порошковых сталей эвтектоидного состава в состоянии после цементации и термообработки за счет повышения качества межчастичного сращивания и уменьшения размера зерна аустенита [21, 22].

Цель настоящей работы заключалась в изучении влияния условий проведения ГШПЗ и последующей термической (ТО) или термомеханической (ТМО) обработки на формирование структуры и свойств порошковых сталей с микродобавками кальция или натрия.

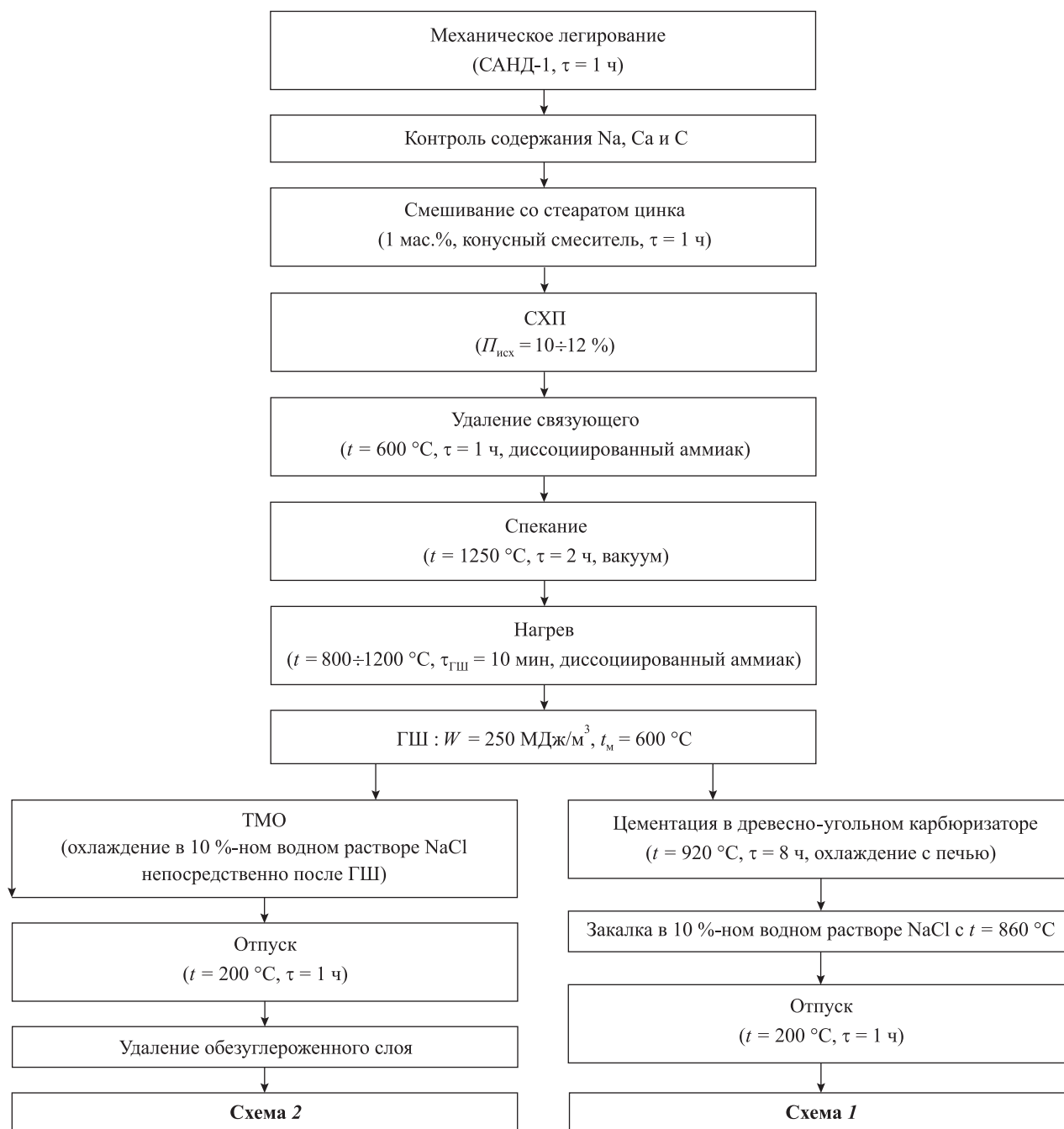
## Методика исследования

При получении шихт в качестве основы использовали применявшиеся на предварительном этапе исследований нелегированные железные порошки ПЖВ2.160.26 (ГОСТ 9849-86, Сулинский металлургический завод, Россия) и АВС100.30 («Höganäs AB», Швеция), а также хромомолибденовый железный порошок Astaloy CrM («Höganäs AB»). Технологические схемы получения образцов приведены на рис. 1. Реализация схемы 2 заключала в себе возможность проведения ТМО, а схема 1 соответствовала ТО, применявшейся ранее, что позволяло проводить сравнительную оценку [9].

При микролегировании использовали бикарбонат натрия  $\text{NaHCO}_3$  (ГОСТ 2156-76) и карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$  (ГОСТ 4530-76). Углерод вводили в виде порошка карандашного графита ГК-1 (ГОСТ 4404-78). Температуру нагрева пористых заготовок перед горячей штамповкой ( $t_{\text{ГШ}}$ ) и концентрацию углерода в сталях ( $C_{\text{СМ}}$ ) варьировали, а

содержания микролегирующих добавок (Са и Na) соответствовали оптимальным значениям, установленным ранее:  $C_{Na} = 0,2$  мас.%,  $C_{Ca} = 0,3$  мас.% [9, 21]. При выборе режимов получения образцов

учитывали возможность потерь микролегирующих элементов при нагреве пористых заготовок [23]. Минимизацию указанных потерь обеспечивает уменьшение доли открытых пор в заготовке,



**Рис. 1.** Технологические схемы получения образцов

СХП – статическое холодное прессование (пористых заготовок);  $\Pi_{исх}$  – исходная пористость холоднопрессованных заготовок;  $W$  – приведенная работа уплотнения;  $t_M$  – температура подогрева матрицы пресс-формы для ГШ;  $\tau_{ГШ}$  – время нагрева пористой заготовки перед ГШ

**Fig. 1.** Process flow diagrams for sample production

СХП – static cold pressing (of porous preforms);  $\Pi_{исх}$  – initial porosity of cold-pressed preforms;  $W$  – reduced compaction work;  $t_M$  – hot forging die preheating temperature;  $\tau_{ГШ}$  – porous preform heating time before hot forging

поэтому пористость холоднопрессованных заготовок составляла  $P_{исх} = 10 \div 12 \%$ .

Были получены призматические образцы размером  $5 \times 10 \times 55$  мм и  $10 \times 10 \times 55$  мм, а также цилиндрические —  $\varnothing 26 \times 6$  мм. Оценку характеристик малоциклового усталостной долговечности осуществляли по методике [22], целесообразность и возможность которой определялись следующими обстоятельствами:

- возможность применения призматических образцов в состоянии после ТО (сх. 1) или после механической обработки поверхностного слоя (сх. 2). (Испытания на малоциковую усталость по ГОСТ 16504-81 (растяжение—сжатие) и ГОСТ 25505-85 (кручение) предусматривают необходимость использования гантелевидных образцов, формование которых в процессах СХП и ГШ вызывает затруднения);

- прочность на изгиб ( $\sigma_{изг}$ ) исследуемых порошковых сталей превышает максимальные изгибающие напряжения в критическом сечении образцов (1400 МПа), что позволяет проводить их испытания при значениях амплитуды изгиба 1,5 мм в области упругопластического деформирования;

- значения предела выносливости, определяемые в процессе испытаний на многоциковую усталость при знакопеременном нагружении, оказываются завышенными, что обуславливает возникновение погрешности при оценке долговечности порошковой стали [24].

Таким образом, проводили испытания призматических образцов размером  $5 \times 10 \times 55$  мм. Число циклов до разрушения образца ( $N_{МЦУ}$ ) являлось характеристикой малоциклового усталостной долговечности. Методика определения механических свойств и контактной выносливости горячедеформированных порошковых сталей (ГДПС) соответствовала описанной ранее [21]. Характеристикой контактной выносливости служила долговечность ( $N_{90}$ ), выраженная в часах и соответствующая вероятности выхода из строя 90 % образцов [25].

Металлографический анализ осуществляли с использованием оптического микроскопа AltamiMET-1M (ООО «Альтами», Россия) на травленных (3 %-ный ниталь) и нетравленных шлифах. Изломы образцов изучали на растровом микроскопе-микроанализаторе Quanta 200 i 3D (Нидерланды). Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы проводили на дифрактометре ARL X'TRA (Швейцария) (излучение  $\text{CuK}\alpha$ , Ni-фильтр, шаг

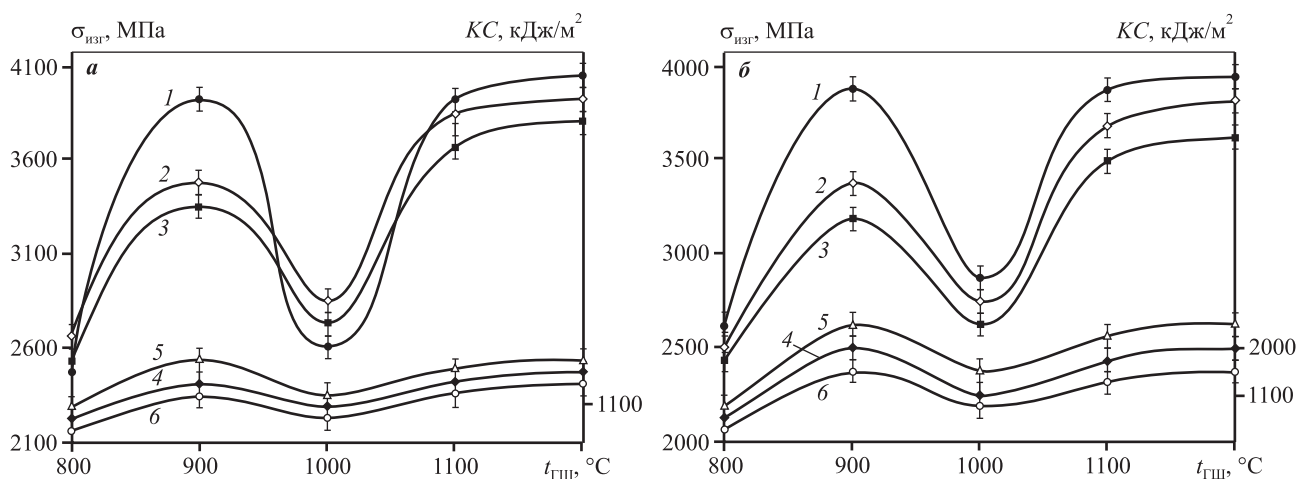
$\Delta 2\theta = 0,03$  град). Качественный фазовый анализ выполняли путем сравнения полученных дифрактограмм с эталонами из базы данных ICDD PDF-2 2012, характеристики пиков рассчитывали при помощи программного комплекса WinXRD 2.0.8. Наличие остаточного аустенита определяли по соотношению интенсивности рентгеновских максимумов (111) аустенита и (110) мартенсита. Размеры блоков и микронапряжения в аустените вычисляли по ширине рентгеновских линий (111) и (311) аустенита методом аппроксимации.

## Результаты и их обсуждение

Представленные на рис. 2 зависимости механических свойств от температуры ГШ носят немонотонный характер. Наличие экстремумов при  $t_{ГШ} = 900$  и  $1000$  °С связано с ухудшением деформируемости материала в результате фазового  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения. Аналогичные эффекты наблюдаются при горячей обработке давлением порошковых и компактных материалов и в этом отношении не несут в себе значимой информации. Интерес представляет сравнительный анализ абсолютных значений механических свойств, продемонстрированных образцами в состоянии после термической (сх. 1) и термомеханической (сх. 2) обработок.

Наибольшую прочность на изгиб имеют образцы хромомолибденовой стали, полученные по схеме 1 (рис. 2, а), причем значения  $\sigma_{изг}$  при  $t_{ГШ} = 900$  °С и  $1100\text{—}1200$  °С находятся примерно на одном уровне (кр. 1). У образцов, полученных на основе нелегированных железных порошков, они заметно ниже (ср. кр. 1 и 2, 3). Максимальную ударную вязкость (КС) продемонстрировали образцы на основе порошка АВС 100.30 с низким содержанием примесей (кр. 5). Значения КС образцов хромомолибденовой стали несколько ниже, однако при  $t_{ГШ} = 900$  °С и  $1100\text{—}1200$  °С они находятся на приемлемом уровне (кр. 4). Наименьшие значения  $\sigma_{изг}$  и КС наблюдаются на образцах из порошка ПЖВ 2.160.26 с относительно высоким содержанием примесей (кр. 3 и 6).

После ТМО (сх. 2) ударная вязкость сталей повысилась (рис. 2, б, кр. 4—6), а показатели прочности практически не изменились (кр. 1—3). Обращают на себя внимание относительно высокие показатели свойств при  $t_{ГШ} = 900$  °С. Для объяснения причин обнаруженного эффекта следует оценить реальную температуру объема пористой



**Рис. 2.** Влияние температуры ГШ на прочность на изгиб (1–3) и ударную вязкость (4–6) эвтектоидных горячедеформированных порошковых сталей с микродобавками 0,3 мас.% Са, полученных по схемам 1 (а) и 2 (б)

1, 4 – Astaloy CrM; 2, 5 – ABC 100.30; 3, 6 – ПЖВ 2.160.26

**Fig. 2.** Effect of hot forging temperature on bending strength (1–3) and impact strength (4–6) of hot-deformed eutectoid powder steels with 0.3 wt.% Ca microadditives produced according to Diagrams 1 (a) and 2 (б)

1, 4 – Astaloy CrM; 2, 5 – ABC 100.30; 3, 6 – PZhV 2.160.26 reduced iron powder

заготовки и ее поверхностных слоев на момент проведения горячей деформации.

Охлаждение заготовки начинается в момент ее извлечения из контейнера печи. В соответствии с оценкой, выполненной авторами [2], за счет ньютоновского охлаждения при технологической передаче заготовки из печи в матрицу в течение 4 с ее температура снижается на ~55 °C [2]. На последующем технологическом этапе поверхностные слои заготовки охлаждаются при контакте со стенками матрицы и поверхностями пуансонов в процессе деформации. Распределение температур по сечению заготовки имеет сложный характер, зависящий от температур заготовки и пресс-инструмента, теплопроводности материалов заготовки и пресс-инструмента, продолжительности контактирования до окончания процесса деформации, зависящей от скорости деформации. Согласно [2] характеристическая глубина подстуживания (глубина слоя, в котором падение температуры составляет 1 % от разницы температур заготовки и контактной поверхности заготовка–матрица) при штамповке на кривошипных прессах составляет ~2,3 мм.

Применительно к условиям проведения настоящего эксперимента подстуживание поверхностных слоев заготовки в ходе ее деформации при контакте с поверхностями пресс-инструмен-

та невелико и составляет 10 °C. Более значимым оказывается подстуживание заготовки при ее нахождении в полости матрицы на торце нижнего пуансона до момента нанесения удара, продолжительность которого складывается из времени оператора и времени подлета бойка к торцевой поверхности верхнего пуансона. Ориентировочно можно принять, что величина такого подстуживания составляет порядка 40 °C, а общее падение температуры поверхностных слоев — около 100 °C.

Приведенные оценки свидетельствуют о том, что при  $t_{ГШ} = 1000\div1200$  °C в процессе реализации схемы 2 объем заготовки и ее поверхностные слои подвергаются ВТМО. При  $t_{ГШ} < 1000$  °C в них могут создаваться условия реализации аусформинга, однако при  $t_{ГШ} = 800$  °C деформируемость материала заготовки в поверхностных слоях неудовлетворительна, что негативным образом отражается на показателях механических свойств. Максимум значений  $\sigma_{изг}$  и  $КС$ , наблюдаемый при  $t_{ГШ} = 900$  °C, обусловлен оптимальным сочетанием температурных условий реализации ВТМО в объеме заготовки и аусформинга (НТМО) в ее поверхностных слоях.

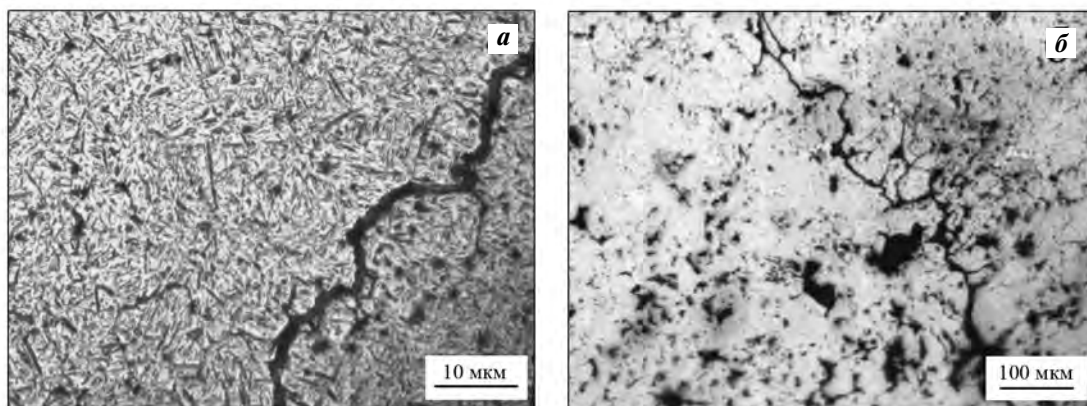
Структура поверхностного слоя образцов с микродобавками Na или Са, полученных по схеме 1, представляет собой мелкоигольчатый мартенсит (балл 3–4 по шкале 3 «Мартенсит» ГОСТ 8233-56)

с включениями цементита. При реализации схемы 2 предполагалось удаление обезуглероженного и дефектного поверхностного слоя толщиной ~0,7 мм. Тем не менее структура поверхностного слоя образцов после механической обработки отличалась от структуры сердцевины, поскольку глубина подстуживания была примерно в 2 раза больше (см. выше).

Определяющее влияние на структуру поверхностного слоя образцов высокоуглеродистых порошковых сталей, полученных по схеме 2, оказала температура нагрева заготовок. При  $t_{\text{ГШ}} = 1000\div 1200$  °С она представляла собой мелкоигольчатый мартенсит (балл 3), а при  $t_{\text{ГШ}} = 800\div 900$  °С — скрытоигольчатый (балл 1) и весьма мелкоигольчатый (балл 2) мартенсит с незначительным количеством остаточного аустенита. В структуре образцов-свидетелей, полученных без микродобавок легирующих элементов, мартенсит более крупнозернистый, соответствующий баллам 4 ( $t_{\text{ГШ}} = 1000\div 1200$  °С) и 3 ( $t_{\text{ГШ}} = 800\div 900$  °С) (рис. 3, а).

Реализация схемы 2 обеспечила проявление эффекта ТМО в материале заготовки, что обусловило формирование микронапряжений, величина которых существенно превышает соответствующие значения у образцов, полученных по схеме 1 (см. таблицу и рис. 4).

Зависимости показателей выносливости порошковых сталей с микродобавками кальция, полученных при  $t_{\text{ГШ}} = 1200$  °С, в состоянии после цементации и термообработки (сх. 1) в условиях воздействия контактного и малоциклового нагружения от содержания углерода ( $C_{\text{м}}$ ) имеют немонотонный характер с максимумом, соответствующим эвтектоидному составу (рис. 5). Наибольшие значения  $N_{90}$  и  $N_{\text{МЦУ}}$  продемонстрировали образцы хромомолибденовых сталей (кр. 1 и 4). В условиях малоциклового усталостного нагружения трещины зарождаются в поверхностном цементированном слое вблизи неметаллических включений. Развитие получает магистральная трещина, образующая при своем распространении зоны излома, характерные для усталостного разрушения:



**Рис. 3.** Микроструктуры образцов высокоуглеродистой порошковой стали ПЖВ2.160.26 без микродобавок легирующих элементов, полученных по схеме 2 ( $t_{\text{ГШ}} = 900$  °С)

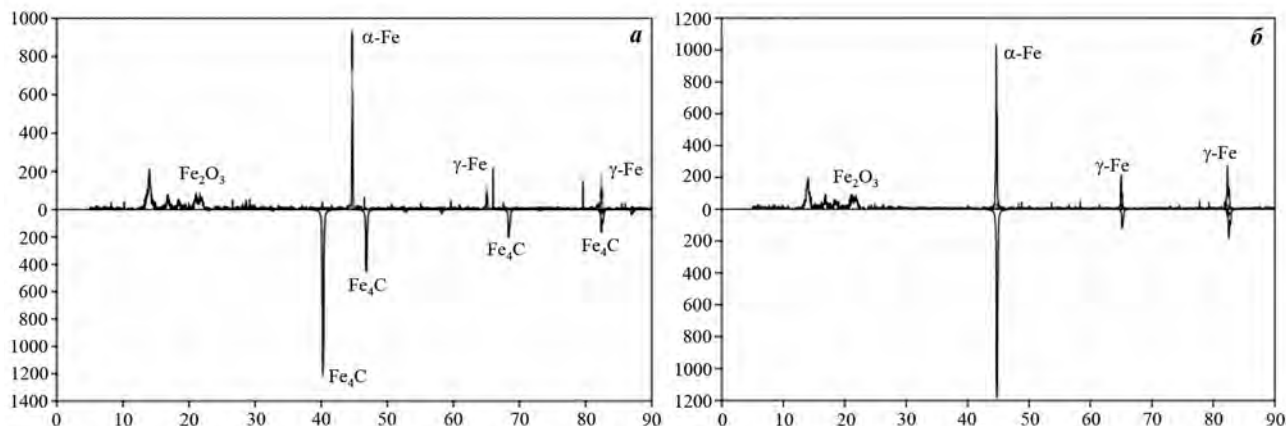
**а** — трещина малоциклового усталости; **б** — контактно-усталостная трещина, очаг развития которой расположен на поверхности

**Fig. 3.** Microstructures of PZhV2.160.26 high-carbon powder steel without alloying microadditives produced according to Diagram 2 ( $t_{\text{ГШ}} = 900$  °С)

**а** — low-cycle fatigue crack; **б** — contact wear crack with a nucleus on the surface

#### Результаты анализа дифрактограмм образцов эвтектоидных порошковых сталей с микродобавками кальция XRD pattern analysis results for samples of eutectoid powder steels with calcium microadditives

| Технологическая схема | $t_{\text{ГШ}}$ , °С | Микронапряжения | Размер ОКР, нм |
|-----------------------|----------------------|-----------------|----------------|
| 1                     | 1200                 | 0,00167         | 51             |
| 2                     | 900                  | 0,00741         | 10             |



**Рис. 4.** Рентгеновские дифрактограммы эвтектоидных порошковых сталей с добавкой 0,3 мас.% Са  
 а – схема 1,  $t_{\text{ГШ}} = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; б – схема 2,  $t_{\text{ГШ}} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$

**Fig. 4.** XRD patterns of eutectoid powder steels with 0.3 wt.% Ca additive  
 а – Diagram 1,  $t_{\text{ГШ}} = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; б – Diagram 2,  $t_{\text{ГШ}} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$

зону усталости и зону долома. Переходная зона существенного развития не получает [26] (рис. 6, а).

В зоне усталости, начало которой расположено в цементованном слое, рельеф излома гладкий,

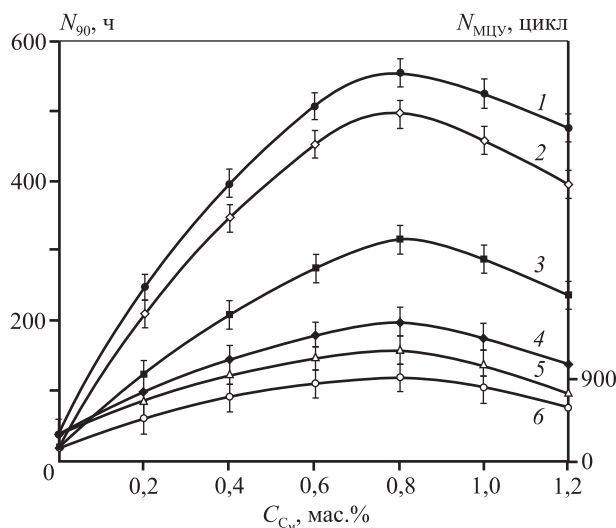
а в зоне долома он имеет скользящий транскристаллитный характер, участки интеркристаллитного разрушения не фиксируются, что существенным образом отличает изломы микролегированных образцов от изломов образцов-свидетелей без микродобавок легирующих элементов (рис. 6, б, в).

Наименьшие значения характеристик выносливости демонстрируют образцы на основе порошка ПЖВ 2.160.26 с относительно высоким содержанием неметаллических включений, в основном силикатов. В связи с отсутствием отечественного стандарта, регламентирующего содержание неметаллических включений в горячештампованных порошковых сталях, целесообразно воспользоваться рекомендациями ASTM B796 и ISO13947: 2011 [27, 28]. В соответствии с требованиями указанных стандартов на поверхности шлифа площадью  $100\text{ мм}^2$  допускается:

- не более 100 включений длиной  $l \geq 30\text{ мкм}$ ;
- не более 4 включений с  $l \geq 100\text{ мкм}$ ;
- не более 1,5 включений с  $l \geq 150\text{ мкм}$ .

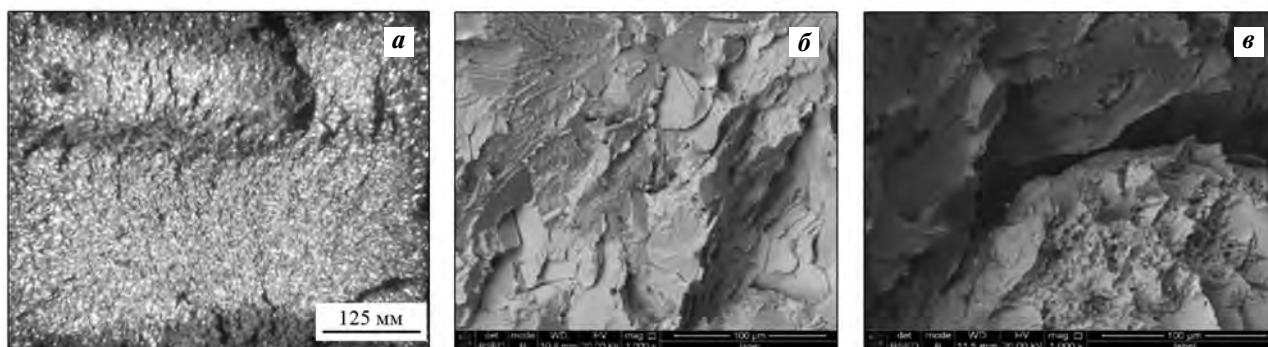
Стали на основе порошков Astalloy CrM и ABC 100.30 отвечают всем приведенным требованиям, а на основе ПЖВ 2.160.26 не соответствуют первому из них.

На рис. 7 приведены зависимости характеристик выносливости микролегированных порошковых сталей в состоянии после термомеханической обработки от содержания углерода. Кривые имеют немонотонный характер с максимумом при



**Рис. 5.** Влияние содержания углерода на контактную (1–3) и малоцикловую (4–6) выносливость горячедеформированных порошковых сталей с микродобавками 0,3 мас.% Са ( $t_{\text{ГШ}} = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ )  
 1, 4 – Astalloy CrM; 2, 5 – ABC 100.30; 3, 6 – ПЖВ 2.160.26

**Fig. 5.** Effect of carbon content on contact (1–3) and low-cycle (4–6) fatigue strength of hot-deformed powder steels with 0.3 wt.% Ca microadditives ( $t_{\text{ГШ}} = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ )  
 1, 4 – Astalloy CrM; 2, 5 – ABC 100.30; 3, 6 – PZhV 2.160.26

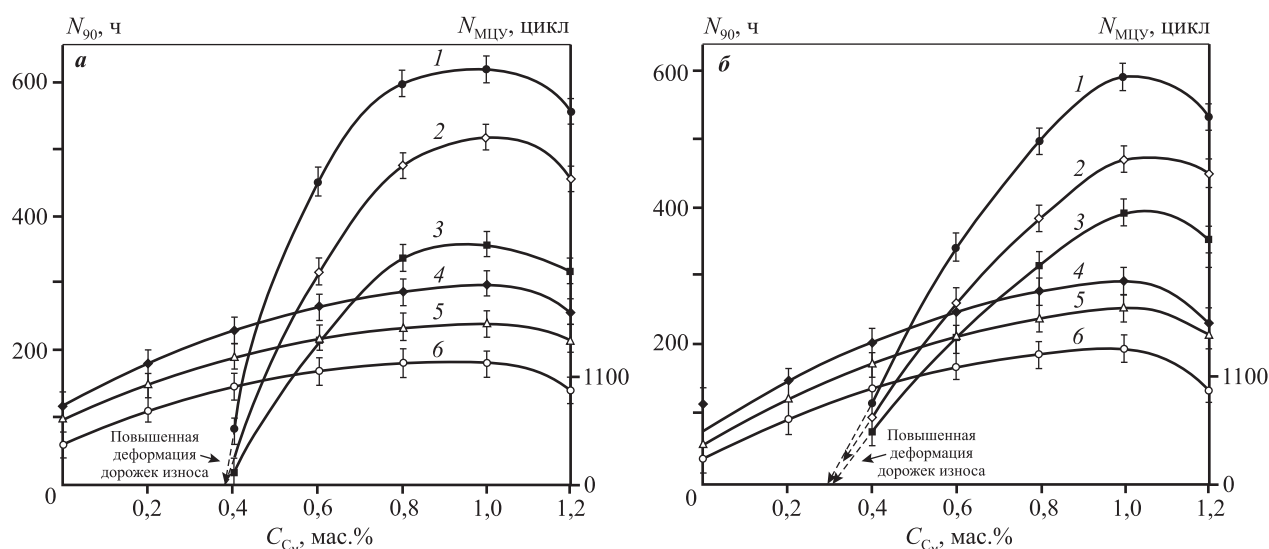


**Рис. 6.** Малоцикловое усталостное разрушение эвтектоидных порошковых сталей Astaloy CrM с добавкой 0,3 мас.% Ca (**а, б**) и без нее (**в**), полученных по схеме 1 ( $t_{\text{ГШ}} = 1200^\circ\text{C}$ )

**а** — общий вид излома; **б** — зона долома, участок транскристаллитного разрушения;  
**в** — зона долома, участок межчастичного разрушения

**Fig. 6.** Low-cycle fatigue failure of eutectoid powder steels Astaloy CrM with 0.3 wt.% Ca microadditive (**a, б**) and without it (**в**) produced according to Diagram 1 ( $t_{\text{ГШ}} = 1200^\circ\text{C}$ )

**a** — general view of fracture; **б** — break area, transcrystalline fracture section; **в** — break area, interparticle fracture section



**Рис. 7.** Влияние содержания углерода на контактную (**1–3**) и малоцикловую (**4–6**) выносливость горячедеформированных порошковых сталей с микродобавками 0,3 % Ca (**а**) и 0,2 % Na (**б**), полученных по схеме 2 ( $t_{\text{ГШ}} = 900^\circ\text{C}$ )

**1, 4** — Astaloy CrM; **2, 5** — ABC 100.30; **3, 6** — ПЖВ 2.160.26

**Fig. 7.** Effect of carbon content on contact (**1–3**) and low-cycle (**4–6**) fatigue strength of hot-deformed powder steels with 0.3 % Ca (**a**) and 0.2 % Na (**б**) microadditives produced according to Diagram 2 ( $t_{\text{ГШ}} = 900^\circ\text{C}$ )

**1, 4** — Astaloy CrM; **2, 5** — ABC 100.30; **3, 6** — PZhV 2.160.26

$C_{\text{M}} = 0,8 \pm 1,0$  мас.%. В ходе испытаний на контактную выносливость низкоуглеродистых сталей ( $C_{\text{M}} < 0,4$  мас.%) наблюдается существенная деформация дорожек износа на поверхности образцов (штриховые участки кривых). При повышении  $C_{\text{M}}$  в интервале 0,4–1,0 мас.% значения  $N_{90}$  и  $N_{\text{МЦУ}}$  возрастают в связи с увеличением количе-

ства мартенсита и уменьшением количества троостита. В частности, структура среднеуглеродистых сталей соответствует баллам 6 и 7, а высокоуглеродистых — баллам 1 и 2 шкалы 8 «Соотношение мартенсита и троостита» ГОСТ 8233-56.

При  $C_{\text{M}} > 1,0$  мас.% происходит снижение характеристик выносливости в связи с увеличением

количества избыточного цементита и размеров его выделений. Следует отметить, что в заэвтектидных микролегированных сталях ( $C_{C_m} = 1,0$  мас. %) избыточный цементит не наблюдался. В соответствии с теоретической и экспериментальной оценками, выполненными авторами [29], включения цементита в хромистой подшипниковой стали размером  $\sim 1$  мкм могут растворяться при  $t = 915$  °С в течение 10 мин. Поскольку в условиях настоящего эксперимента температура преддеформационного нагрева составляла 900 °С, растворение включений цементита размером 1–2 мкм, образовавшихся в процессе замедленного охлаждения после высокотемпературного спекания железографитовой композиции, может быть связано с активной диффузией углерода в присутствии добавок Na или Ca. Возможность такой активации отмечалась и ранее [30].

В структуре пористых заготовок образцов-свидетелей без микродобавок включения избыточного цементита присутствуют, что служит дополнительным фактором разупрочнения (помимо влияния неметаллических включений), проявляющимся при малоцикловом и контактном нагружении (см. рис. 3). Размер этих включений в структуре образцов-свидетелей в состоянии после спекания составляет 3–4 мкм.

Таким образом, введение микролегирующих добавок обеспечивает:

- уменьшение размеров включений цементита при спекании холоднопрессованных заготовок;
- растворение мелких включений цементита, сформировавшихся при спекании, в процессе аустенитизирующего преддеформационного нагрева спеченных заготовок.

Максимальные показатели выносливости в условиях контактного и малоциклового нагружения демонстрируют образцы высокоуглеродистых хромомолибденовых порошковых сталей с микродобавками Ca (рис. 7, а, кр. 1, 4). У образцов, микролегированных Na, она несколько ниже, что связано с вероятностью окисления поверхности частиц исходного Сг-содержащего порошка на начальной стадии нагрева при выполнении операции удаления связующего (600 °С, 1 ч) парами воды, которые образуются в процессе разложения бикарбоната натрия (180 °С) [9]. Значения  $N_{90}$  и  $N_{MCU}$  сталей на основе нелегированных железных порошков оказались значительно меньше по сравнению с хромомолибденовыми (ср. кр. 2, 3, 5, 6 и 1, 4 на рис. 7).

Контактная выносливость микролегированных порошковых сталей после термомеханической обработки (сх. 2) превышает соответствующие показатели сталей аналогичного состава в состоянии после цементации и термообработки. Наибольшее значение  $N_{90}$  сталей с микродобавками Ca, полученных по схеме 1, составило 560 ч, а по схеме 2 — 620 ч. Максимальные значения  $N_{MCU}$  и  $KC$  образцов после термомеханической обработки также оказались выше по сравнению с аналогами, полученными по схеме 1. Соответствующие значения  $N_{MCU}$  и  $KC$  образцов, полученных по схеме 2, составили 2140 циклов и 2500 кДж/м<sup>2</sup>, а по схеме 1 — 1500 циклов и 2070 кДж/м<sup>2</sup>.

Указанная закономерность несколько нарушается при сравнительном анализе показателей прочности на изгиб. Максимальные значения  $\sigma_{изг} = 4040$  МПа продемонстрировали образцы, полученные по схеме 1. У образцов после термомеханической обработки они немного ниже — 3940 МПа. Однако такое различие не является существенным и связано, по всей видимости, с более равномерным распределением углерода в цементированном слое образцов, полученных по схеме 1.

## Выводы

1. Термомеханическая обработка является эффективным способом повышения ударной вязкости и характеристик выносливости горячедеформированных порошковых сталей с микродобавками Na или Ca в условиях воздействия контактного и малоциклового усталостного нагружения.

2. Проведение ТМО обеспечивает возможность снижения температуры горячей допрессовки пористых заготовок без ухудшения показателей механических свойств получаемых порошковых сталей. Оптимальная температура горячей штамповки пористых заготовок составляет 900 °С.

3. Повышение ударной вязкости, контактной и малоциклового выносливости порошковых сталей, полученных с применением ТМО, в сравнении с образцами после цементации и термообработки связано с формированием в первом случае более мелкозернистой структуры и больших микронапряжений кристаллической решетки. Подстуживание поверхностных слоев заготовки при выполнении технологических операций ГШ создает условия реализации в них аусформинга.

4. Несмотря на возможность снижения температуры ГШ, при реализации ТМО необходимо

предусмотреть дополнительные меры по предотвращению обезуглероживания поверхностного слоя заготовок. В противоположность этому при реализации технологической схемы, включающей проведение цементации и термообработки, такие меры не требуются.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 19-08-00107 А.

Снимки на растровом микроскопе-микроанализаторе Quanta 200i3D (Нидерланды), а также рентгеновские дифрактограммы на дифрактометре ARL X'TRA (Швейцария) получены в Центре коллективного пользования «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ).

Авторы выражают благодарность компании «Хёганес Восточная Европа» (Россия) за предоставленные железные порошки производства фирмы «Höganäs AB» (Швеция).

**Acknowledgments:** The research was funded by the Russian Foundation for Basic Research, Grant № 19-08-00107 А.

Images on the Quanta 200i3D scanning electron/microprobe analyzer (Netherlands), and XRD patterns on the ARL X'TRA diffractometer (Switzerland) were obtained at the «Nanotechnology» common use center of the M.I. Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI).

The authors thank Höganäs East Europe (Russia) for Höganäs AB (Sweden) iron powders provided.

## Литература/References

1. Дорофеев Ю.Г. Динамическое горячее прессование порошковых заготовок. М.: Металлургия, 1977. Dorofeyev Yu.G. Dynamic hot pressing of powder blanks. Moscow: Metallurgiya, 1977 (In Russ.).
2. Kuhn H.A., Ferguson B.L. Powder forging. Princeton, New Jersey: MPIF, 1990.
3. Бернштейн М.Л. Термомеханическая обработка металлов и сплавов. Т. 1. М.: Металлургия, 1968. Bernshtein M.L. Thermomechanical treatment of metals and alloys. Vol. 1. Moscow: Metallurgiya, 1968 (In Russ.).
4. Bernshtein M.L., Kaputkina L.M., Konyukova E.V., Nikishov N.A., Shakhkerimov R.N. Changes in the structure of thermomechanically hardened austenite under the effect of temperature and deformation. *Russ. Metallurgy. Metal-ly*. 1985. No. 1. P. 80—88.
5. Ishikawa T. Understanding and controlling microstructural evolution in metal forming: an overview. In: *Micro-structure evolution in metal forming processes* (Eds. J. Lin, D. Balint, M. Pietrzyk). Oxford, Cambridge, Philadelphia, New Delhi: Woodhead Publ. Ltd., 2012.
6. Yoshie A., Fujioka M., Watanabe Y., Nishioka K., Morikawa H. Modelling of microstructural evolution and mechanical properties of steel plates produced by thermomechanical control process. *ISIJ Int.* 1992. Vol. 32. P. 395—403.
7. Caminaga C., Button S.T. Mechanical properties of forged 27MnSiVS6 microalloyed steel. *Rev. Esc. Minas*. 2013. Vol. 66. No. 3. P. 331—338.
8. Наседкина Я.И., Караваева М.В., Кайбышев О.А. Влияние комбинированной термомеханической обработки на структуру и механические свойства высокоуглеродистой подшипниковой стали. *Вестник УГАТУ. Машиностроение*. 2012. Т. 16. No. 5 (50). С. 145—148. Nasedkina Ya.I., Karavaeva M.V., Kaibyshev O.A. Influence of combined thermomechanical treatment on the structure and mechanical properties of high-carbon bearing steel. *Vestnik UGATU. Mashinostroenie*. 2012. Vol. 16. No. 5 (50). P. 145—148 (In Russ.).
9. Дорофеев В.Ю., Свиридова А.Н., Свистун Л.И. Влияние микролегирования натрием на контактную выносливость и механические свойства горячедеформированных порошковых сталей. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2019. No. 4. С. 4—13. Dorofeyev V.Yu., Sviridova A.N., Svistun L.I. Influence of Sodium microalloying on rolling contact endurance and mechanical properties of hot-deformed powder steels. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2020. Vol. 61. No. 3. P. 354—361.
10. Bernardo E., Galán-Salazar A., Campos M., Torralba J.M. A new approach to understand the contribution of the microstructure in the fracture behavior of sintered steels. *Int. J. Powder Metal.* 2016. Vol. 52. No. 2. P. 29—35.
11. Kabatova M., Dudrova E., Wronski A.S. Microcrack nucleation, growth, coalescence and propagation in the fatigue failure of a powder metallurgy steel. *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.* 2009. Vol. 32. P. 214—222. DOI: 10.1111/j.1460-2695.2009.01328.x.
12. Phillips R.A., King J.E., Moon J.R. Fracture toughness of some high density PM steels. *Powder Metal.* 2000. Vol. 43. No. 1. P. 43—48. DOI: 10.1179/pom.2000.43.1.43.
13. MPIF Standard 35. Materials Standards for PM Structural Parts. Princeton, NY: MPIF, 2012.
14. Saritas S., James W.B., Lawley A. Fatigue properties of sintered steels: A critical review. In: *Proc. European Congress and Exhibition on Powder Metallurgy* (Nice, France, 22—24 October, 2001). EPMA, 2001. Vol. 1. P. 272—285.
15. Звонарев Е.В., Дьячкова Л.Н., Керженцева Л.Ф., Шидловская С.И. Микролегирование щелочными металлами порошковых материалов на основе железа. *MuTOM*. 1991. No. 8. С. 29—32. Zvonarev E.V., D'yachkova L.N., Kerzhentseva L.F., Shidlovskaya S.I. Microalloying with alkali metals of powder

- materials based on iron. *Metal Sci. Heat Treatment*. 1991. Vol. 33. No. 8. P. 612—616.
16. Дьячкова Л.Н., Глухова Н.П., Звонарев Е.В., Самаль Г.И. Влияние микродобавок на структуру и свойства порошковой углеродистой стали. *МТМ*. 1991. No. 1. С. 37—39.  
*D'yachkova L.N., Glukhova N.P., Zvonarev E.V., Samal' G.I.* Effect of microadditions on the structure and properties of powder carbon steel. *Metal Sci. Heat Treatment*. 1991. Vol. 33. No. 1. P. 64—68.
  17. Villalobos J.C., Del-Pozo A., Campillo B., Mayen J., Serna S. Microalloyed steels through history until 2018: Review of chemical composition, processing and hydrogen service. *Metals*. 2018. Vol. 8. No. 5. Art. 351. DOI: 10.3390/met8050351.
  18. Дорофеев Ю.Г., Дорофеев В.Ю., Кочкарлова Х.С. Особенности распределения микролегирующих элементов в горячедеформированных порошковых материалах на основе железа и их влияния на качество межчастичного сращивания. *МТМ*. 2013. No. 8. С. 35—39.  
*Dorofeyev Yu.G., Dorofeyev V.Yu., Kochkarova Kh.S.* Special features of distribution of microalloying elements in hot-deformed iron-base powder materials and their influence on the quality of interparticle bonding. *Metal Sci. Heat Treatment*. 2013. Vol. 55. No. 7-8. P. 433—437. DOI: 10.1007/s11041-013-9650-4.
  19. Brodetskii I.L., Kharchevnikov V.P., Belov B.F., Trotsan A.I. Effect of calcium on grain boundary embrittlement of structural steel strengthened with carbonitrides. *Metal Sci. Heat Treatment*. 1995. Vol. 37. No. 5. P. 200—202.
  20. Харлашин П.С., Ершов Г.С., Гаврилюк Г.В. Микролегирование и модифицирование сталей и сплавов. *Вестник Приазовского гос. техн. ун-та*. 1995. Вып. 1. С. 21—29.  
*Kharlashin P.S., Ershov G.S., Gavriilyuk G.V.* Microalloying and modification of steels and alloys. *Vestnik Priazovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 1995. Iss. 1. P. 21—29 (In Russ.).
  21. Dorofeyev V.Y., Sviridova A.N., Berezhnoy Y.M., Bessarabov E.N., Kochkarova K.S., Tamadaev V.G. Rolling contact fatigue of hot-deformed powder steels with calcium microadditives. *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.* 2019. Vol. 537. Art. 022046. DOI: 10.1088/1757-899X/537/2/022046.
  22. Сарбаш Р.И. Усталостная долговечность образцов из порошковой стали в условиях малоциклового жесткого нагружения. *Порошковая металлургия*. 1988. No. 9. С. 78—83.  
*Sarbash R.I.* Fatigue endurance of specimens of a powder steel in low-cycle hard loading conditions. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 1988. Vol. 27. No. 9. P. 746—749. DOI: 10.1007/BF00796238.
  23. Дорофеев В.Ю., Кочкарлова Х.С. Горячая штамповка порошковых материалов на основе железа с микродобавками натрия и кальция. *Сб. тр. науч. практ. семинара «Новые материалы и изделия из металлических порошков. Технология. Производство. Применение (ТПП-ПМ2011)»* (г. Йошкар-Ола, 28—30 июня 2011 г.). Йошкар-Ола, 2011. С. 109—114.  
*Dorofeyev V.Yu., Kochkarova Kh.S.* Hot forging iron-based powder materials with micro-additives of sodium and calcium. In: *Sbornik trudov nauchno-prakticheskogo seminara «Noviye materialy i izdeliya iz metallicheskih poroshkov. Tekhnologiya. Proizvodstvo. Primeneniye (TPP-PM2011)»* (Yoshkar-Ola, 28—30 June 2011). Yoshkar-Ola, 2011. P. 109—114 (In Russ.).
  24. Donaldson I.W. Fatigue performance of powder metallurgy materials. *Int. J. Powder Metal.* 2019. Vol. 55. No. 1. P. 39—45.
  25. Орлов А.В., Черменский О.Н., Нестеров В.М. Испытания конструкционных материалов на контактную усталость. М.: Машиностроение, 1980.  
*Orlov A.V., Chertmenskii O.N., Nesterov V.M.* Tests of structural materials for rolling contact fatigue. Moscow: Mashinostroenie, 1980 (In Russ.).
  26. Suresh S. Fatigue of materials (2nd ed.). Cambridge: Cambridge University Press, 1998. DOI: 10.1017/CBO9780511806575.
  27. ASTM B796-20. Standard Test Method for Nonmetallic Inclusion Content of Ferrous Powders Intended for Powder Forging (PF) Applications. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2020. DOI: 10.1520/B0796-20.
  28. ISO 13947:2011. Metallic powders — Test method for the determination of non-metallic inclusions in metal powders using a powder-forged specimen. CS 77.160. December 2011. P. 5.
  29. Erişir E., Bilir O.G., Gezmişoğlu A.E. A study of carbide dissolution in bearing steels using computational thermodynamics and kinetics. In: *COMAT 2016. 4th International Conference Recent Trends in Structural Material*. Pilsen (Czech Republic, 9-11 November, 2016). URL: <https://www.researchgate.net/publication/311495009> (accessed: 04.11.2020).
  30. Дьячкова Л.Н., Керженцева Л.Ф., Маркова Л.В. Порошковые материалы на основе железа. Минск: Тонпик, 2004.  
*D'yachkova L.N., Kerzhentseva L.F., Markova L.V.* Iron based powder materials. Minsk: Tonpik, 2004 (In Russ.).

УДК 621.762 : 621.777 + 620.178.15 + 544.45  
DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-3-34-42

## Влияние механической активации и параметров горения на СВС-компактирование карбида титана

© 2021 г. Ю.В. Богатов, В.А. Щербаков

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

Статья поступила в редакцию 25.10.20 г., доработана 03.02.21 г., подписана в печать 05.02.21 г.

**Аннотация:** Представлены результаты исследования по получению методом СВС-компактирования плотного карбида титана. Выявлено, что использование механически активированной реакционной смеси порошков титана и сажи позволяет получить образцы карбида титана с максимальной относительной плотностью 95 %. Особенностью настоящей работы является то, что механическую активацию компонентов и смешивание смеси Ti + C проводили в шаровой мельнице. Исследовано влияние технологических параметров на характеристики горения и структуру консолидированного карбида титана. Установлено, что для получения высокоплотного карбида титана необходимым условием является реализация режима высокоскоростного горения реакционной смеси. Показано, что скорость и температура горения сильно зависят от размеров, массы и плотности шихтовых прессовок. При увеличении диаметра (20–58 мм) и массы (10–70 г) прессованных образцов из смесей с активированными реагентами скорость горения менялась от 10 до 100 см/с, а температура горения – от 2200 до 3100 °С. Показано влияние давления подпрессовки (прикладываемое на стадии горения) на скорость и температуру процесса горения: скорость резко снижается от 100 до 10 см/с в интервале давлений 0–10 МПа, а температура монотонно уменьшается от 3000 до 2000 °С при давлении 0–40 МПа. Предложен механизм высокоскоростного горения реакционной смеси титана и сажи, в котором важным фактором является образование радиальных (продольных) трещин в образцах, спрессованных из механически активированной смеси. Они обеспечивают распространение раскаленных примесных газов и инициирование экзотермической реакции в объеме образца.

**Ключевые слова:** механическая активация, шаровая мельница, СВС-прессование, скорость и температура горения, консолидированный TiC.

**Богатов Ю.В.** – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории энергетического стимулирования физико-химических процессов ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Акад. Осипяна, 8).  
E-mail: xxbroddy@gmail.com.

**Щербаков В.А.** – докт. физ.-мат. наук, зав. лабораторией энергетического стимулирования физико-химических процессов ИСМАН. E-mail: vladimir@ism.ac.ru.

**Для цитирования:** Богатов Ю.В., Щербаков В.А. Влияние механической активации и параметров горения на СВС-компактирование карбида титана. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2021. Т. 15. № 3. С. 34–42. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-3-34-42.

## Effect of mechanical activation and combustion parameters on titanium carbide SHS compaction

Yu.V. Bogatov, V.A. Shcherbakov

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

Received 25.10.2020, revised 03.02.2021, accepted for publication 05.02.2021

**Abstract:** The paper presents the results of a study on the dense titanium carbide production by SHS compaction. It is shown that the use of a mechanically activated reaction mixture of titanium and carbon black powders makes it possible to obtain titanium carbide samples with a maximum relative density of 95 %. A feature of this research is that the mechanical activation of components and Ti + C mixture stirring were carried out in a ball mill. The study covers the influence of process parameters on the combustion properties and structure of the consolidated titanium carbide. It was found that the high-speed reaction mixture combustion is an essential condition for dense titanium carbide production. It was shown that the burning rate and temperature strongly depend on

the size, mass and density of charge compacts. With an increase in the diameter (20–58 mm) and weight (10–70 g) of compacts made of mixtures with activated reagents, the burning rate varied from 10 to 100 cm/s, and the burning temperature varied from 2200 to 3100 °C. An influence of the pre-pressing pressure (applied at the combustion stage) on the burning rate and temperature was shown: the burning rate sharply decreases from 100 to 10 cm/s at pressures between 0 and 10 MPa, and the combustion temperature decreases monotonically from 3000 to 2000 °C at pressures between 0 and 40 MPa. A high-speed combustion mechanism was proposed for the titanium and carbon black reaction mixture where the formation of radial (longitudinal) cracks in compacts pressed from the mechanically activated mixture is an important factor. These cracks ensure the propagation of incandescent impurity gases and the exothermic reaction initiation in the sample volume.

**Keywords:** mechanical activation, ball mill, SHS pressing, burning rate and temperature, consolidated TiC.

**Bogatov Yu.V.** – Cand. Sci. (Eng.), Senior researcher of the Laboratory of energy stimulation of physical and chemical processes, Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow reg., Chernogolovka, Acad. Osip'yan str., 8). Email: xbroddy@gmail.com.

**Shcherbakov V.A.** – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Head of the Laboratory of energy stimulation of physical and chemical processes, ISMAN. E-mail: vladimir@ism.ac.ru.

**For citation:** Bogatov Yu.V., Shcherbakov V.A. Effect of mechanical activation and combustion parameters on titanium carbide SHS compaction. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2021. Vol. 15. No. 3. P. 34–42 (In Russ.). DOI: [dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-3-34-42](https://doi.org/10.17073/1997-308X-2021-3-34-42).

## Введение

Перспективным способом получения твердых и износостойких материалов на основе тугоплавких соединений является использование метода СВС-компактирования [1]. Способ включает:

- приготовление реакционной смеси порошков металлов и неметаллов;
- формование шихтовой заготовки, которую помещают в пресс-форму;
- экзотермическое взаимодействие реагентов, инициируемое тепловым импульсом;
- прессование горячего конечного продукта.

Сформировавшаяся зона реагирования самопроизвольно распространяется по образцу в виде волны горения. В течение короткого времени (секунды) реакционная смесь порошков превращается в условиях силового СВС-компактирования в тугоплавкий материал, обладающий высокими твердостью и износостойкостью [2].

Полученные материалы называют «синтетическими твердыми инструментальными материалами» (СТИМ) [3]. Многочисленные работы посвящены исследованию влияния состава реакционных смесей и режимов СВС-компактирования на закономерности формирования микроструктуры и физико-механических характеристик твердосплавных материалов на основе тугоплавких соединений и металлической связки. Наиболее изучены процессы горения и структурообразования в системах Ti—C—Ni, Ti—C—B и Ti—B [4–6]. Полученные результаты обобщены в монографиях и обзорах [7–9].

Изготовление методом СВС-компактирования однофазных консолидированных тугоплавких

материалов представляет значительные трудности. Основная причина — низкая пластичность синтезированного продукта из-за значительной разницы между температурой горения и температурой плавления тугоплавких соединений. Чтобы уменьшить остаточную пористость тугоплавкого материала, необходимо повысить температуру горения и пластичность целевого продукта.

Настоящая работа посвящена получению методом СВС-компактирования плотного карбида титана. В качестве объекта исследования выбрана система Ti—C. Адиабатическая температура ее горения, рассчитанная на основе термодинамических данных, соответствует температуре плавления карбида титана [9, 10]. Это указывает на то, что система Ti—C обладает достаточным запасом химической энергии, необходимой для получения методом СВС-компактирования плотного карбида титана. Максимальная температура горения порошковых реакционных смесей ниже адиабатической температуры горения из-за теплоотвода в дисперсную среду и корпус пресс-формы. Чтобы сократить потери тепла, необходимо увеличить скорость горения реакционной смеси, используя режимы активированного смешивания порошков титана и сажи. Перспективность использования механической активации (МА) компонентов реакционных смесей для получения тугоплавких соединений и сплавов на их основе показана в работах [11–13].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния режимов активированного сме-

шения на свойства реакционной смеси порошков титана и сажи стехиометрического состава, а также параметров СВС-компактирования на характеристики горения и степень консолидации карбида титана.

## 1. Методика эксперимента

Реакционные смеси стехиометрического состава готовили с использованием порошков титана марки ПТМ и сажи П804Т. Исходные частицы титана имеют дендритную форму и гладкую поверхность, а сажа представляет собой агрегаты, состоящие из частиц углерода [14].

Смеси готовили в шаровой мельнице объемом 2 дм<sup>3</sup> при скорости вращения барабана 60 об/мин. Материал шаров — сталь ШХ15, диаметр — 20 мм. Для приготовления смесей использовали как исходные, так и предварительно активированные порошки.

В реакционной смеси стехиометрического состава сажа занимает объем в несколько раз больше, чем титан, и при смешивании в шаровой мельнице размоленные тела воздействуют на сажу в большей степени, чем на титан. Поэтому порошок титана предварительно механически активировали в шаровой мельнице при массовом соотношении шихты и шаров  $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1 : 15$  в течение 45 ч. Процесс МА сажи проводили при смешивании с порошком титана при  $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1 : 15$  в течение 20 ч. В ходе активированного смешивания агломераты разрушаются, а удельная поверхность сажи увеличивается.

Режимы смешивания и характеристики реакционных смесей представлены в табл. 1. Смесь 1 состоит из исходных порошков титана и сажи ( $\text{Ti} + \text{C}$ ), смесь 2 — из предварительно активированного порошка титана и исходного порошка сажи ( $\text{Ti}_{\text{МА}} + \text{C}$ ), а смесь 3 — из активированных порошков титана и сажи ( $\text{Ti}_{\text{МА}} + \text{C}_{\text{МА}}$ ).

Таблица 1. Режимы смешивания и характеристики смесей

Table 1. Stirring modes and properties of mixtures

| № смеси | Состав                                         | $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}}$ | $\Theta_0$ | $K_{\text{обж}}$ |
|---------|------------------------------------------------|-------------------------------|------------|------------------|
| 1       | $\text{Ti} + \text{C}$                         | 1 : 3                         | 0,28       | 2,2              |
| 2       | $\text{Ti}_{\text{МА}} + \text{C}$             | 1 : 3                         | 0,29       | 2,0              |
| 3       | $\text{Ti}_{\text{МА}} + \text{C}_{\text{МА}}$ | 1 : 15                        | 0,30       | 1,8              |

Коэффициент обжата образцов, спрессованных из смесей 1—3 массой 20 г в пресс-форме диаметром 30 мм при давлении 20 МПа, рассчитывали по формуле

$$K_{\text{обж}} = \Theta / \Theta_0,$$

где  $\Theta_0$  — насыпная плотность смеси,  $\Theta$  — плотность прессованного образца. Величина  $K_{\text{обж}}$  позволяет оценить прочность прессовок: чем она выше при одинаковом давлении прессования, тем прочнее прессовка [15].

Для количественной характеристики приготовленных смесей измеряли насыпную плотность ( $\Theta_0$ ) по ГОСТ 19440-94 и плотность после утряски ( $\Theta_{\text{утр}}$ ) по ГОСТ 25279-93 (ИСО 3953-85). Полученные значения усредняли по результатам 3—5 проб. Для расчета относительной плотности спрессованных образцов использовали значения плотности титана (4,5 г/см<sup>3</sup>), сажи (1,8 г/см<sup>3</sup>) и теоретической плотности смеси  $\text{Ti} + \text{C}$  (3,46 г/см<sup>3</sup>) [14]. Изменение плотности после утряски определяли следующим образом:

$$\Delta\Theta_{\text{утр}} = (\Theta_{\text{утр}} - \Theta_0) / \Theta_0.$$

Экзотермический синтез и консолидацию карбида титана осуществляли в пресс-форме с внутренним диаметром 105 мм. Исходный образец помещали внутрь пресс-формы в окружении дисперсного теплоизолятора ( $\text{SiO}_2$ ) [1]. Исследовали образцы диаметром 20—58 мм, спрессованные до относительной плотности 0,5—0,65. Максимальную температуру ( $T_r$ ) и среднюю скорость горения ( $U_r$ ) измеряли с помощью термопарной методики [16]. В экспериментах использовали вольфрам-рениевые термопары диаметром 200 мкм, расстояние между которыми зависело от диаметра прессовок и составляло 10—45 мм. Спаи термопар устанавливали внутри образцов в зависимости от их толщины на глубине 1—5 мм. Сигналы термопар регистрировали с помощью аналого-цифрового преобразователя с частотой 1 кГц и записывали в памяти компьютера. Параметры горения усредняли по результатам не менее 3 измерений. Ошибка измерений не превышала 5 %.

Реакцию горения инициировали вольфрамовой спиралью, раскаленной электрическим током. Горячий продукт синтеза уплотняли с помощью гидравлического пресса усилием 160 т. В экспериментах использовали двухстадийный режим квазиизостатического сжатия: на стадии горения (экзотермического синтеза) к образцу прикладывали

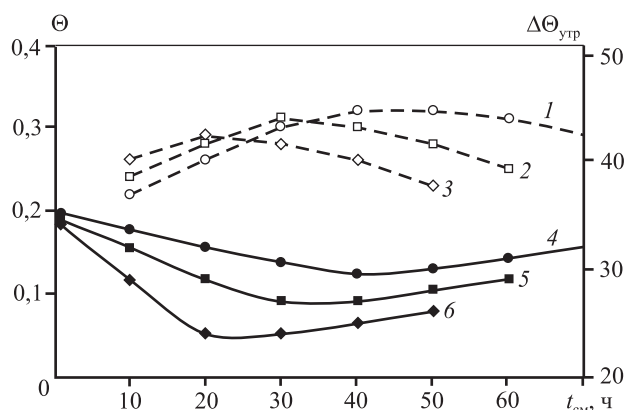
давление  $P_1 = 0\text{--}50$  МПа и выдерживали 1 с, а на стадии консолидации —  $P_2 = 100$  МПа и  $\tau = 3$  с.

Плотность образцов TiC определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 15139-69. Микроструктуру и фазовый состав образцов изучали с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения UltraPlus («Carl Zeiss», Германия) и дифрактометра ДРОН-3 (НПО «Буревестник», Россия) с использованием монохроматического  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения. Микроструктуру образцов TiC исследовали с помощью методик количественной металлографии [17]. Средний размер зерен ( $R_{\text{ср}}$ ) оценивали методом хорд при выборке не менее 150 зерен.

## 2. Экспериментальные результаты

### 2.1. Режимы смешивания и характеристики реакционных смесей

Изменение формы частиц и их кристаллической структуры при активированном смешивании порошков металлов и неметаллов в шаровых мельницах оказывают существенное влияние на формирование и прочность шихтовых заготовок. Технологические характеристики смесей после смешивания и активации определяют их способность к формированию и уплотнению. На рис. 1 представлены зависимости насыпной плотности ( $\Theta$ ) и изменения плотности после утряски ( $\Delta\Theta_{\text{утр}}$ ) для образцов смеси  $\text{Ti}_{\text{МА}} + \text{C}$  от времени смешивания ( $t_{\text{см}}$ )



**Рис. 1.** Зависимости насыпной плотности (1–3) и изменения плотности после утряски (4–6) смеси  $\text{Ti}_{\text{МА}} + \text{C}$  от времени смешивания при  $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1:3$  (1, 4),  $1:8$  (2, 5) и  $1:12$  (3, 6)

**Fig. 1.** Dependences of bulk density (1–3) and tap density variation (4–6) for the  $\text{Ti}_{\text{МА}} + \text{C}$  mixture on stirring time at  $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1:3$  (1, 4),  $1:8$  (2, 5) and  $1:12$  (3, 6)

при различной массе размольных тел ( $M_{\text{шр}}$ ). Видно, что они имеют вид экстремальных кривых. Значения  $\Theta_0$  и  $\Delta\Theta_{\text{утр}}$  зависят от соотношения  $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}}$ . Чем выше интенсивность воздействия размольных тел, тем за меньшее время достигаются максимальные значения насыпной плотности и минимальные —  $\Delta\Theta_{\text{утр}}$ . При этом уменьшаются их абсолютные значения.

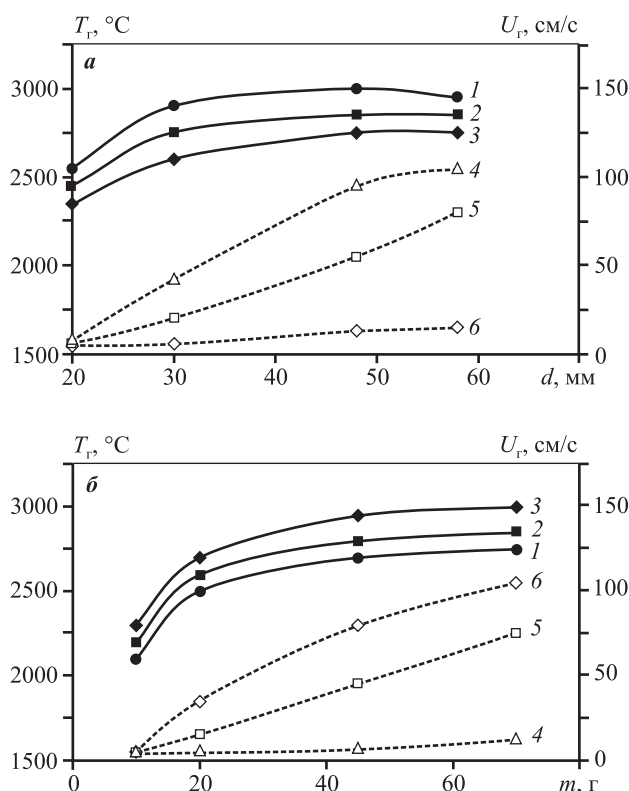
Поскольку в смесях  $\text{Ti} + \text{C}$  стехиометрического состава объем сажи в несколько раз превышает объем титанового порошка, то технологические характеристики смесей в основном определяются свойствами сажи. Для оценки изменения структуры сажи воспользуемся литературными данными [18–20], в которых исследовано влияние МА на свойства технического углерода. В этих работах при описании сложной структуры сажи используются термины «агломерат», «агрегат» и «частица».

Агломераты размером 1,0–1,5 мкм образованы из агрегатов (300–500 нм), которые состоят из сросшихся частиц углерода (40–100 нм). После МА в планетарной мельнице агломераты сажи размером 1,0–1,5 мкм уменьшаются до 300–500 нм. Можно предположить, что при приготовлении смеси порошков титана и сажи в шаровой мельнице происходит аналогичный процесс измельчения сажи, в результате чего увеличивается  $\Theta_0$  и уменьшается  $\Delta\Theta_{\text{утр}}$ .

Уплотнению порошковых смесей под действием собственного веса препятствуют арки, образованные агломератами сажи, которые разрушаются при виброуплотнении (утряске). С увеличением времени и интенсивности воздействия размольных тел величина  $\Delta\Theta_{\text{утр}}$  уменьшается. Это связано с разрушением агломератов, уменьшением масштаба структурных составляющих, увеличением удельной поверхности и, соответственно, реакционной способности сажи. Из недостатков активированного смешивания следует отметить снижение прочности прессованных образцов.

### 2.2. Закономерности горения реакционных смесей

Зависимости скорости ( $U_r$ ) и температуры горения ( $T_r$ ) от диаметра ( $d$ ) и массы ( $m$ ) прессованных образцов представлены на рис. 2. Видно, что при увеличении  $d$  скорость горения образца, спрессованного из смеси 1, возрастает до 15 см/с, из смеси 2 — более 80 см/с, а из смеси 3 — более 100 см/с. При этом температура горения для всех смесей при увеличении диаметра прессовок также растет. По-



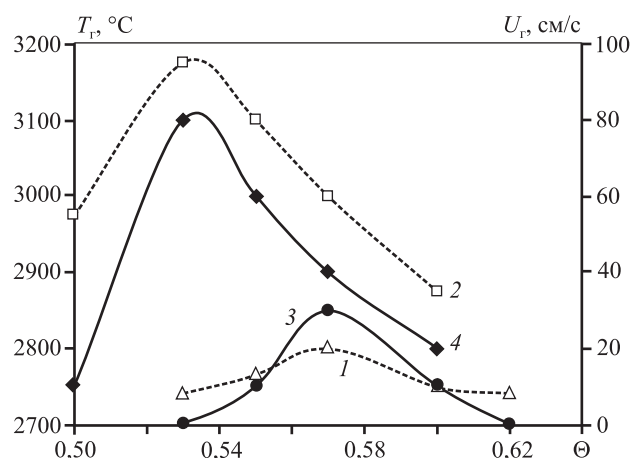
**Рис. 2.** Зависимости максимальной температуры (1–3) и средней скорости (4–6) горения от диаметра (а) и массы (б) образцов, спрессованных из смесей  $Ti + C$  (1, 4),  $Ti_{MA} + C$  (2, 5) и  $Ti_{MA} + C_{MA}$  (3, 6)  $h = 10,5 \div 11,0$  мм,  $d = 58$  мм,  $\Theta = 0,5 \div 0,53$

**Fig. 2.** Dependences of the maximum temperature (1–3) and average rate (4–6) of combustion on the diameter (а) and weight (б) of samples pressed from mixtures  $Ti + C$  (1, 4),  $Ti_{MA} + C$  (2, 5) and  $Ti_{MA} + C_{MA}$  (3, 6)  $h = 10.5 \div 11.0$  mm,  $d = 58$  mm,  $\Theta = 0.5 \div 0.53$

лученные результаты показали, что в большей степени геометрические размеры (диаметр  $d$  и высота  $h$ ) влияют на параметры горения образцов, спрессованных из активированных смесей.

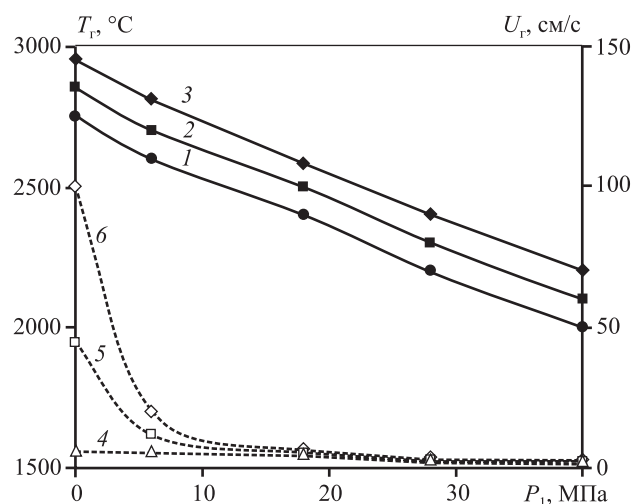
На рис. 3 представлены зависимости средней скорости ( $U_r$ ) и максимальной температуры горения ( $T_r$ ) от плотности образцов, спрессованных из активированной смеси 3 ( $Ti_{MA} + C_{MA}$ ). Видно, что максимальные их значения у образца массой 20 г меньше, чем у образца массой 70 г. В первом случае максимальные параметры горения достигаются при относительной плотности 0,53, а во втором — при  $\Theta = 0,57$ . Это обусловлено более интенсивным отводом тепла из образца с меньшей массой/толщиной.

На рис. 4 представлены зависимости средней скорости и максимальной температуры горения



**Рис. 3.** Зависимости средней скорости (1, 2) и максимальной температуры (3, 4) горения образцов диаметром 58 мм, спрессованных из смеси  $Ti_{MA} + C_{MA}$ , от относительной плотности. Масса образцов  $m = 20$  г (1, 3) и 70 г (2, 4)

**Fig. 3.** Dependences of the average rate (1, 2) and maximum temperature (3, 4) of combustion for samples 58 mm in diameter pressed from the  $Ti_{MA} + C_{MA}$  mixture on relative density. Sample masses are  $m = 20$  g (1, 3) and 70 g (2, 4)



**Рис. 4.** Зависимости максимальной температуры (1–3) и средней скорости (4–6) горения образцов, спрессованных из смесей  $Ti + C$  (1, 4),  $Ti_{MA} + C$  (2, 5) и  $Ti_{MA} + C_{MA}$  (3, 6), от давления подпрессовки на стадии горения  $d = 58$  мм,  $m = 50$  г,  $\Theta = 0,5 \div 0,53$

**Fig. 4.** Dependences of the maximum temperature (1–3) and average rate (4–6) of combustion for samples pressed from mixtures  $Ti + C$  (1, 4),  $Ti_{MA} + C$  (2, 5) and  $Ti_{MA} + C_{MA}$  (3, 6) on pre-pressing pressure at the combustion stage  $d = 58$  mm,  $m = 50$  g,  $\Theta = 0.5 \div 0.53$

образцов диаметром 58 мм, спрессованных из смесей 1–3, от давления подпрессовки ( $P_1$ ), прикладываемого к пресс-форме с образцом на стадии горения. Видно, что при его увеличении до 10 МПа средняя скорость горения резко уменьшается от 100 до 10 см/с, а при  $P_1 > 10$  МПа она снижается плавно — от 10 до 5 см/с. Максимальная температура горения с ростом давления подпрессовки от 0 до 40 МПа также падает с 3000 до 2000 °С.

### 2.3. Характеристики консолидированных образцов TiC

Влияние режимов активированного смешивания реакционной смеси на эффективность консолидации конечного продукта изучали на образцах диаметром 30 мм и массой 25 г. В табл. 2 представлены данные о влиянии способов приготовления и относительной плотности ( $\Theta$ ) реакционных смесей на параметры горения ( $U_r$  и  $T_r$ ) и относительную плотность ( $\Theta_{TiC}$ ) образцов TiC. Результаты экспериментов показали, что при горении смеси 1 относительная плотность карбида титана составляет 82 %, из смеси 2 — 93 %, а из смеси 3 — 95 %.

Таким образом, при использовании активированной реакционной смеси титана и сажи увеличиваются температура, скорость горения и относительная плотность карбида титана. По данным рентгенофазового анализа полученные образцы содержат стехиометрический карбид титана.

Наибольший средний размер частиц TiC ( $R_{cp} = 6,7$  мкм) формируется при горении неактивированной смеси 1, а минимальный — при горении смеси 3 ( $R_{cp} = 3,5$  мкм) [14]. Таким образом, повышение температуры и скорости горения активированных смесей приводит не только к увеличению плотности, но и к уменьшению размера частиц карбида титана.

Структурообразование при получении карбида титана методом СВС-компактирования исследовано в работах [14, 21], где рассмотрено влияние температуры горения на размер карбидных зерен.

## 3. Обсуждение результатов

Эффективность консолидации тугоплавких материалов, получаемых методом СВС-прессования, зависит от температуры ( $T_r$ ) и скорости ( $U_r$ ) горения реакционной смеси порошков [22]. Изменяя геометрические размеры образца, можно снизить интенсивность теплоотвода и увеличить максимальную температуру конечного продукта.

Из теории гетерогенного горения известно, что величина  $U_r$  зависит от мощности химического тепловыделения и теплопроводности исходного образца [9]. Представленные в настоящей работе результаты показали, что значительное (на порядок) увеличение скорости горения было получено при горении механически активированной реакционной смеси порошков (см. табл. 2).

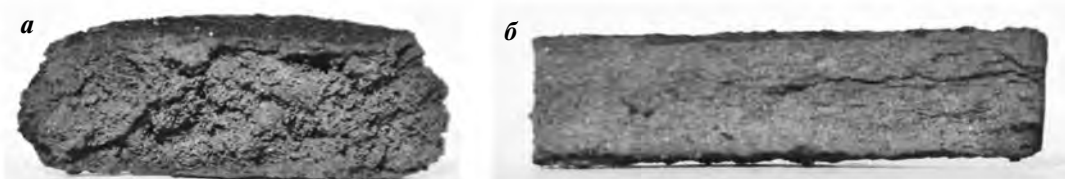
В ходе активированного смешивания в металлических частях образуются трещины, а также дефекты в кристаллической решетке. Это обеспечивает увеличение скоростей диффузии и экзотермического взаимодействия реагентов. Важно отметить, что на температуру и скорость горения активированной реакционной смеси титана и сажи существенное влияние оказывает приложенное к образцу давление подпрессовки (на стадии горения). Наибольшая величина  $U_r \approx 100$  см/с достигается в отсутствие давления подпрессовки, а при его увеличении более 15 МПа скорость горения активированных смесей уменьшается до 2–3 см/с.

На рис. 5 представлены фотографии изломов образцов, полученных при горении активированной смеси 3 и исходной смеси 1. Видно, что в первом случае толщина образца увеличилась в 1,5 раза, а во втором — она не изменилась. Очевидно, что увеличение толщины образца обусловлено воздействием выделяющихся в волне горения примесных газов. Анализ результатов исследований, касающихся выделяющихся при горении реакционных смесей Ti + C примесных газов, наиболее полно представлен в работе [23]. Учитывая, что при горе-

Таблица 2. Параметры горения и характеристики образцов TiC

Table 2. Combustion parameters and properties of TiC samples

| № смеси | Состав                             | $\Theta$ | $U_r$ , см/с | $T_r$ , °С | $R_{cp}$ , мкм | $\Theta_{TiC}$ , % |
|---------|------------------------------------|----------|--------------|------------|----------------|--------------------|
| 1       | Ti + C                             | 0,55     | 6,0          | 2650       | 6,7            | 82                 |
| 2       | Ti <sub>MA</sub> + C               | 0,55     | 30           | 2850       | 3,9            | 93                 |
| 3       | Ti <sub>MA</sub> + C <sub>MA</sub> | 0,50     | 100          | 3000       | 3,5            | 95                 |



**Рис. 5.** Фотографии изломов образцов, полученных при горении активированной смеси  $Ti_{MA} + C_{MA}$  (а) и неактивированной смеси  $Ti + C$  (б) без компактирования

$d = 58$  мм,  $\Theta = 0,55$ ,  $m = 50$  г,  $P_1 = 0$

**Fig. 5.** Fracture patterns of samples obtained during activated  $Ti_{MA} + C_{MA}$  (a) and non-activated  $Ti + C$  (b) mixture combustion without compaction

$d = 58$  mm,  $\Theta = 0.55$ ,  $m = 50$  g,  $P_1 = 0$

нии активированной и неактивированной смесей выделялось равное количество примесного газа, то степень расширения зависела как от прочности прессованных образцов, так и от интенсивности выброса газообразных продуктов из объема прессовок, т.е. от скорости горения.

Выше отмечалось, что прочность образца, спрессованного из активированной смеси, меньше, чем из исходной (см. значения  $K_{обж}$  в табл. 1). Поэтому примесный газ в большей степени расширяет образец, спрессованный из активированной смеси. Прочность и плотность шихтовых прессовок при одинаковом давлении прессования снижаются при увеличении размеров и массы/толщины образцов, что приводит к росту макродефектов в объеме прессовок. Увеличение размеров и массы прессовок также приводит к повышению количества выбрасываемых из объема образцов газов, что также способствует увеличению их размеров после сгорания.

Образование в прессованных образцах расщелинных трещин, параллельных распространению фронта горения, обусловлено как свойствами порошковой смеси, так и условиями одностороннего прессования [15]. Результаты исследований, представленные в [4], показали, что поперечные трещины снижают, а продольные — увеличивают скорость горения образца, спрессованного из смеси порошков титана и сажи.

Возможны 2 механизма увеличения скорости горения, обусловленные образованием продольных трещин. Первый — связан с заполнением трещин горячим примесным газом, который нагревает и воспламеняет реакционную смесь. Быстрое распространение горячего газа по радиальным трещинам может обеспечить объемное воспламенение и высокую скорость горения. Реализация

этого способа ограничена низкой теплоемкостью примесного газа. При недостатке переносимого газом тепла реакционная смесь не будет воспламеняться. Однако в пользу этого механизма может служить тот факт, что при высокой скорости горения (100 см/с) происходит выброс не только газообразных продуктов, но и вместе с ними частиц сажи, наличие которых фиксируется на поверхности образцов после сгорания. Поэтому с увеличением скорости выброса из объема прессовок раскаленных примесных газов в их составе появляются твердые частицы углерода. Они вместе с газообразными продуктами перемещаются по трещинам (каналам) внутри прессовки, осуществляя контактное высокотемпературное взаимодействие между частицами титана и углерода, инициируя объемную реакцию карбидизации.

Второй механизм связан с растеканием расплавленных частиц титана. Этот способ также может обеспечить необходимые условия теплопереноса. Важно отметить, что образование продольных трещин будет создавать условия для направленного растекания расплавленных частиц титана в слое сажи, которое экспериментально исследовалось ранее [24]. Показано, что расплавленный титан растекается только по поверхности трещин, образовавшихся при расширении образца под действием примесных газов.

Необходимым условием высокоскоростного режима горения смесей  $Ti + C$  является механоактивирование титанового порошка, которое может приводить к снижению температуры воспламенения смесей за счет накопления структурных дефектов [12, 25]. По результатам наших исследований скорость горения прессовок из смеси, содержащей активированную сажу, составляет 5–10 см/с и незначительно отличается от скорости

горения смеси без МА. Однако дополнительная активация сажи также приводит к увеличению скорости горения до более 100 см/с. Этот эффект достигается за счет измельчения структурных составляющих сажи при МА.

Другими условиями высокоскоростного режима горения являются образование макродефектов, расслоенных трещин по всему объему прессовок вследствие ухудшения уплотняемости и прессуемости МА-смесей, а также сама схема синтеза в «песчаной» пресс-форме. Наличие дисперсной среды вокруг горящей в высокоскоростном режиме прессовки обеспечивает кратковременное повышение давления выделяющихся раскаленных газов, необходимое для проникновения во внутренние слои и инициирования основной реакции карбидизации в объеме образцов.

Предложенный механизм горения смеси порошков титана и сажи подтверждается экспериментальными результатами. Выше было показано, что увеличение давления приводит к уменьшению скорости горения. В рамках рассматриваемого механизма прикладываемое на стадии горения давление подпрессовки препятствует распространению фронта горения по радиальным трещинам, что уменьшает скорость и температуру горения.

Для более детального обоснования механизма высокоскоростного горения активированной смеси порошков титана и сажи необходимы дополнительные исследования.

## Заключение

Исследовано влияние механоактивации смесей Ti + C стехиометрического состава и параметров синтеза на характеристики горения и структуру карбида титана. Показано, что высокоплотный карбид титана может быть получен при осуществлении высокоскоростного режима горения механически активированной реакционной смеси порошков титана и сажи. Для обеспечения высокой скорости горения необходимым условием является МА титанового порошка, а дополнительным — МА сажи.

Предложен механизм горения с аномально высокой скоростью, обусловленный образованием в прессованных шихтовых образцах радиальных трещин (каналов), по которым раскаленные примесные газы могут проникать во внутренние слои спрессованных образцов и инициировать реакцию карбидизации по всему объему.

## Литература/References

1. Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P. Historical retrospective of SHS: An autoreview. *Int. J. SHS*. 2008. Vol. 17. P. 242—265.
2. Мержанов А.Г., Ратников В.И., Боровинская И.П., Дубовицкий Ф.И., Энман В.К., Богородский Е.С., Шифрин Я.А., Горячев Н.С., Рябин А.И., Сурнин Б.Н. Твердый материал: А.с. No. 824677 (СССР). 1978.  
Merzhanov A.G., Ratnikov V.I., Borovinskaya I.P., Dubovitsky F.I., Enman V.K., Bogorodsky E.S., Shifrin Ya.A., Goryachev N.S., Ryabin A.I., Surnin B.N. Solid material. Author's certificate No. 824677 (USSR). 1978 (In Russ.).
3. Левашов Е.А., Богатов Ю.В., Рогачев А.С., Питюлин А.Н., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Закономерности формирования структуры твердых инструментальных материалов в процессе СВС-компактирования. *Инженерно-физический журнал*. 1992. Т. 63. No. 5. С. 558—576.  
Levashov E.A., Bogatov Yu.V., Rogachev A.S., Pityulin A.N., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G. Regularities of the formation of the structure of solid tool materials in the process of SHS-compaction. *Inzhenerno-fizicheskiy zhurnal*. 1992. Vol. 63. No. 5. P. 558—576 (In Russ.).
4. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Уч. пос. М.: Изд. дом МИСиС, 2011.  
Levashov E.A., Rogachev A.S., Kurbatkina V.V., Maksimov Yu.M., Yukhvid V.I. Advanced materials and technologies for self-propagating high-temperature synthesis. Moscow: Izd. Dom MISIS, 2011 (In Russ.).
5. Xinghong Zhang, Xiaodong He, Jiecai Han, Wei Qu, Kvanin V.L. Combustion synthesis and densification of large-scale TiC—xNi cermets. *Mater. Lett.* 2002. Vol. 56. No. 3. P. 183—187.
6. Xing-Hong Zhang, Jie-Cai Han, Xiao-Dong He, Kvanin V.L. Combustion synthesis and thermal stress analysis of TiC—Ni functionally graded materials. *J. Mater. Synt. Proces.* 2000. Vol. 8. No. 1. P. 29—34.
7. Tavazze G.F., Shteinberg A.S. Production of advanced materials by methods of self-propagating high-temperature synthesis. Springer, 2013. DOI: 10.1007/978-3-642-35205-8.
8. Мержанов А.Г., Мукасян А.С. Твердо-пламенное горение. М.: Торус Пресс, 2007.  
Merzhanov A.G., Mukasyan A.S. Solid-flame combustion. Moscow: Torus Press, 2007 (In Russ.).
9. Мержанов А.Г. Твердопламенное горение. Черноголовка: ИСМАН, 2000.

- Merzhanov A.G. Solid flame combustion. Chernogolovka: ISMAN, 2000 (In Russ.).
10. Купарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П. Карбид титана. Получение, свойства, применение. М.: Металлургия, 1987.  
Kiparisov S.S., Levinsky Yu.V., Petrov A.P. Titanium carbide. Obtaining, application, properties. Moscow: Metallurgiya, 1987 (In Russ.).
11. Bogatov Yu.V., Shcherbakov V.A. Forced SHS compaction of Ti—B blends: Influence of mixing conditions and sample mass. *Int. J. SHS*. 2020. Vol. 29. No. 2. P. 100—103. DOI: 10.3103/S106138622002003X.
12. Manukyan Kh.V., Ya-Cheng Lin, Rouvimov S., McGinn P.J., Mukasyan A.S. Microstructure-reactivity relationship of Ti+C reactive nanomaterials. *J. Appl. Phys.* 2013. Vol. 113. Art. 024302. DOI: 10.1063/1.4773475.
13. Maglia F., Anselmi-Tamburini U., Deidda C., Delongu F., Cocco G., Munir Z.A. Role mechanical activation in SHS synthesis of TiC. *J. Mater. Sci.* 2004. Vol. 39. P. 5227—5230.
14. Богатов Ю.В., Щербаков В.А., Ковалев И.Д. Влияние механической активации смесей титана с углеродом на параметры СВС-прессования и микроструктуру консолидированного карбида титана. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2021. Т. 15. No. 1. С. 38—46. DOI: 10.17073/1997-308X-2021-1-38-46.  
Bogatov Yu.V., Shcherbakov V.A., Kovalev I.D. The effect of titanium-carbon mixture mechanical activation on SHS pressing parameters and consolidated titanium carbide microstructure. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2021. Vol. 15. No. 1. P. 38—46 (In Russ.).
15. Купарисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия. М.: Металлургия, 1991.  
Kiparisov S.S., Libenson G.A. Powder metallurgy. Moscow: Metallurgiya, 1991 (In Russ.).
16. Богатов Ю.В., Баринов В.Ю., Щербаков В.А. Влияние морфологии порошков титана на параметры СВС и структуру компактного диборида титана. *Перспективные материалы*. 2020. No. 3. С. 50—60. DOI: 10.30791/1028-978X-2020-3-50-60.  
Bogatov Yu.V., Barinov V.Yu., Shcherbakov V.A. The effect of the morphology of titanium powders on the SHS parameters and the structure of compact titanium diboride. *Perspektivnyye materialy*. 2020. No. 3. P. 50—60 (In Russ.).
17. Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. Уч. пос. М.: Металлургия, 1976.  
Saltykov S.A. Stereometric metallography. Moscow: Metallurgiya, 1976 (In Russ.).
18. Шадрин Н.В., Капитонов Е.А. Влияние активации технического углерода на свойства бутадиен-нитрильной резины. *Перспективные материалы*. 2014. No. 8. С. 50—55.  
Shadrinov N.V., Kapitonov E.A. Effect of carbon black activation on the properties of nitrile butadiene rubber. *Perspektivnyye materialy*. 2014. No. 8. P. 50—55 (In Russ.).
19. Dick J.S. (Ed.) Rubber technology. Compounding and testing for performance. Munich, Cincinnati: Hanser Publ., 2001.
20. Ивановский В.И. Технический углерод. Процессы и аппараты. Омск: ОАО «Техуглерод», 2004.  
Ivanovsky V.I. Carbon black. Processes and apparatuses. Omsk: LLC «Tehuglerod», 2004 (In Russ.).
21. Богатов Ю.В., Левашов Е.А., Питюлин А.Н. Влияние особенностей процесса СВС на структуру компактного карбида титана. *Порошковая металлургия*. 1991. No. 7. С. 76—78.  
Bogatov Yu.V., Levashov E.A., Pityulin A.N. The influence of the features of the SHS process on the structure of compact titanium carbide. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1991. No. 7. P. 76—78 (In Russ.).
22. Щербаков В.А., Грядунов А.Н., Штейнберг А.С. Макрокинетика процесса СВС-компактирования. *Инженерно-физический журнал*. 1992. Т. 63. No. 5. С. 583—592.  
Shcherbakov V.A., Gryadunov A.N., Steinberg A.S. Macrokinetics of the SHS-compaction process. *Inzhenerno-fizicheskiy zhurnal*. 1992. Vol. 63. No. 5. P. 583—592 (In Russ.).
23. Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Combustion for material synthesis. Boca Raton—London—New York: CRC Press, 2014.
24. Щербаков В.А. Диспергирование тугоплавкого реагента в волне безгазового горения. *Докл. Академии наук*. 1996. Т. 347. No. 5. С. 645—648.  
Shcherbakov V.A. Dispersion of a refractory reagent in a gasless combustion wave. *Doklady Akademii nauk*. 1996. Vol. 347. No. 5. P. 645—648 (In Russ.).
25. Shkodich N.F., Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Sachkova N.V., Chassagnon R. Reactivity of mechanoactivated Ni—Al blends. *Int. J. SHS*. 2012. Vol. 21 No. 2. P. 104—109.

УДК 669.245.018.44:66.091.3-977

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-3-43-61

## Влияние легирующих добавок молибдена и рения на структуру и свойства литого сплава NiAl–Cr–Co

© 2021 г. В.В. Санин, М.И. Агеев, Ю.Ю. Капланский, М.И. Петржик

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

Статья поступила в редакцию 08.06.21 г., доработана 18.06.21 г., подписана в печать 21.06.21 г.

**Аннотация:** Применяя технологию центробежного СВС-литья, получены сплавы системы NiAl–Cr–Co–X, где X = 2,5+15,0 мас.% Мо и до 1,5 мас.% Ре. Исследовано влияние модифицирующих добавок на процесс горения, а также фазовый состав, структуру и свойства литых сплавов. Введение до 15 % Мо и 1,5 % Ре по совокупности свойств обеспечило наибольший прирост свойств относительно базового сплава. Молибден, образуя пластичную матрицу, повысил прочностные свойства до следующих значений: предел прочности  $\sigma_b = 1730 \pm 30$  МПа, предел текучести  $\sigma_{0,2} = 1560 \pm 30$  МПа и пластическая составляющая деформации  $\epsilon_{пл} = 0,95$  %, а отжиг при  $t = 1250$  °С увеличил их до уровня  $\sigma_b = 1910 \pm 80$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 1650 \pm 80$  МПа и  $\epsilon_{пл} = 2,01$  %. Рений модифицировал структуру сплава и улучшил его свойства до  $\sigma_b = 1800 \pm 30$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 1610 \pm 30$  МПа и  $\epsilon_{пл} = 1,10$  %, а отжиг дополнительно увеличил их до значений  $\sigma_b = 2260 \pm 30$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 1730 \pm 30$  МПа и  $\epsilon_{пл} = 6,15$  %. Методом наноиндентирования определены механические свойства фаз NiAl, (Ni,Cr,Co)<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>C, Ni<sub>3</sub>Al, (Cr,Mo) и MoRe<sub>2</sub>, а также гипотетической фазы Al(Re,Ni)<sub>3</sub>. Показано, что локальное разупрочнение при отжиге с  $t > 850$  °С повышает долю пластической деформации при испытаниях на сжатие, что связано с потерей когерентности границ наноразмерных дисковых выделений на основе Cr с пересыщенным твердым раствором по типу структурного превращения Гинье–Престона. Установлена иерархическая 3-уровневая структура сплава NiAl–Cr–Co–15%Мо: первый уровень образуют дендритные зерна  $\beta$ -NiAl с прослойками молибденсодержащих фаз (Ni,Co,Cr)<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>C и (Mo<sub>0,8</sub>Cr<sub>0,2</sub>)<sub>x</sub>V<sub>y</sub> с размером ячеек до 50 мкм; второй – упрочняющие субмикронные частицы Cr(Mo), распределенные вдоль границ зерен; третий – когерентные нановыделения Cr(Mo) (10–40 нм) в теле дендритов  $\beta$ -NiAl. Используя методики механического измельчения литого сплава, получен порошок-прекурсор со средним размером частиц  $D_{ср} = 33,9$  мкм для последующей сфероидизации.

**Ключевые слова:** интерметаллидные сплавы, жаропрочные сплавы, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), СВС-металлургия, сферические порошки, аддитивные технологии.

**Санин В.В.** – канд. техн. наук, мл. науч. сотрудник Научно-учебного центра (НУЦ) СВС МИСиС–ИСМАН, НИТУ «МИСиС» (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: sanin@misis.ru.

**Агеев М.И.** – инженер научного проекта НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: aheievmi@gmail.com.

**Капланский Ю.Ю.** – канд. техн. наук, науч. сотрудник НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: ykaplansky@mail.ru.

**Петржик М.И.** – докт. техн. наук, вед. науч. сотрудник НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН, профессор кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий НИТУ «МИСиС». E-mail: mi\_p@mail.ru.

**Для цитирования:** Санин В.В., Агеев М.И., Капланский Ю.Ю., Петржик М.И. Влияние легирующих добавок молибдена и рения на структуру и свойства литого сплава NiAl–Cr–Co. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2021. Т. 15. № 3. С. 43–61. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-3-43-61.

## Influence of molybdenum and rhenium alloying additives on NiAl–Cr–Co cast alloy structure and properties

V.V. Sanin, M.I. Aheiev, Yu.Yu. Kaplanskii, M.I. Petrzhik

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

Received 08.06.2021, revised 18.06.2021, accepted for publication 21.06.2021

**Abstract:** A centrifugal SHS casting technology was used to obtain NiAl–Cr–Co–(X) alloys where X = 2.5+15.0 wt.% Mo and up to 1.5 wt.% Re. The study covers the effect of modifying additives on the combustion process as well as the phase composition, structure, and properties of cast alloys. Alloying up to 15 % Mo and 1.5 % Re provided the highest improvement of properties in relation to the base alloy in terms of overall performance. Molybdenum formed a plastic matrix and improved strength properties

to the following values: uniaxial compressive strength  $\sigma_{\text{ucs}} = 1730 \pm 30$  MPa, yield strength  $\sigma_{\text{ys}} = 1560 \pm 30$  MPa, plastic component of deformation  $\varepsilon_{\text{pd}} = 0.95$  %, and annealing at  $t = 1250$  °C improved them to:  $\sigma_{\text{ucs}} = 1910 \pm 80$  MPa,  $\sigma_{\text{ys}} = 1650 \pm 80$  MPa,  $\varepsilon_{\text{pd}} = 2.01$  %. Rhenium modified the alloy structure and improved its properties to:  $\sigma_{\text{ucs}} = 1800 \pm 30$  MPa,  $\sigma_{\text{ys}} = 1610 \pm 30$  MPa,  $\varepsilon_{\text{pd}} = 1.10$  %, and annealing further improved them to:  $\sigma_{\text{ucs}} = 2260 \pm 30$  MPa,  $\sigma_{\text{ys}} = 1730 \pm 30$  MPa,  $\varepsilon_{\text{pd}} = 6.15$  %. The mechanical properties of the NiAl, (Ni,Cr,Co)<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>C, Ni<sub>3</sub>Al, (Cr, Mo) and MoRe<sub>2</sub> phases, as well as the hypothetical Al(Re,Ni)<sub>3</sub> phase, were determined by the nanoindentation method. According to the Guinier–Preston structural transformation, local softening upon annealing at  $t > 850$  °C increases the proportion of plastic deformation during compression tests due to the lost coherence of the boundaries of nanosized plate-shaped Cr-based precipitates with a supersaturated solid solution. A hierarchical three-level structure of the NiAl–Cr–Co–15%Mo alloy was established: the first level is formed by  $\beta$ -NiAl dendritic grains with interlayers of molybdenum-containing phases (Ni,Co,Cr)<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>C and (Mo<sub>0.8</sub>Cr<sub>0.2</sub>)<sub>x</sub>B<sub>y</sub> with a cell size of up to 50  $\mu\text{m}$ ; the second one consists of strengthening submicron Cr(Mo) particles distributed along grain boundaries; the third one is coherent nanoprecipitates of Cr(Mo) (10–40 nm) in the body of  $\beta$ -NiAl dendrites. The cast alloy mechanical grinding techniques were used to obtain a precursor powder with an average particle size of  $D_{\text{av}} = 33.9$   $\mu\text{m}$  for subsequent spheroidization.

**Keywords:** intermetallic alloys, heat-resistant alloys, self-propagating high-temperature synthesis (SHS), SHS-metallurgy, spherical powders, additive technologies.

**Sanin V.V.** – Cand. Sci. (Eng.), Junior research scientist, Scientific-Educational Center of SHS, National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119991, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: sanin@isis.ru.

**Aheiev M.I.** – Scientific project engineer, Scientific-Educational Center of SHS, NUST «MISIS». E-mail: aheievmi@gmail.com.

**Kaplanskii Yu.Yu.** – Cand. Sci. (Eng.), Research scientist, Scientific-Educational Center of SHS, NUST «MISIS». E-mail: ykaplanskyy@mail.ru.

**Petrzhik M.I.** – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Leading research scientist, Scientific-Educational Center of SHS; Department of powder metallurgy and functional coating, NUST «MISIS». E-mail: mi\_p@mail.ru

**For citation:** Sanin V.V., Aheiev M.I., Kaplanskii Yu.Yu., Petrzhik M.I. Influence of molybdenum and rhenium alloying additives on NiAl–Cr–Co cast alloy structure and properties. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2021. Vol. 15. No. 3. P. 43–61 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-3-43-61.

## Введение

Сплавы на основе алюминидов никеля (Ni<sub>3</sub>Al и NiAl) являются перспективными для создания нового класса высокотемпературных конструкционных материалов с низким удельным весом и уникальным набором физико-химических характеристик для новых образцов техники с повышенными эксплуатационными свойствами [1–4]. Жаропрочные сплавы, содержащие фазу Ni<sub>3</sub>Al, уже внедряются в практическую область и отвечают современным эксплуатационным требованиям. Однако наиболее привлекательным являются материалы на основе фазы NiAl, поскольку они обладают пониженным удельным весом и повышенными жаростойкостью, жаропрочностью и сопротивлением ползучести в интервале температур 700–1100 °C [1–4]. Сдерживающими факторами широкого практического использования материалов на основе моноалюминидов являются сложность применения традиционных литейных технологий для формирования сложнопрофильных изделий, низкая трещиностойкость и трудность механической обработки [3–6].

Развитие технологии селективного лазерного

сплавания (СЛС) открывает перспективы построения сложнопрофильных изделий из интерметаллидных материалов на основе NiAl [7–19]. В качестве исходного сырья в процессе СЛС используются узкофракционные сферические порошки, к которым предъявляются повышенные требования по химическому составу, содержанию примесей и свойствам (насыпная масса, текучесть, гранулометрический состав, сферичность).

Эффективными методами получения слитков и порошков из интерметаллидных сплавов являются технологии центробежного СВС-литья [20] и элементного синтеза [21]. Оптимизация режимов этих процессов [20–28] позволила получить базовый сплав на основе  $\beta$ -NiAl в системе NiAl–Cr–Co–Hf. Высокую прочность в интервале температур от комнатной до 800 °C имеет сплав CompoNiAl-M5-3 состава, ат. %: NiAl–12Cr–6Co–0,25Hf, обладающий иерархической микроструктурой [23–25]. Недостатком интегральной технологии [23, 24] применительно к интерметаллидным сплавам на основе NiAl является высокая стоимость реализации процессов вакуумного индукционного пере-

плава (ВИП) и литья длинномерных электродов, а также трудность осуществления плазменного центробежного распыления (ПЦР) на высоких скоростях вращения из-за хрупкости алюминидов никеля. Поэтому более перспективной является технология [28], в которой используется плазменная сфероидизация порошков.

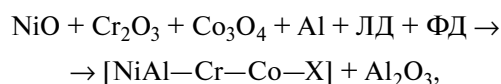
Несмотря на сравнительно высокий уровень высокотемпературной прочности и сопротивления ползучести разработанного [23–32] сплава, ат. %: NiAl–12Cr–6Co–0,25Hf, интерес представляют дальнейшие исследования влияния легирующих элементов Mo и Re на его микроструктуру и свойства. Выбор данных модифицирующих добавок основывался на результатах ранее выполненных работ [33–42], в которых отмечалось их положительное влияние на структуру и свойства интерметаллидов. Легирование позволило модифицировать структуру вблизи границ зерен, связать элементы внедрения в дополнительные соединения.

Молибден способствовал росту прочности и термической стабильности интерметаллидных сплавов [33–35, 37]. При его содержании менее 3 % отмечалось увеличение сопротивления ползучести и стойкости к сульфидной коррозии [34, 37]. Рений положительно влияет на механические свойства жаропрочных интерметаллидных сплавов и вводится с целью увеличения сопротивления высокотемпературной ползучести [39–41]. Таким образом, эти элементы могут оказать позитивное влияние на физико-механические свойства сплава на основе NiAl.

Целью работы являлось изучение влияния молибдена и рения на структуру и свойства сплава на основе  $\beta$ -NiAl, полученного центробежным СВС-литьем.

## Материалы и методы исследований

Синтез проводили на радиальной центробежной установке при воздействии высокой гравитации до 300g. Описание общей схемы центробежной установки представлено в работах [20, 23]. Температура горения смесей превышала температуру плавления конечных продуктов синтеза, что обеспечило возможность фазоразделения за счет гравитационной сепарации металлического расплава и шлака. Химическая схема процесса для базового состава сплава может быть представлена в следующем виде:



где ЛД (легирующая добавка) — Mo и Re, а ФД (функциональная добавка) —  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$  и др.

В табл. 1 приведены характеристики исходных компонентов для приготовления экзотермических порошковых смесей. Легирующие добавки вводили в реакционную смесь из расчета получения базового состава [23] с дополнительным легированием сплава молибденом и рением.

Схема приготовления экзотермических смесей включала сушку компонентов в сушильных шка-

Таблица 1. Характеристики исходных веществ и модифицирующих добавок

Table 1. Properties of initial compounds and modifying agents

| Материал                       | Марка (чистота)     | ГОСТ / ТУ           | Размер частиц, мкм, не более |
|--------------------------------|---------------------|---------------------|------------------------------|
| Основные компоненты            |                     |                     |                              |
| NiO                            | ОСЧ (99,0)          | ТУ 6-09-02439-87    | 40                           |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Ч (99,0)            | ТУ 6-09-4272-84     | 20                           |
| Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | ОСЧ (99,0)          | ГОСТ 18671-73       | 30                           |
| Al                             | ПА-4 (98,0)         | ГОСТ 6058-73        | 140                          |
| Al                             | АСД-1 (99,7)        | ТУ 48-5-226-87      | 50                           |
| Модифицирующие добавки         |                     |                     |                              |
| MoO <sub>3</sub>               | ЧДА (99,0)          | ТУ 6-09-4471-77     | 50                           |
| Re                             | Ре-0 (99,99)        | ТУ 48-4-195-87      | 150                          |
| B                              | Бор кристал. (98,6) | ТУ 113-12-11.106-88 | 90                           |

Таблица 2. Расчетный состав базового сплава и содержание легирующих добавок

Table 2. Calculated composition of the basic alloy and the content of doping agents

| NiAl–Cr–Co, мас. % |              |             |              | Легирующая добавка X, мас. % |              |
|--------------------|--------------|-------------|--------------|------------------------------|--------------|
| Ni                 | Al           | Co          | Cr           | Mo                           | Re           |
| Осн.               | 22,50 (±0,9) | 8,00 (±0,5) | 13,50 (±0,8) | 2,50÷15,00 (±0,02)           | 1,50 (±0,02) |

фах типа СНОЛ при температуре 90 °С в течение 1 ч, дозировку реагентов, смешивание и размещение смеси в графитовых формах. Смешивание проводилось в течение 15–20 мин в планетарной мельнице марки МП4/0,5 с объемом барабана 1 л при соотношении масс шаров и шихты 1 : 5. При оптимальной величине перегрузки достигался наибольший выход целевого продукта в металлический слиток. Расчетный состав сплавов NiAl–Cr–Co–X и концентрации легирующих добавок X приведены в табл. 2. Молибден вводили в реакционную смесь в оксидной форме, а рений — в виде порошка. Для улучшения литейных свойств, а также повышения пластичности сплава добавляли бор в количестве 0,01 мас. % [3, 4].

Для исследования влияния термообработки на микроструктуру и механические свойства литых образцов проводили 3-часовой отжиг в вакуумной шахтной электропечи СШВЛ-0,6.2/16И2 с экранной теплоизоляцией без керамической футеровки при температурах  $t_1 = 850$  °С,  $t_2 = 1150$  °С,  $t_3 = 1250$  °С и остаточном давлении 0,066–0,106 Па. Теплоемкость рассчитывали по увеличению температуры воды в калориметре, заполненном водой, в который помещались нагретые до 100 °С образцы. Температуру начала и окончания плавления сплавов определяли методом крутильных колебаний на исследовательском комплексе для измерения вязкости расплавов (вискозиметре) при использовании цилиндрических образцов диаметром 16 мм и высотой 30 мм [43].

Анализ примесей выполняли на оптико-эмиссионном спектрометре Foundry-Master LABFoundry-Master OE750 («Hitachi», Япония), содержание газовых примесей — на анализаторе ТС-436, а углерода — на анализаторе CS-230 IH (LECO, США). Испытания на сжатие проводили на универсальной машине LF-100KN («Walter + Bai AG», Швейцария) по ГОСТ 25.503-97. Процесс измельчения литых слитков включал поэтапный размол в щековой дробилке VEB LKS5 (Россия) и измельчение в шаровой планетарной мельнице Активатор-4М (Россия) до размеров  $\leq 45$  мкм. Тонкая фракция

дисперсностью 20–40 мкм выделялась методом воздушной классификации на лабораторном центробежном классификаторе Гольф-2 («GeFest», Россия).

Фазовый состав определяли методом рентгеноструктурного фазового анализа (РФА) на дифрактометре D2 PHASER («Bruker AXS GmbH», Германия) при использовании  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения в интервале углов  $2\theta = 10^\circ\div 140^\circ$ . Микроструктурные исследования осуществляли на сканирующем электронном микроскопе S-3400N («Hitachi», Япония) с энергодисперсионным спектрометром NORAN System 7 X-ray Microanalysis System («Thermo Scientific», США).

Влияние отжига на кристаллическую структуру и фазовый состав сплава NiAl–Cr–Co–15%Mo изучали с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) на микроскопе JEM-2100 («Jeol», Япония) с использованием держателя фольг Gatan 650 Single Tilt Rotation Analytical Specimen Holder («Gatan, Inc.», США). Элементный состав фаз оценивали методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) в режиме сканирующей просвечивающей электронной микроскопии. Ультратонкие фольги для ПЭМВР изготавливали с применением ионного травления на установке PIPS II System («Gatan, Inc.», США).

Модуль Юнга, твердость и упругое восстановление для отдельных структурных компонентов определяли на полированных образцах путем наноиндентирования на установке Nanohardness Tester («CSM Instruments», Швейцария) при нагрузке 20 мН, скорости погружения 40 мН/мин и воздействии нагрузки в течение 5 с.

## Результаты и их обсуждение

При синтезе литых металлических материалов по технологии центробежного СВС-лития одним из ключевых инструментов влияния на формирование структуры и состава является воздействие массовых сил, создаваемых в центробежных уста-

новках. Анализ образцов, синтезированных при различных значениях перегрузки, показал, что при 1g (без перегрузки) продукты синтеза имеют высокую пористость и значительное количество оксидных включений ( $Al_2O_3$ ) и газовых пор размером 0,2–1,5 мм. С ростом перегрузки, создаваемой на вращающемся роторе центробежной СВС-установки [20], отмечается увеличение степени фазоразделения и снижение объемной доли включений. Однако при перегрузках ниже 50g в объеме образца сохраняются включения, а в верхней части слитка присутствует усадочная раковина. Слитки, полученные в интервале перегрузок 150–300g, имели литой вид без заметных включений и остаточной пористости. Извлеченные из формы образцы легко разделялись на 2 слоя: нижний — целевой сплав, верхний — корунд ( $Al_2O_3$ ).

Сравнительный анализ фиксируемых экспериментальных данных не выявил заметных различий полноты фазоразделения продуктов синтеза и разброса смеси в процессе синтеза от образцов базового состава [23]. Однако отмечено незначительное изменение скорости горения ( $U_f$ ) смесей с 1 до 14 м/с для систем, легированных Mo, и с 1,5 до 10 м/с для Re-содержащих сплавов в интервале перегрузок от 0 до 300g.

Из каждого состава было синтезировано не менее 3 слитков диаметром 80 мм и высотой 25–30 мм, что позволило вырезать образцы для по-

следующих испытаний. Исследование методом оптической спектроскопии слитков, полученных при различных перегрузках, показало, что оптимальным ее значением является  $150 \pm 5g$ . При этом анализ оптических изображений на поперечных и продольных шлифах образцов не выявил остаточных неметаллических включений  $Al_2O_3$ . При более низких перегрузках наблюдались мелкие включения  $Al_2O_3$ , а их увеличение выше  $150 \pm 5g$  не приводило к заметным структурным изменениям. Учитывая особенность структурирования Mo-содержащих фаз [34–39], были проведены дополнительные синтезы с повышенной до 15 % концентрацией Mo в сплаве NiAl–Cr–Co и с одновременным введением 15 % Mo и 1,5 % Re. В первом случае ставилась задача увеличения пластичности сплава при комнатной температуре за счет роста объемной доли пластичной (Cr, Mo) фазы. Дополнительное легирование рением проводилось для получения мелкозернистой структуры.

В табл. 3 приведен химический состав целевых продуктов синтеза многокомпонентных сплавов NiAl–Cr–Co–X. Видно, что концентрации основных компонентов и легирующих добавок близки к расчетным значениям (см. табл. 2). Для жаропрочных сплавов важен контроль количественного содержания примесей, так как их избыток может приводить к снижению механических свойств [1,

Таблица 3. Химический состав (мас.%/ат.%) сплавов NiAl–Cr–Co–X

Table 3. Chemical composition (wt.%/at.%) of NiAl–Cr–Co–X alloys

| X, мас.%     | Ni (осн)      | Al          | Cr          | Co        | B          | Mo         | Re        |
|--------------|---------------|-------------|-------------|-----------|------------|------------|-----------|
| 2,5 Mo       | 54±1,5/43±1,0 | 22,04/37,46 | 13,67/12,05 | 8,05/6,26 | 0,017/0,07 | 2,46/1,18  | –         |
| 1,5 Re       | 54±1,5/43±1,0 | 21,91/37,24 | 13,98/12,33 | 8,18/6,36 | 0,016/0,07 | –          | 1,48/0,75 |
| 15 Mo        | 47±1,0/40±1,0 | 19,60/35,90 | 11,30/10,75 | 6,11/5,13 | 0,017/0,07 | 15,20/7,84 | –         |
| 15Mo + 1,5Re | 45±1,0/38±1,0 | 18,70/34,80 | 12,30/11,9  | 6,8/5,8   | 0,016/0,07 | 15,40/8,0  | 1,40/0,40 |

Таблица 4. Содержание примесей в слитке NiAl–Cr–Co–X

Table 4. Impurity content in the NiAl–Cr–Co–X ingot

| X, мас.%     | Концентрация, мас.% |       |       |       |        |        |         |        |          |          |          |
|--------------|---------------------|-------|-------|-------|--------|--------|---------|--------|----------|----------|----------|
|              | W                   | C     | Si    | Fe    | P      | S      | N       | O      | Bi       | Sn       | Pb       |
| 2,5 Mo       | 0,0257              | 0,011 | 0,044 | 0,110 | 0,0029 | 0,0126 | 0,00368 | 0,0321 |          |          |          |
| 1,5 Re       | 0,0284              | 0,008 | 0,071 | 0,102 | 0,0024 | 0,0131 | 0,00305 | 0,0327 |          |          |          |
| 15 Mo        | 0,0211              | 0,011 | 0,045 | 0,092 | 0,0025 | 0,0124 | 0,00359 | 0,0215 |          |          |          |
| 15Mo + 1,5Re | 0,0218              | 0,011 | 0,041 | 0,114 | 0,0029 | 0,0121 | 0,00317 | 0,0188 | ≤ 0,0005 | ≤ 0,0001 | ≤ 0,0003 |

21, 39, 40]. В табл. 4 представлено количественное содержание примесного состава для исследуемых сплавов. Анализ этих данных свидетельствует о том, что в слитках содержится до 0,1% железа, что связано с его присутствием (0,5 % Fe) в порошке NiO. Остальные значения соответствуют требованиям для данного класса материалов [2–4].

Данные РФА продуктов синтеза и механические свойства отдельных фаз, определенные по методу избирательного индентирования, представлены на рис. 1 и в табл. 5. Для всех составов основной фазой является  $\beta$ -NiAl.

Анализ кривых индентирования (рис. 2) и результатов РФА (рис. 1), полученных при исследо-

вании сплавов NiAl–Cr–Co, легированных Mo и Re, позволил установить типичные значения механических свойств фаз NiAl,  $(\text{Ni,Cr,Co})_3\text{Mo}_3\text{C}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , (Cr,Mo) и  $\text{MoRe}_2$ , а также гипотетической фазы  $\text{Al}(\text{Re,Ni})_3$ , которая не была обнаружена методом РФА (табл. 5).

Проанализировав данные индентирования, были выделены и объединены в группы схожие кривые в соответствии с определенным фазовым составом сплава. Вычислены усредненные значения твердости и модуля упругости для каждой структурной составляющей. На рис. 2, а видно, что присутствует твердая фаза (Cr,Mo) с глубиной отпечатка около 180 нм, а на рис. 2, б она отсутствует,

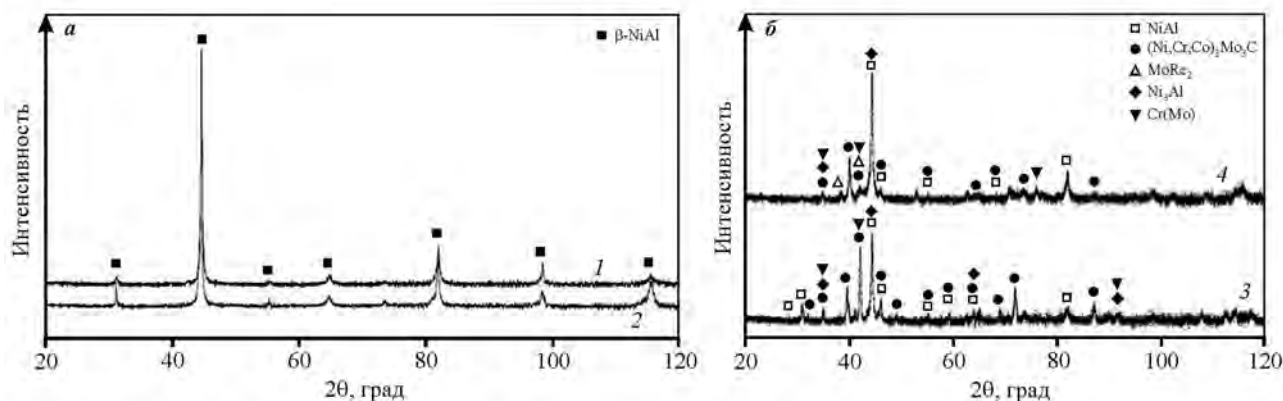


Рис. 1. Дифрактограммы сплавов NiAl–Cr–Co–X

а – X = 2,5 % Mo (1), 1,5 % Re (2); б – X = 15 % Mo (3) и 15%Mo + 1,5%Re (4)

Fig. 1. XRD patterns of NiAl–Cr–Co–X alloys

а – X = 2.5 % Mo (1), 1.5 % Re (2); б – X = 15 % Mo (3) and 15%Mo + 1.5%Re (4)

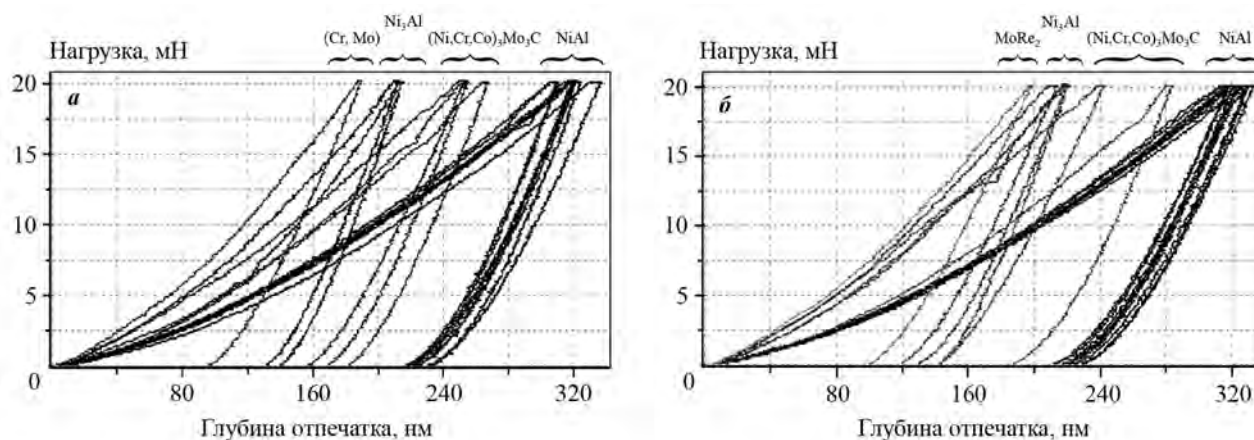


Рис. 2. Экспериментальные кривые индентирования многофазных сплавов NiAl–Cr–Co–15%Mo (а) и NiAl–Cr–Co–15%Mo + 1,5%Re (б)

Fig. 2. Experimental indentation curves of NiAl–Cr–Co–15%Mo (а) and NiAl–Cr–Co–15%Mo + 1.5%Re (б) multiphase alloys

Таблица 5. Характеристики структуры и свойств сплавов NiAl–Cr–Co–X

Table 5. Characteristics of the structure and properties of NiAl–Cr–Co–X alloys

| X, мас. %    | Фаза                                      | Содержание фазы, % | Параметры кристаллической решетки, Å |       | Локальные механические свойства |        |                          |        |
|--------------|-------------------------------------------|--------------------|--------------------------------------|-------|---------------------------------|--------|--------------------------|--------|
|              |                                           |                    | a                                    | c     | Усредненные значения по сплаву  |        | Структурная составляющая |        |
|              |                                           |                    |                                      |       | H, ГПа                          | E, ГПа | H, ГПа                   | E, ГПа |
| 2,5 Mo       | NiAl                                      | 100,0              | 2,879                                | —     | 8,2±1,3                         | 187±20 | 8,2±1,3                  | 187±20 |
| 1,5 Re       | NiAl                                      | 100,0              | 2,875                                | —     | 11,4±6,0                        | 199±57 | 9,5±0,2                  | 181±6  |
|              | Al(Re,Ni) <sub>3</sub>                    | —                  | —                                    | —     |                                 |        | 30,1                     | 378    |
| 15 Mo        | NiAl                                      | 60,0               | 2,897                                | —     | 10,7±4,8                        | 219±62 | 7,5±0,3                  | 177±17 |
|              | (Ni,Cr,Co) <sub>3</sub> Mo <sub>3</sub> C | 31,2               | 11,093                               | —     |                                 |        | 11,7±1,1                 | 226±17 |
|              | Ni <sub>3</sub> Al                        | 5,1                | 3,756                                | 3,276 |                                 |        | 16,4±0,9                 | 328±26 |
|              | (Cr,Mo)                                   | 3,7                | 3,118                                | —     |                                 |        | 23,5±1,7                 | 328±23 |
| 15Mo + 1,5Re | NiAl                                      | 54,5               | 2,866                                | —     | 10,0±3,9                        | 195±54 | 7,5±0,3                  | 161±5  |
|              | (Ni,Cr,Co) <sub>3</sub> Mo <sub>3</sub> C | 32,4               | 11,081                               | —     |                                 |        | 11,8±1,2                 | 209±21 |
|              | Ni <sub>3</sub> Al                        | 6,6                | 3,765                                | 3,270 |                                 |        | 16,3±3,4                 | 289±3  |
|              | (Cr,Mo)                                   | 3,7                | 3,035                                | —     |                                 |        | —                        | —      |
|              | MoRe <sub>2</sub>                         | 2,8                | 9,579                                | 4,974 |                                 |        | 21,6±1,5                 | 291±20 |

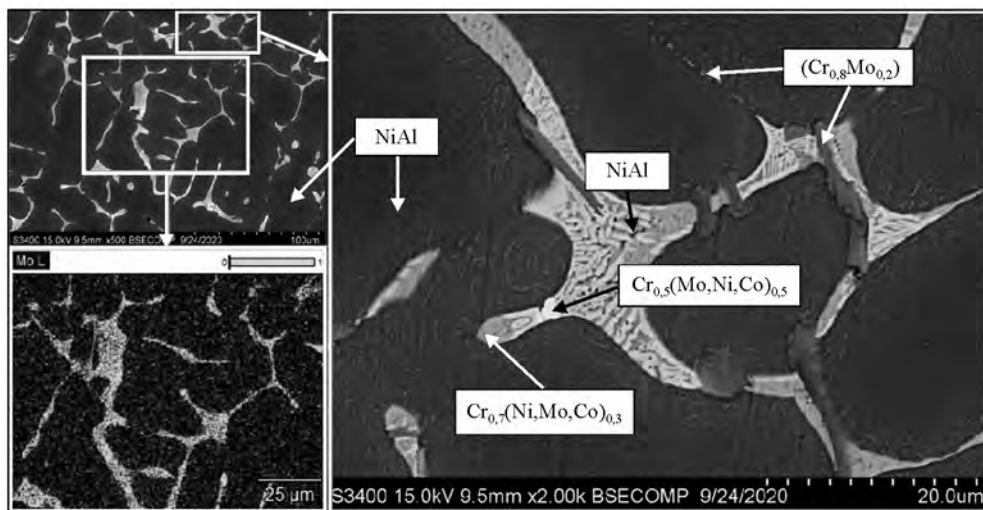


Рис. 3. Микроструктура сплава NiAl–Cr–Co, легированного 2,5 % Mo, и карта распределения молибдена

Fig. 3. Microstructure of the NiAl–Cr–Co alloy doped with 2.5 % Mo and molybdenum distribution map

что объясняется ее малым содержанием и отсутствием в матрице измерения.

При изучении микроструктуры и карты распределения элементов в сплаве с 2,5 % Mo (рис. 3) установлено образование между ветвей дендритов NiAl прослоек твердого раствора ( $\text{Cr}_{0,8}\text{Mo}_{0,2}$ ). Более детальный анализ микроструктуры пока-

зал, что Mo находится в составе твердого раствора (Cr) в количестве 6–16 ат.%. Кроме того, молибден образует пластинчатые выделения состава  $\text{Cr}_{0,5}(\text{Mo},\text{Ni},\text{Co})_{0,5}$  длиной до 20 мкм и толщиной до 5 мкм (светлые области). Внутри междендритных прослоек ( $\text{Cr}_{0,8}\text{Mo}_{0,2}$ ) обнаружены субмикронные выделения NiAl (темные вкрапления),

образованные в результате концентрационного расслоения исследуемой фазы переменного состава по никелю и алюминию.

Поскольку образование микротрещин в интерметаллидных материалах происходит преимущественно на межзеренных границах по более длинному пути, огибая включения [3–6], можно предположить, что сплав с выделениями молибдена будет иметь повышенную пластичность при комнатной температуре.

Анализируя микроструктуру сплава, легированного 1,5 % Re (рис. 4), отмечено 2-кратное уменьшение размера структурных составляющих. Легирование рением жаропрочных сплавов в первую очередь отражается на стабильности структуры при высоких температурах, поведении материала при первичной ползучести и окислительных характеристиках [3]. Элементный анализ показал, что при использовании методики центробежной СВС-металлургии закладываемое количество компонента в шихтовый состав полностью переходит в металлический слиток без потери в шлаковой фазе, что является важным фактором в связи с высокой стоимостью данного элемента. Содержание рения в твердом растворе составляет от 2 ат.% (темно-серые области) до 12 ат.% (светлые) (см. рис. 4).

Результаты микроструктурных исследований сплавов с повышенным содержанием Мо и Мо + Re представлены на рис. 5 и 6. Спектры РФА продуктов синтеза представлены на рис. 1, б. Основ-

ными фазами являются  $\beta$ -NiAl, твердый раствор (Cr,Mo) и сопутствующие фазы (табл. 5). В образце с 15%Mo + 1,5%Re наблюдается содержание фазы Лавеса —  $\text{MoRe}_2$ .

Сплав с 15 % Мо имеет ячеистую структуру и состоит из NiAl, твердых растворов на основе Cr и Мо, а также фазы  $(\text{Ni,Cr,Co})_3\text{Mo}_3\text{C}$ , которая была определена при более детальном исследовании. В структуре сплава с 15%Mo + 1,5%Re (рис. 6) дополнительно присутствуют выделения фазы  $\text{MoRe}_2$ . Ожидается, что дисперсные частицы Cr(Mo) и  $\text{MoRe}_2$  будут оказывать положительное влияние на прочностные свойства сплава, в первую очередь на сопротивление вязкопластическому течению за счет торможения подвижных матричных дислокаций [36].

В табл. 6 приведены основные свойства литых сплавов. Предел прочности сплава NiAl—Cr—Co с 2,5 % Мо составил  $\sigma_b = 1586$  МПа, с 15 % Мо — 1728 МПа, а с 15%Mo + 1,5%Re — 1800 МПа. Эти значения сопоставимы с прочностью сплава CompoNiAl-M5-3 после вакуумного индукционного переплава [23]. Также сравнительно высокие показатели прочности отмечены у сплава с 1,5 % Re.

Полученные данные показали, что наличие пластичной фазы в межзеренном пространстве положительно влияет на механические свойства, оставляя возможность для дальнейшего их увеличения на последующих технологических переделах, включая ГИП [36] и СЛС, по аналогии со сплавом CompoNiAl-M5-3.

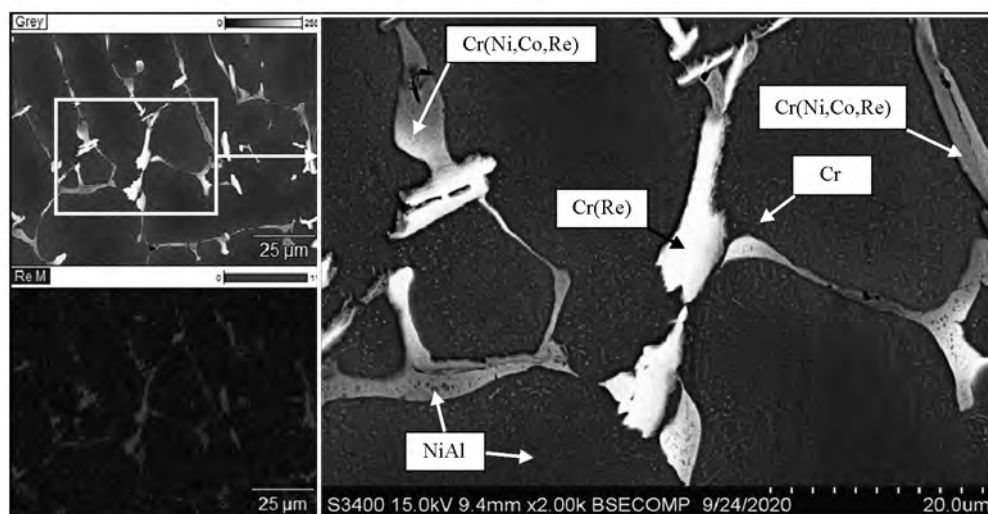


Рис. 4. Микроструктура сплава NiAl—Cr—Co, легированного 1,5 % Re, и карта распределения рения

Fig.4. Microstructure of the NiAl—Cr—Co alloy doped with 1.5 % Re and rhenium distribution map

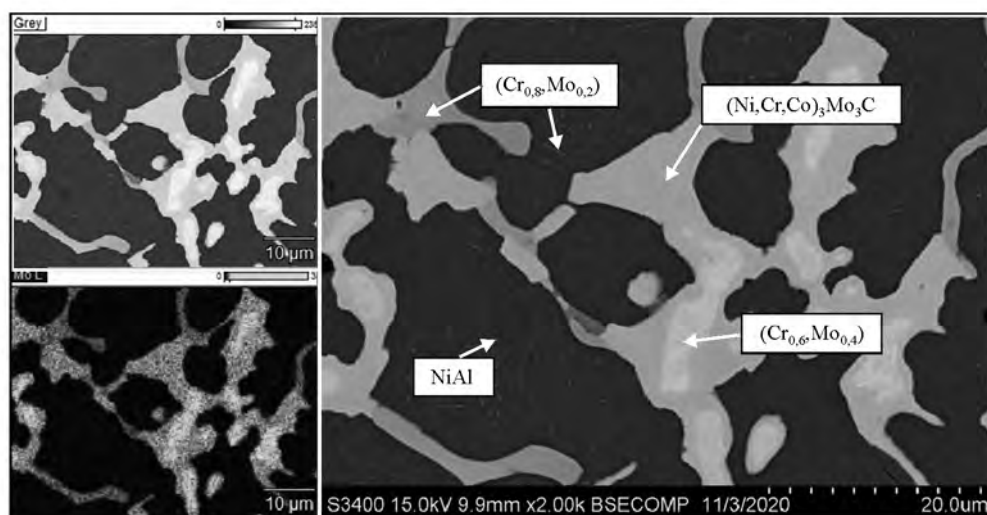


Рис. 5. Микроструктура сплава NiAl–Cr–Co, легированного 15 % Mo, и карта распределения молибдена

Fig. 5. Microstructure of the NiAl–Cr–Co alloy doped with 15 % Mo and molybdenum distribution map

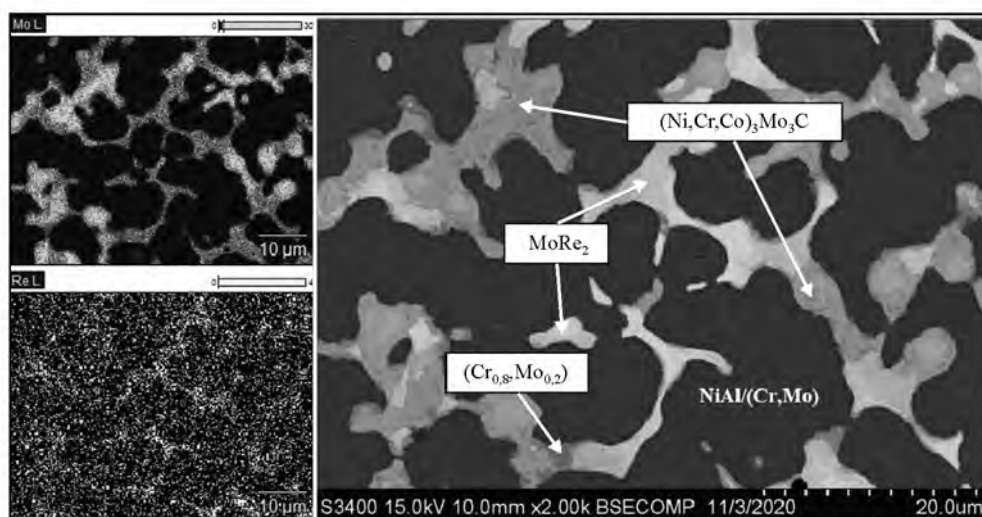


Рис. 6. Микроструктура сплава NiAl–Cr–Co, легированного 15%Mo + 1,5%Re, и карта распределения легирующих элементов

Fig. 6. Microstructure of the NiAl–Cr–Co alloy doped with 15%Mo + 1.5%Re and dopant distribution map

Таблица 6. Свойства литых СВС-сплавов NiAl–Cr–Co–X

Table 6. Properties of NiAl–Cr–Co–X as-cast SHS alloys

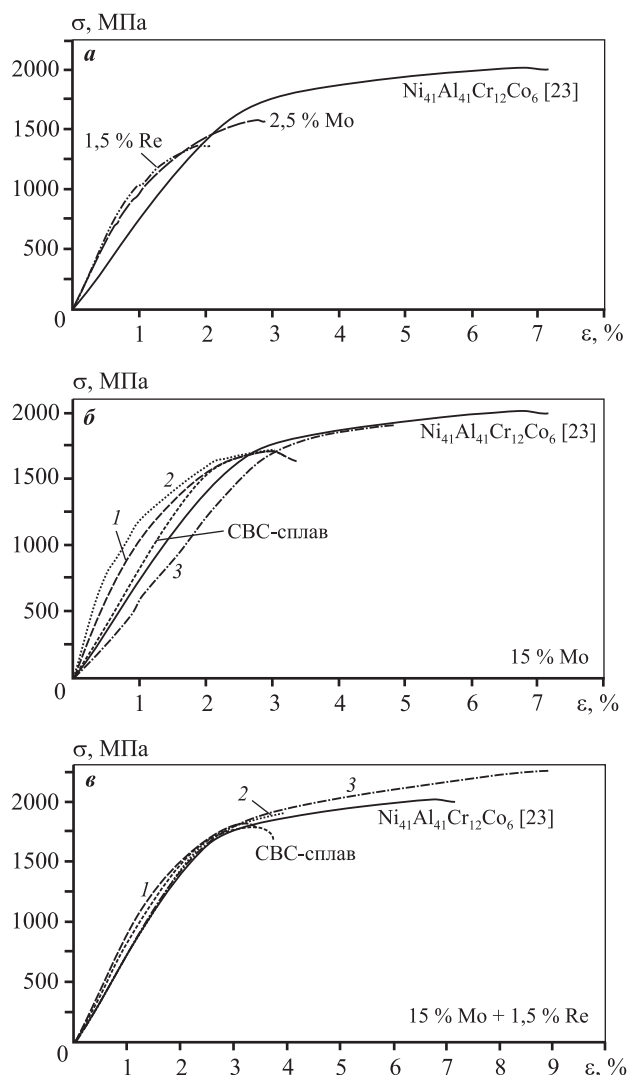
| X, мас.%     | $t_{пл}, ^\circ\text{C}$ | $\rho, \text{г/см}^3$ | $C_p, \text{Дж/(кг}\cdot\text{K)}$ | $\sigma_B, \text{МПа}$ | $\sigma_{0,2}, \text{МПа}$ | $\varepsilon_{пл}, \%$ |
|--------------|--------------------------|-----------------------|------------------------------------|------------------------|----------------------------|------------------------|
| 2,5Mo        | 1580                     | 6,44                  | 644                                | 1586                   | —                          | <1*                    |
| 1,5Re        | 1585                     | 6,55                  | 580                                | 1378                   | —                          | <1*                    |
| 15Mo         | 1580                     | 7,06                  | 706                                | 1728                   | 1566                       | 0,95                   |
| 15Mo + 1,5Re | 1585                     | 7,25                  | 615                                | 1800                   | 1618                       | 1,10                   |

\* Образцы хрупко разрушились.

При получении сплавов по технологии центробежного СВС-лития достигаются скорости кристаллизации многокомпонентных расплавов 20–25 °С/с [20], при которых образуются пересыщенные твердые растворы, фазы находятся в неравновесном состоянии, а образцы сплавов имеют высокие остаточные напряжения. Поэтому отжиг оказывает положительное влияние на прочность и пластичность материала. Для состава NiAl–Cr–Co–Hf термообработка проводилась при  $t_{\text{отж}} = 850$  °С и давлении  $10^{-2}$  Па в течение 3 ч. Это позволило увеличить прочность и пластичность в результате протекания концентрационного расслоения пересыщенного твердого раствора на основе хрома и выделения упрочняющих наночастиц  $\alpha$ -Cr размером менее 45 нм и фазы Гейслера  $\text{Ni}_2\text{AlHf}$  (3–5 нм) [23]. Для сплавов с добавками 15 % Мо и 15%Мо + 1,5%Re отжиг также привел к повышению механических свойств (см. рис. 7, б, в). С ростом температуры отжига от 850 до 1250 °С произошло увеличение прочности и пластичности. При  $t_{\text{отж}} = 1250$  °С отмечен участок пластической деформации, которому соответствует остаточная деформация на уровне  $\epsilon_{\text{пл}} = 2,01$  и 6,15 % для сплавов, легированных 15 % Мо и 15%Мо + 1,5%Re соответственно. Рений также способствовал увеличению степени пластической деформации по причине измельчения зеренной структуры сплава при его равномерном распределении вдоль межзеренных границ твердых растворов на основе хрома и молибдена.

На рис. 7 также приведено сравнение свойств с данными работы [23] для литого сплава  $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{12}\text{Co}_6$ . График был перестроен с учетом жесткости машины для испытаний и графически определенным значением модуля упругости, который для сплавов на основе NiAl составляет  $E \sim 200$  ГПа [3]. Известный сплав CompoNiAl-M5-3 имеет высокое значение предела прочности  $\sigma_{\text{в}} = 2250$  МПа. Отжики при температуре 1250 °С сплава, легированного 15 % Мо, способствовали приблизиться к этому значению, а сплава с 15%Мо + 1,5%Re — достичь этого уровня. Отожженный при 1250 °С сплав NiAl–Cr–Co–15%Мо + 1,5%Re имеет значение пластической деформации на 1,92 % выше, чем у литого сплава  $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{12}\text{Co}_6$ , что обусловлено выделением междендритных прослоек вязкой (Cr, Mo)-фазы.

Методом измерительного индентирования показано снижение на 10–12 % локальных значений твердости ( $H$ ) и модуля упругости ( $E$ ) в зависимо-



**Рис. 7.** Кривые напряжения-деформации для инженерных систем сжатия сплавов NiAl–Cr–Co с добавками Мо и Re

**а** – без отжига; **б** и **в** –  $t_{\text{отж}} = 850$  °С (1), 1150 °С (2) и 1250 °С (3)

**Fig. 7.** Compressive engineering stress-strain curves of the NiAl–Cr–Co alloys doped with Mo and Re

**а** – without annealing; **б** and **в** –  $t_{\text{ann}} = 850$  °С (1), 1150 °С (2) and 1250 °С (3)

сти от температуры отжига (табл. 7). Возможно, это связано с потерей когерентности границ раздела между наноразмерными выделениями на основе Cr и пересыщенным твердым раствором по типу структурного превращения Гинье–Престона, что отмечалось в сплаве NiAl–Cr–Co–Hf при температуре выше 850 °С [23, 24]. Подобное поведение характерно для образцов, вырезанных как вдоль оси слитков, так и поперек, что обусловлено анизотропией литых сплавов.

Сопоставляя представленные на рис. 7 и в табл. 7 данные, можно заключить, что локальное разупрочнение при отжиге повышает долю пластической составляющей деформации ( $\epsilon_{\text{пл}}$ ).

На рис. 8 приведены структуры сплава NiAl–Cr–Co–15%Mo до и после отжигов при температурах

1150 °C и 1250 °C. Видно, что в области максимальных рабочих температур отжига для данного класса материалов ( $t_{\text{отж}} = 1150$  °C) структура сплава является более однородной, происходит измельчение зерен NiAl. При  $t_{\text{отж}} = 1250$  °C отмечается увеличение фазы  $(\text{Ni,Cr,Co})_3\text{Mo}_3\text{C}$  и твердого раствора (Cr,Mo).

Таблица 7. Механические свойства сплавов NiAl–Cr–Co–X при испытаниях на сжатие и методом наноиндентирования

Table 7. Mechanical properties of NiAl–Cr–Co–X alloys during compression and nanoindentation tests

| X, мас. %    | Режим отжига          |              | $\sigma_{\text{в}}$ , МПа | $\sigma_{0,2}$ , МПа | $\epsilon_{\text{пл}}$ , % | H, ГПа | E, ГПа |
|--------------|-----------------------|--------------|---------------------------|----------------------|----------------------------|--------|--------|
|              | $t_{\text{отж}}$ , °C | $\tau$ , мин |                           |                      |                            |        |        |
| 15Mo         | —                     | —            | 1728                      | 1566                 | 0,95                       | 10,7   | 219    |
|              | 850                   | 180          | 1721                      | 1636                 | <1*                        | 12,4   | 249    |
|              | 1150                  | 180          | 1726                      | 1642                 | <1*                        | 12,1   | 245    |
|              | 1250                  | 180          | 1916                      | 1653                 | 2,01                       | 10,9   | 225    |
| 15Mo + 1,5Re | —                     | —            | 1800                      | 1618                 | 1,10                       | 10     | 195    |
|              | 850                   | 180          | 1833                      | 1628                 | 1,98                       | 12,8   | 243    |
|              | 1150                  | 180          | 1910                      | 1634                 | 1,59                       | 11     | 225    |
|              | 1250                  | 180          | 2267                      | 1740                 | 6,15                       | 10     | 209    |

\* Образцы хрупко разрушились.

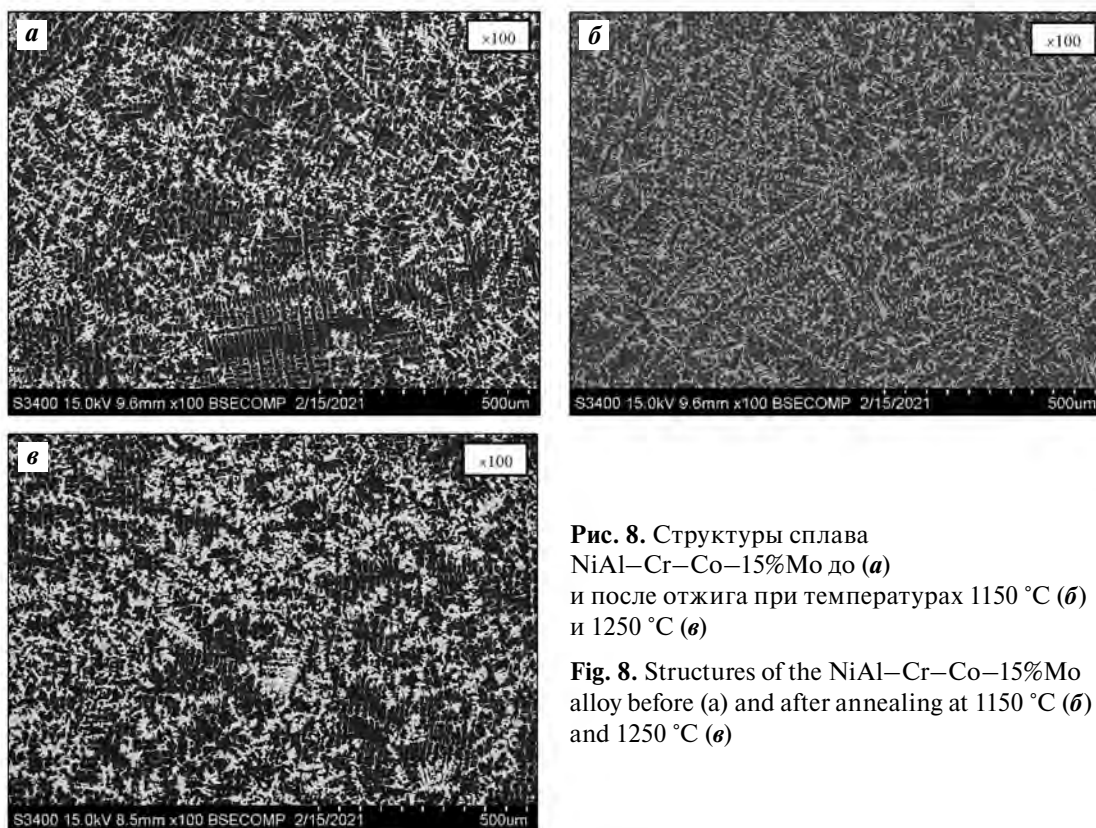


Рис. 8. Структуры сплава NiAl–Cr–Co–15%Mo до (а) и после отжига при температурах 1150 °C (б) и 1250 °C (в)

Fig. 8. Structures of the NiAl–Cr–Co–15%Mo alloy before (a) and after annealing at 1150 °C (б) and 1250 °C (в)

После отжига при температуре 1150 °С (рис. 9, а) наблюдаются субмикронные выделения NiAl. Дисперсные частицы Cr(Mo) в объеме зерен NiAl обнаружены не были. Напротив, после отжига при 1250 °С (рис. 9, б) заметны выделения фазы (Cr,Mo), распределенные как в теле дендритов, так и вдоль границ зерен NiAl. В обоих образцах после отжига отсутствовала фаза твердого раствора на основе Mo.

С целью изучения кристаллического строения структурных составляющих сплава NiAl—Cr—Co—15%Mo до и после отжига при температуре 1250 °С проводили исследования фольг методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР). На рис. 10, а, б представлены ПЭМ-изображения структуры сплава NiAl—Cr—Co—15%Mo вблизи межфазной границы дендритной ячейки. По данным энергодисперсионного спектрального анализа (ЭДС) дендриты представляют собой твердый раствор хрома и кобальта в  $\beta$ -NiAl (рис. 11, спектр 1). Особенностью полученного сплава является образование в междендритном пространстве вытянутых зерен Mo-содержащих фаз шириной 1–2 мкм (спектры 2–5) как результат влияния неравновесных условий кристаллизации расплава при избыточном содержании молибдена и хрома в процессе СВС-литья [20, 23]. Охлаждение слитков на воздухе способствовало дополнительному выделению в теле дендритов наноразмерных (<100 нм) частиц избыточной (Cr,Mo)-фазы состава, ат. %: Cr — 65,92, Mo — 25,39, Ni — 5,62 и Al — 2,07. Данные выделения способствуют росту сопротивления вязкопластической деформации в результате дис-

персионного упрочнения NiAl-матрицы, как было показано в работах [31, 44, 45].

При более детальном анализе тонкой структуры дендритных ячеек были обнаружены когерентные выделения (Cr,Mo) размером 10–20 нм, что демонстрирует изображение ПЭМВР  $\beta$ -фазы  $\bar{1}11$  (рис. 10, в). Рассчитанный по электронограмме параметр ячейки NiAl составил  $a = 2,952 \text{ \AA}$ , что на 2,3 % больше его табличного значения 2,887  $\text{\AA}$ . Увеличение параметра решетки матричной фазы, вероятно, произошло по причине растворения в ней атомов молибдена, хрома и кобальта, что подтверждают результаты ЭДС химического состава тела дендрита (рис. 11, спектр 1). Кристаллическая структура дендритных ячеек характеризовалась высокой численной плотностью дефектов в виде чередующихся линий с темным и светлым контрастом, ориентированных вдоль направления  $\langle 200 \rangle$  (Ni,Fe)Al. Данные дефекты являются результатом пластической деформации матрицы путем многочисленных сдвигов кристаллической решетки по плоскостям  $\langle 110 \rangle$  под воздействием напряжений сжатия, что подтверждает наличие дополнительных рефлексов на электронограмме (рис. 10, в), имеющих характерное зеркальное смещение относительно наиболее интенсивных рефлексов. Обратное Фурье-преобразование кристаллической структуры  $[001]$  изображение ПЭМВР границы раздела NiAl/(Cr,Mo) в области А на рис. 10, в показывает наличие  $a/2\{110\}$  дислокации несоответствия ( $T$ ), что свидетельствует о потере когерентности даже избыточными выделениями, размер которых не превышает 14 нм.

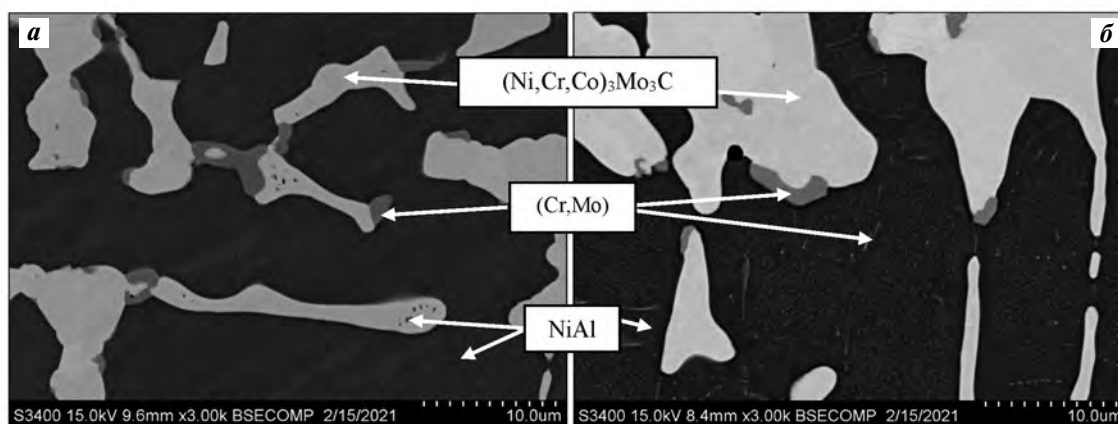
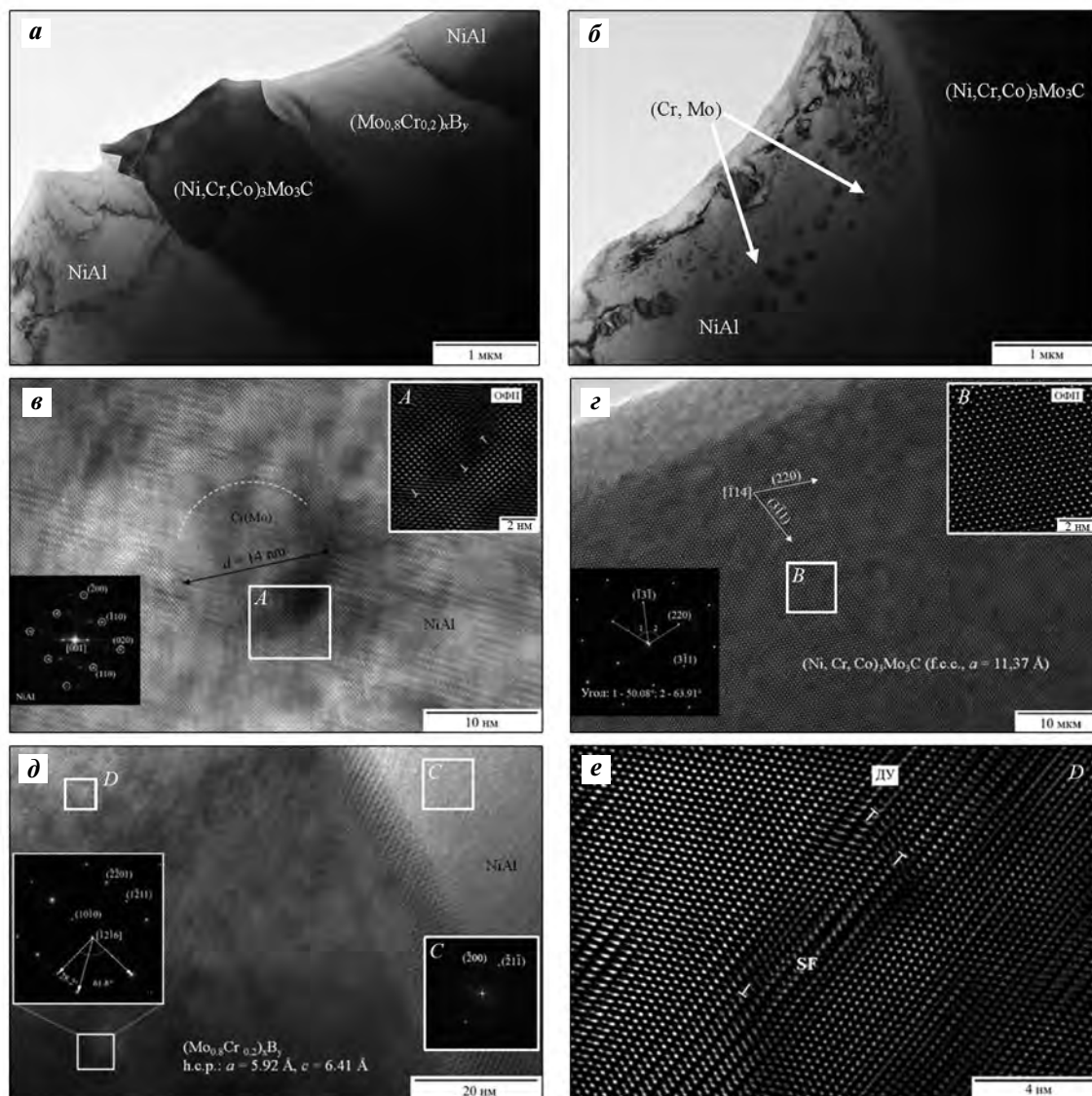


Рис. 9. Микроструктура сплава NiAl—Cr—Co—15%Mo после отжига при температурах 1150 °С (а) и 1250 °С (б)

Fig. 9. Microstructure of the NiAl—Cr—Co—15%Mo alloy after annealing at 1150 °С (а) and 1250 °С (б)

На рис. 10, д представлено изображение ПЭМВР кристаллической структуры многокомпонентной фазы в системе Mo—Cr—Ni—Co (рис. 11, спектры 2 и 3). Исходя из количественного соотношения основных компонентов в фазе выдвинута гипотеза

об образовании непрерывного ряда твердых растворов с ОЦК-решеткой. Однако обнаруженная фаза на основе Mo имела ГЦК-решетку, ориентированную вдоль зоны оси  $[\bar{1}14]$ . Это подтверждено результатами измерений углов между основны-



**Рис. 10.** Особенности тонкой структуры СВС-литого сплава системы NiAl—Cr—Co—Mo

**a, б** – ПЭМ-изображение структуры на границе раздела  $\beta$ -NiAl- и Mo-содержащих фаз;  
**в** – кристаллическая структура дендритной ячейки  $\beta$ -NiAl с выделением Cr(Mo) вдоль оси зоны  $[001]$ ;  
**г** – структура зерна  $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr})_3\text{Mo}_3\text{C}$  вдоль оси зоны  $[\bar{1}14]$  (ПЭМВР);  
**д** – тонкая структура интерфейса NiAl/ $(\text{Mo}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_x\text{B}_y$  вдоль оси зоны  $[\bar{1}2\bar{1}6]$ ;  
**е** – обратное Фурье-преобразование дефектной зоны кристалла, обозначенной буквой D

**Fig. 10.** Features of the SHS cast NiAl—Cr—Co—Mo alloy fine structure

**a, б** – TEM image of the structure at the interface between  $\beta$ -NiAl- and Mo-containing phases;  
**в** – crystal structure of  $\beta$ -NiAl dendritic cell with Cr(Mo) precipitates along the  $[001]$  zone axis;  
**г** –  $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr})_3\text{Mo}_3\text{C}$  grain structure along the  $[\bar{1}14]$  zone axis (HRTEM);  
**д** – fine structure of the NiAl/ $(\text{Mo}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_x\text{B}_y$  interface along the  $[\bar{1}2\bar{1}6]$  zone axis;  
**е** – inverse Fourier transform of the crystal defect zone marked by D

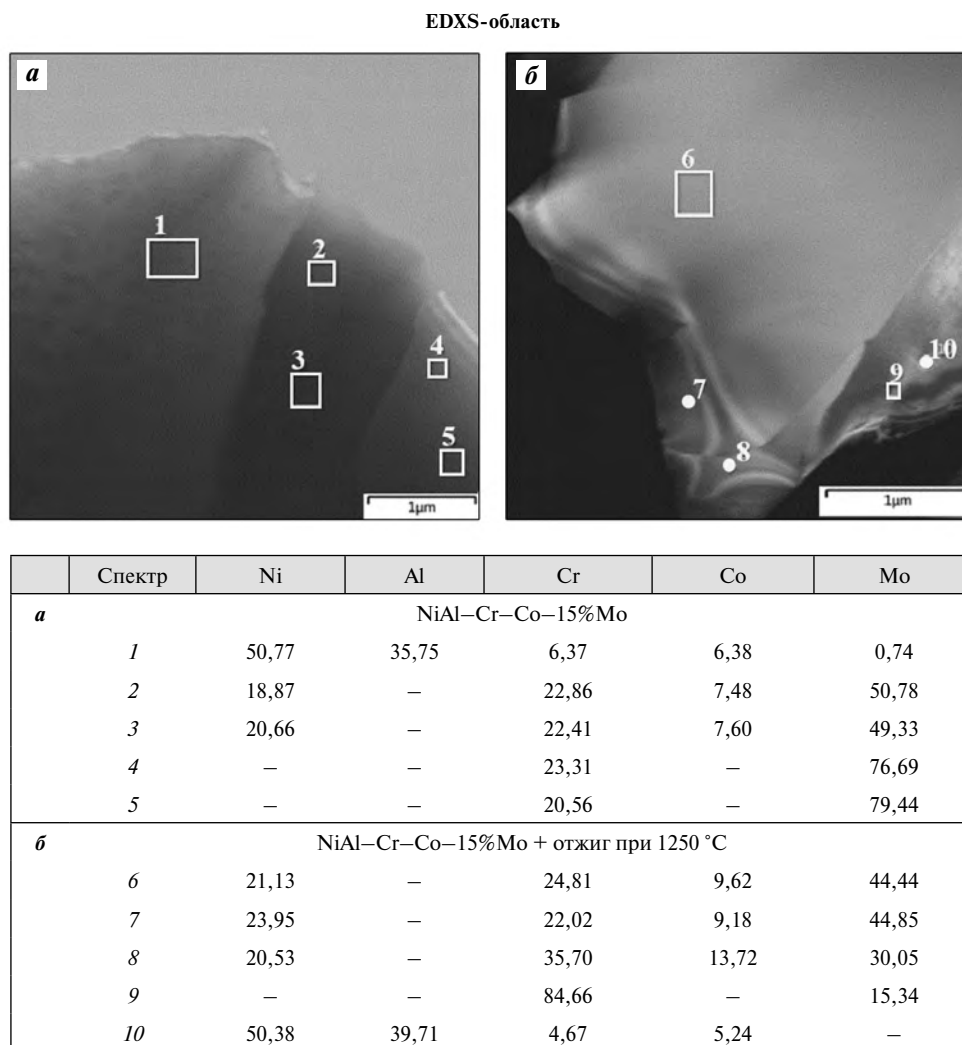


Рис. 11. Состав структурных составляющих исследуемого сплава, ат. %

Fig. 11. Composition of structural components of the alloy under study, at. %

ми векторами направлений на электронограмме (рис. 10, д), которые полностью соответствовали табличным значениям  $63,9^\circ$  и  $50,1^\circ$  [46].

Период решетки исследуемой Mo-фазы, рассчитанный по снятой электронограмме образца с учетом индексов Миллера, составил  $a = 11,37 \text{ \AA}$ . Основываясь на установленных параметрах кристаллической решетки, можно утверждать о кристаллизации в междендритном пространстве сложного карбида  $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr})_3\text{Mo}_3\text{C}$ . Примесный углерод взаимодействует с Cr и Mo с образованием карбидов, выполняя роль дисперсных выделений, фиксирующих границы зерен и блокирующих зернограницную диффузию [47]. Обратное Фурье-преобразование кристаллической структуры (рис. 10, з, обл. B) демонстрирует упорядоче-

ние расположение атомов второй решетки между атомами основной, что говорит о формировании сверхструктуры по механизму упорядочивания дефектов [44, 45].

На рис. 10, д показаны результаты анализа кристаллической структуры зерна следующего состава, ат. %: Mo —  $78 \pm 2$  и Cr —  $22 \pm 2$  (см. рис. 11, спектры 4 и 5) вблизи межфазной границы раздела с дендритной ячейкой  $\beta$ -NiAl. На основании снятой электронограммы проведена идентификация типа и параметров решетки исследуемой фазы. С учетом величины углов между основными кристаллографическими направлениями ( $61,2^\circ \{2201\}$  и  $28,2^\circ \{2020\}$ ) гексагональной плотноупакованной решетки (ГПУ) и рассчитанными периодами ( $a = 5,92 \text{ \AA}$  и  $c = 6,41 \text{ \AA}$ ) вместо твердого раствора

(Mo,Cr) образовался сложный борид  $(\text{Mo}_{0,8}\text{Cr}_{0,2})_x\text{B}_y$ . Бор не мог быть идентифицирован на стадии измерения состава фаз, так как в исследованиях использовали кремний-дрейфовый SDD детектор X-Max80 T («Oxford Instruments», Великобритания).

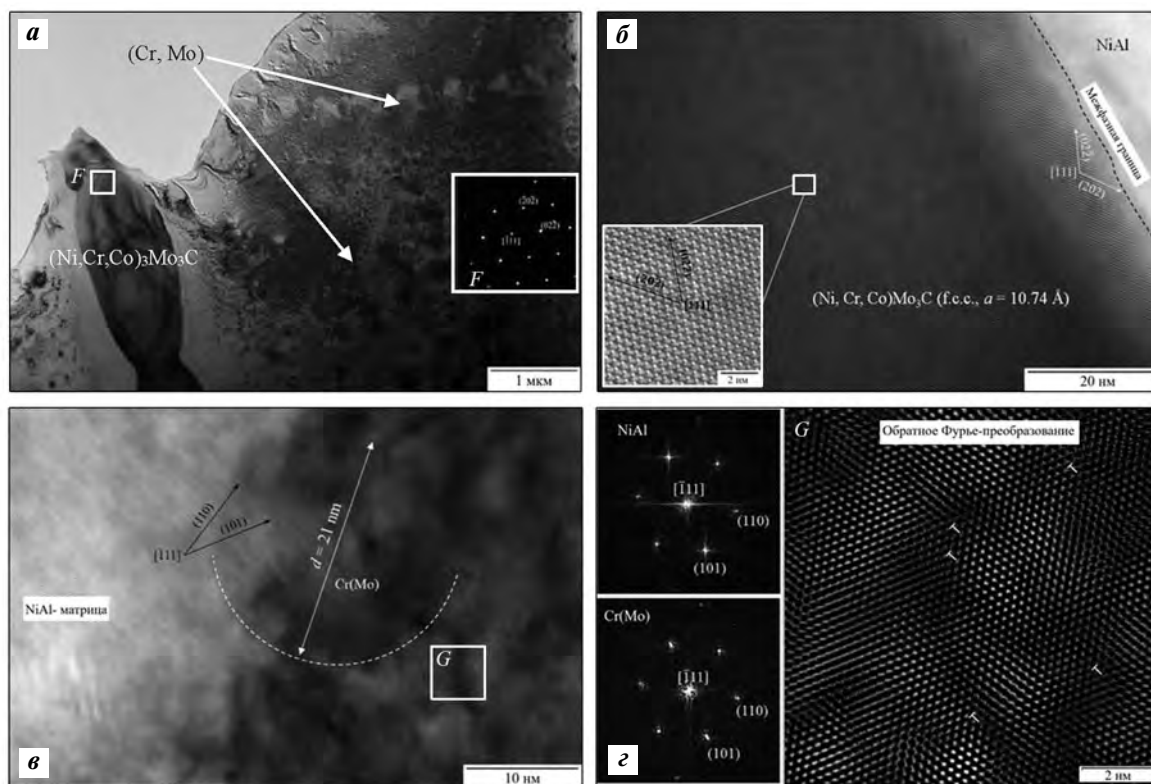
Фурье-преобразование структуры кристалла  $\beta$ -NiAl (обл. С на рис. 10, д) в сопоставлении со вставкой электронограммы вдоль оси зоны  $[\bar{1}2\bar{1}6]$  показывает отсутствие на межфазной границе раздела с  $(\text{Mo}_{0,8}\text{Cr}_{0,2})_x\text{B}_y$  когерентной связи решеток фаз (рис. 10, д), так как векторы основных кристаллографических направлений не совпадают. Тем не менее рассматриваемые фазы имеют близкую ориентировку, что предполагает возможность создания условий, когда выделения бориды будут когерентны. Это приведет к дополнительному эффекту дисперсионного упрочнения материала, когда скольжению матричных дислокаций

препятствуют поля упругих деформаций решеток двух фаз.

Обратное Фурье-преобразование  $[\bar{1}2\bar{1}6]$  изображения ПЭМВР из области D на рис. 10, д показывает высокую плотность дефектов упаковки (ДУ), ориентированных вдоль  $\{220\}$  атомных плоскостей (рис. 10, е). Обнаруженные ДУ с дополнительным идентичным слоем возможно получены в результате скопления межузельных атомов [44].

Таким образом, пластическая деформация фазы  $(\text{Mo}_{0,8}\text{Cr}_{0,2})_x\text{B}_y$  под воздействием напряжения сжатия сопровождается диссоциацией полных дислокаций на частичные.

ПЭМ-изображение структуры отожженного сплава NiAl—Cr—Co—15%Mo, ориентированное вдоль зоны оси  $[\bar{1}11]$   $(\text{Ni,Co,Cr})_3\text{Mo}_3\text{C}$ , показано на рис. 12, а. Отжиг привел к диффузионному росту упрочняющих нановыделений Cr(Mo) вдоль



**Рис. 12.** Характерные особенности тонкой структуры СВС-литого сплава системы NiAl—Cr—Co—Mo после отжига при 1250 °C

- а — ПЭМ-изображение структуры зерен со вставкой электронограммы от фазы  $(\text{Ni,Co,Cr})_3\text{Mo}_3\text{C}$ ;  
 б — кристаллическая структура фазы  $(\text{Ni,Co,Cr})_3\text{Mo}_3\text{C}$  вблизи границы раздела  $\beta$ -NiAl;  
 в — структура Cr(Mo) вдоль зоны оси  $[\bar{1}11]$  (ПЭМВР)

**Fig. 12.** Characteristic features of the SHS cast NiAl—Cr—Co—Mo alloy fine structure after annealing at 1250 °C

- а — TEM image of the grain structure with an SAED insert from the  $(\text{Ni,Co,Cr})_3\text{Mo}_3\text{C}$  phase;  
 б — crystal structure of the  $(\text{Ni,Co,Cr})_3\text{Mo}_3\text{C}$  phase near the  $\beta$ -NiAl interface;  
 в — Cr(Mo) structure along the  $[\bar{1}11]$  zone axis (HRTEM)

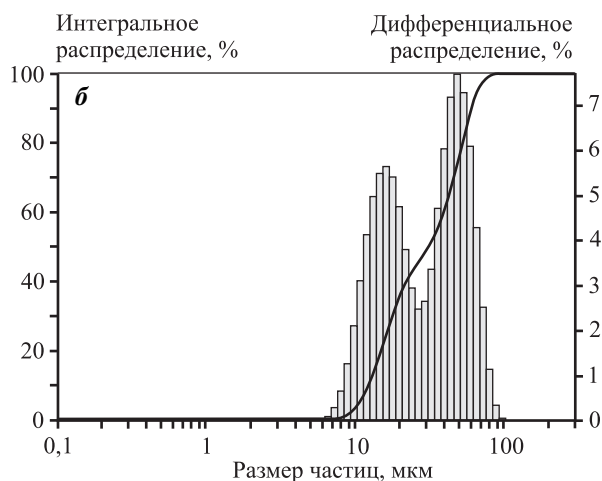
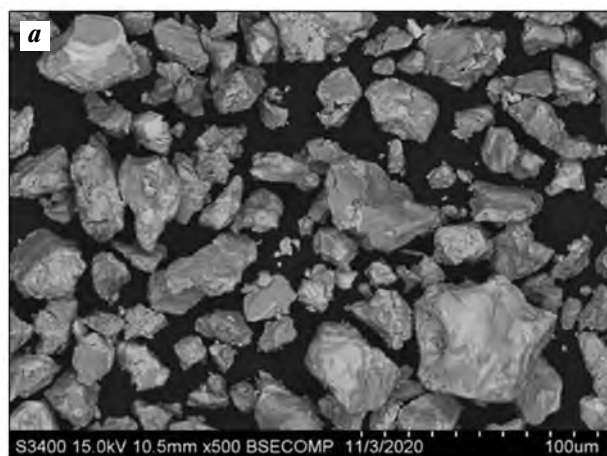
межзеренных границ до субмикронного размера 150–400 нм, а также к увеличению концентрации хрома и кобальта в фазе  $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr})_3\text{Mo}_3\text{C}$  (рис. 11, спектр б). Согласно данным [23, 25, 31, 44] выделение дисперсных частиц избыточной  $\text{Cr}(\text{Mo})$ -фазы происходило на стадии охлаждения слитков в вакуумной камере электропечи, как результат концентрационного расслоения пересыщенного твердого раствора хрома и молибдена в интерметаллидной матрице. Изменение состава междендритных прослоек обусловлено ее диффузионным насыщением легирующими элементами при растворении в  $\beta\text{-NiAl}$  дисперсных выделений  $(\text{Cr}, \text{Mo})$  во время термической обработки сплава. Наличие фазы  $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr})_3\text{Mo}_3\text{C}$  (ГЦК-решетки,  $a = 10,74 \text{ \AA}$ ) со сверхструктурой подтверждено с помощью  $[\bar{1}11]$  электронограммы области, обозначенной  $F$  на рис. 12, а. Уменьшение параметра решетки Мо-содержащей фазы на 5,5 % для сплава в отожженном состоянии может быть обусловлено установленным в ней снижением концентрации молибдена.

Когерентного сопряжения атомных плоскостей кристаллических решеток между основными фазами  $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr})_3\text{Mo}_3\text{C}$  и  $\beta\text{-NiAl}$  не выявлено, что показывает ось зоны  $[\bar{1}11]$ . Изображение ПЭМВР кристаллической структуры  $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr})_3\text{Mo}_3\text{C}$  на границе раздела с дендритной ячейкой матричной фазы (рис. 12, б). Несмотря на деформированное состояние сплава, линейные дефекты в исследуемой фазе не выявлены. Вставка на рис. 12, б также демонстрирует сверхструктурное

строение кристаллической решетки исследуемой фазы.

В теле дендритных ячеек установлено наличие высокодисперсных выделений  $(\text{Cr}, \text{Mo})$  размером  $\sim 21 \text{ нм}$  (рис. 12, в). Наблюдаемое сопряжение атомных плоскостей на ПЭМ-изображении  $(\text{Cr}, \text{Mo})/\text{NiAl}$ , взятое вдоль общей зоны оси  $[\bar{1}11]$ , а также суперпозиция дифракционных пятен на изображениях Фурье-преобразования с матрицы и выделений подтверждают их когерентность. Таким образом, матричная фаза  $\beta\text{-NiAl}$  и выделения  $(\text{Cr}, \text{Mo})$  имеют  $[\bar{1}11]_{\beta} \parallel [\bar{1}11]_{\text{Cr}(\text{Mo})}$  и  $\{110\}_{\beta} \parallel \{110\}_{\text{Cr}(\text{Mo})}$  ориентационную связь между решетками. Развитие пластической деформации под действием сжимающих напряжений привело к скоплению  $a/2[\bar{1}11]$  (011) краевых дислокаций, что демонстрирует обратное Фурье-преобразование из области  $G$  на рис. 12, в. Это также объясняет природу наноразмерных зон в кристаллической структуре материала, имеющих темный контраст и преимущественно сосредоточенных вокруг когерентного выделения избыточной фазы, наличие которых обусловлено упругими деформации решетки вокруг дислокационных ядер.

Дальнейшие исследования по подготовке порошка-прекурсора к сфероидизации проводились с наиболее перспективным литым сплавом  $\text{NiAl}-\text{Cr}-\text{Co}-15\%\text{Mo}$ . Порошок был получен путем механического измельчения литых СВС-слитков и имел характерную осколочную морфологию (рис. 13, а). Основная доля частиц имела размер не более 30 мкм. Классифицированный порошок не



**Рис. 13.** Морфология измельченных частиц (а) и гранулометрический состав (б) порошка  $\text{NiAl}-\text{Cr}-\text{Co}-15\%\text{Mo}$   
**Fig. 13.** Morphology of comminuted particles (а) and granulometric composition (б) of the  $\text{NiAl}-\text{Cr}-\text{Co}-15\%\text{Mo}$  alloy

содержит субмикронных частиц, оказывающих негативное влияние на стабильность плазменной сфероидизации, приводя к образованию нанофазы на поверхности крупных частиц [30].

На рис. 13, б показано интегральное и дифференциальное распределения по размеру частиц порошка NiAl—Cr—Co—15%Mo после механического измельчения в планетарной мельнице и последующей воздушной классификации. Размер частиц целевого порошка варьировался в диапазоне 10—50 мкм. Средний диаметр частиц был равен  $D_{ср} = 33,9$  мкм. Полученный порошок имел бимодальный характер распределения частиц: мода первого пика равна 17 мкм, а второго (большого) — 49 мкм. Квантили распределения  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  и  $D_{90}$  составили 12,3, 31,6 и 60,7 мкм соответственно. Доля фракции <20 мкм достигала 35 %, фракции >40 мкм — 38 %.

## Выводы

1. По технологии центробежного СВС-лития получены сплавы NiAl—Cr—Co, легированные Mo (2,5 и 15 %) и Re (0—1,5 %). Легирование до 15 % Mo обеспечило прирост прочностных свойств:  $\sigma_b = 1730 \pm 30$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 1560 \pm 30$  МПа и  $\epsilon_{пл} = 0,95$  %. Термообработка при  $t_{отж} = 1250$  °С,  $\tau = 180$  мин увеличивает эти параметры:  $\sigma_b = 1910 \pm 30$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 1650 \pm 30$  МПа и  $\epsilon_{пл} = 2,01$  %. Дополнительное легирование рением модифицирует структуру сплава, повышая свойства до следующих значений:  $\sigma_b = 1800 \pm 30$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 1610 \pm 30$  МПа и  $\epsilon_{пл} = 1,10$  %, а отжиг дополнительно повышает их до уровня:  $\sigma_b = 2260 \pm 30$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 1730 \pm 30$  МПа и  $\epsilon_{пл} = 6,15$  %.

2. Определены значения твердости и модуля упругости и отмечено локальное разупрочнение фаз в результате отжига при температуре выше 850 °С, увеличивающего долю пластической деформации.

3. Установлена 3-уровневая структура литого сплава NiAl—Cr—Co—15%Mo: 1-й уровень образуют дендритные зерна  $\beta$ -NiAl с прослойками фаз  $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr})_3\text{Mo}_3\text{C}$  и  $(\text{Mo}_{0,8}\text{Cr}_{0,2})_x\text{B}_y$  с размером ячеек до 50 мкм; 2-й — упрочняющие субмикронные частицы (Cr,Mo), распределенные вдоль границ зерен; 3-й — когерентные нановыделения (Cr,Mo) (10—40 нм) в теле дендритов  $\beta$ -NiAl.

4. Получены порошки фракции 10—50 мкм со средним диаметром частиц  $D_{ср} = 33,9$  мкм. Доля фракции <20 мкм составляла 35 %, фракции >40 мкм — 38 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 0718-2020-0034 Госзадания).

**Acknowledgments:** The research was funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Project № 0718-2020-0034 of the Government Task).

## Литература/References

1. Wang L., Shen J., Zhang Y., Fu H. Microstructure, fracture toughness and compressive property of as-cast and directionally solidified NiAl-based eutectic composite. *Mater. Sci. Eng. A*. 2019. Vol. 664. P. 188—194. DOI: 10.1016/j.msea.2016.04.001.
2. Lasalmonie A. Intermetallics: Why is it so difficult to introduce them in gas turbine engines? *Intermetallics*. 2006. Vol. 14. Iss. 10-11. P. 1123—1129. DOI: 10.1016/j.intermet.2006.01.064.
3. Darolia R. Ductility and fracture toughness issues related to implementation of NiAl for gas turbine applications. *Intermetallics*. 2000. Vol. 8. No. 9. P. 1321—1327. DOI: 10.1016/S0966-9795(00)00081-9.
4. Razumovskii I.M., Logunov A.V., Ruban A.V., Razumovskiy V.I., Johansson B., Larionov V.N., Ospennikova O.G., Poklad V.A. New generation of Ni-based superalloys designed on the basis of first-principles calculations. *Mater. Sci. Eng. A*. 2008. Vol. 497. No. 1-2. P. 18—24. DOI: 10.1016/j.msea.2008.08.013.
5. Misra A., Gibala R. Plasticity in multiphase intermetallics. *Intermetallics*. 2000. Vol. 8. No. 9-11. P. 1025—1034. DOI: 10.1016/S0966-9795(00)00079-0.
6. Hu X.L., Zhang Y., Lu G.H., Wang T., Xiao P.H., Yin P.G., Xu H. Effect of O impurity on structure and mechanical properties of NiAl intermetallics: A first-principles study. *Intermetallics*. 2009. Vol. 17. No. 5. P. 358—364.
7. Li N., Huang S., Zhang G., Qin R., Liu W., Xiong H., Shi G., Blackburn J. Progress in additive manufacturing on new materials: A review. *J. Mater. Sci. Technol.* 2019. Vol. 35. P. 242—269. DOI: 10.1016/J.JMST.2018.09.002.
8. Evers D.R., Potter A.T. Industrial additive manufacturing: A manufacturing systems perspective. *Computers in Industry*. 2017. Vol. 92-93. P. 208—218. DOI: 10.1016/j.compind.2017.08.002.
9. Dilberoglu U.M., Gharehpapagh B., Yaman U., Dolen M. The role of additive manufacturing in the era of industry 4.0. *Proc. Manufactur.* 2017. Vol. 11. P. 545—554. DOI: 10.1016/j.promfg.2017.07.148.
10. Saadlaoui Y., Milan J.L., Rossi J.M., Chabrand P. Topology optimization and additive manufacturing: Comparison of conception methods using industrial codes. *J. Man-*

- ufactor. Systems. 2017. Vol. 43. Pt. 1. P. 178—186. DOI: 10.1016/j.jmsy.2017.03.006.
11. Kamal M., Rizza G. Design for metal additive manufacturing for aerospace applications. *Additive Manufacturing for the Aerospace Industry*. 2019. Ch. 4. P. 67—86. DOI: 10.1016/B978-0-12-814062-8.00005-4.
12. Seabra M., Azevedo J., Araújo A., Reis L., Pinto E., Alves N., Santos R., Pedro J. Mortágua. Selective laser melting (SLM) and topology optimization for lighter aerospace components. *Proc. Struct. Integr.* 2016. Vol. 1. P. 289—296. DOI: 10.1016/j.prostr.2016.02.039.
13. Zhu L., Li N., Childs P.R.N. Light-weighting in aerospace component and system design. *Propulsion Power Res.* 2018. Vol. 7. No. 2. P. 103—119. DOI: 10.1016/j.jprr.2018.04.001.
14. Najmon J.C., Raeisi S., Tovar A. Review of additive manufacturing technologies and applications in the aerospace industry. *Additive Manufacturing for the Aerospace Industry*. 2019. Ch. 2. P. 7—31. DOI: 10.1016/B978-0-12-814062-8.00002-9.
15. Pereira T., Kennedy J.V., Potgieter J. A comparison of traditional manufacturing vs additive manufacturing, the best method for the job. *Proc. Manufactur.* 2019. Vol. 30. P. 11—18. DOI: 10.1016/j.promfg.2019.02.003.
16. Gibson I., Rosen D.W., Stucker B. Additive manufacturing technologies: Rapid prototyping to direct digital manufacturing. MA, Boston: Springer, 2010. DOI: 10.1007/978-1-4419-1120-9.
17. Moussaoui K., Rubio W., Mousseigne M., Sultan T., Rezai F. Effects of selective laser melting additive manufacturing parameters of Inconel 718 on porosity, microstructure and mechanical properties. *Mater. Sci. Eng. A*. 2018. Vol. 735. P. 182—190. DOI: 10.1016/j.msea.2018.08.037.
18. Pleass C., Jothi S. Influence of powder characteristics and additive manufacturing process parameters on the microstructure and mechanical behavior of Inconel 625 fabricated by selective laser melting. *Additive Manufactur.* 2018. Vol. 24. P. 419—431. DOI: 10.1016/j.addma.2018.09.023.
19. Liu P., Hu J., Sun S., Feng K., Zhang Y., Cao M. Microstructural evolution and phase transformation of Inconel 718 alloys fabricated by selective laser melting under different heat treatment. *J. Manufactur. Proc.* 2019. Vol. 39. P. 226—232. DOI: 10.1016/j.jmapro.2019.02.029.
20. Sanin V., Andreev D., Ikornikov D., Yukhvid V. Cast intermetallic alloys and composites based on them by combined centrifugal casting — SHS process. *Open J. Metal.* 2013. Vol. 3. No. 2B. P. 12—24. DOI: 10.4236/ojmetal.2013.32A2003.
21. Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Shtansky D.V. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings. *Inter. Mater. Rev.* 2017. Vol. 62. No. 4. P. 203—239.
22. Pogozhev Yu.S., Sanin V.N., Ikornikov D.M., Andreev D.E., Yukhvid V.I., Levashov E.A., Sentyurina Zh.A., Logacheva A.I., Timofeev A.N. NiAl-based electrodes by combined use of centrifugal SHS and induction remelting. *Int. J. SHS*. 2016. Vol. 25. No. 3. P. 186—199. DOI: 10.3103/S1061386216030092.
23. Zaitsev A.A., Sentyurina Zh.A., Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Sanin V.N., Loginov P.A., Petrzhik M.I. Structure and properties of NiAl—Cr(Co,Hf) alloys prepared by centrifugal SHS casting. Pt. 1. Room temperature investigations. *Mater. Sci. Eng. A*. 2017. Vol. 690. P. 463—472. DOI: 10.1016/j.msea.2016.09.075.
24. Zaitsev A.A., Sentyurina Zh.A., Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Sanin V.N., Sidorenko D.A. Structure and properties of NiAl—Cr(Co,Hf) alloys prepared by centrifugal SHS casting followed by vacuum induction remelting. Pt. 2. Evolution of the structure and mechanical behavior at high temperature. *Mater. Sci. Eng. A*. 2017. Vol. 690. P. 473—481. DOI: 10.1016/j.msea.2017.02.089.
25. Kaplanskii Yu.Yu., Zaitsev A.A., Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Loginov P.A., Sentyurina Zh.A., Logacheva A.I. The structure and properties of pre-alloyed NiAl—Cr(Co,Hf) spherical powders produced by plasma rotating electrode processing for additive manufacturing. *J. Mater. Res. Technol.* 2018. Vol. 7. No. 4. P. 461—468. DOI: 10.1016/j.jmrt.2018.01.003.
26. Kaplanskii Yu.Yu., Zaitsev A.A., Levashov E.A., Loginov P.A., Sentyurina Zh.A. NiAl based alloy produced by HIP and SLM of pre-alloyed spherical powders. Evolution of the structure and mechanical behavior at high temperatures. *Mater. Sci. Eng. A*. 2018. Vol. 717. P. 48—59. DOI: 10.1016/j.msea.2018.01.057.
27. Kurbatkina V.V. Nickel aluminides. In: *Concise encycl. of self-propagating high-temperature synth.* Elsevier, 2017. P. 212—213. DOI: 10.1016/B978-0-12-804173-4.00099-5.
28. Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Levashov E.A., Kaplanskii Y.Y., Samokhin A.V. Fabrication of narrow-fraction micropowders of NiAl-based refractory alloy Compo-NiAl-M5-3. *Int. J. SHS*. 2018. Vol. 27. P. 236—244. DOI: 10.3103/S1061386218040027.
29. Санин В.В., Филонов М.Р., Юхвид В.И., Аникин Ю.А., Михайлов А.М. Исследование влияния температуры переплава на структурную наследственность сплавов, полученных методом центробежной СВС-металлургии. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2016. No. 1. С. 63—71. DOI: 10.17073/0021-3438-2016-1-63-71.
- Sanin V.V., Filonov M.R., Yukhvid V.I., Anikin Y.A., Mikhailov A.M. Investigation into the influence of the re-

- melting temperature on the structural heredity of alloys fabricated by centrifugal SHS metallurgy. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2016. Vol. 57. No. 2. P. 124—130. DOI: 10.3103/S1067821216020097.
30. Tsvetkov Yu.V., Samokhin A.V., Alekseev N.V., Fadeev A.A., Sinaiskii M.A., Levashov E.A., Kaplanskii Yu.Yu. Plasma spheroidization of micropowders of a heat-resistant alloy based on nickel monoaluminide. *Doklady Chemistry.* 2018. Vol. 483. Pt. 2. P. 312—317. DOI: 10.1134/S0012500818120030.
  31. Kaplansky Yu.Yu., Levashov E.A., Korotitskiy A.V., Loginov P.A., Sentyurina Zh.A., Mazalov A.B. Influence of aging and HIP treatment on the structure and properties of NiAl-based turbine blades manufactured by laser powder bed fusion. *Additive Manufactur.* 2020. Vol. 31. Art. 100999. DOI: 10.1016/j.addma.2019.100999.
  32. Kaplanskii Yu.Yu., Sentyurina Z.A., Loginov P.A., Levashov E.A., Korotitskiy A.V., Travyanov A.Y., Petrovskii P.V. Microstructure and mechanical properties of the (Fe,Ni) Al-based alloy produced by SLM and HIP of spherical composite powder. *Mater. Sci. Eng. A.* 2019. Vol. 743. P. 567—580. DOI: 10.1016/j.msea.2018.11.104.
  33. Chen R.S., Guo J.T., Zhou J.Y. Elevated temperature compressive behavior of cast NiAl—9Mo(1Hf) eutectic alloys. *Mater. Lett.* 2000. Vol. 42. P. 75—80. DOI: 10.1016/S0167-577X(99)00162-7.
  34. Geramifard G., Gombola C., Franke P., Seifert H.J. Oxidation behaviour of NiAl intermetallics with embedded Cr and Mo. *Corrosion Sci.* 2020. Vol. 177. Art. 108956. DOI: 10.1016/j.corsci.2020.108956.
  35. Sheng L.Y., Xie Y., Xi T.F., Guo J.T., Zheng Y.F., Ye H.Q. Microstructure characteristics and compressive properties of NiAl-based multiphase alloy during heat treatments. *Mater. Sci. Eng. A.* 2011. Vol. 528. Iss. 29-30. P. 8324—8331. DOI: 10.1016/j.msea.2011.07.072.
  36. Xie Y., Guo J., Zhou L., Chen H., Long Y. Microstructural evolution and mechanical properties of new multi-phase NiAl-based alloy during heat treatments. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China.* 2010. Vol. 20. Iss. 12. P. 2265—2271. DOI: 10.1016/S1003-6326(10)60639-5.
  37. Wang L., Shen J., Shang Zh., Fu H. Microstructure evolution and enhancement of fracture toughness of NiAl—Cr(Mo)—(Hf,Dy) alloy with a small addition of Fe during heat treatment. *Scripta Mater.* 2014. Vol. 89. P. 1—4. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2014.07.002.
  38. Krasnowski M., Gierlotka S., Ciolek S., Kulik T. Nanocrystalline NiAl intermetallic alloy with high hardness produced by mechanical alloying and hot-pressing consolidation. *Adv. Powder Technol.* 2019. Vol. 30. Iss. 7. P. 1312—1318. DOI: 10.1016/j.apt.2019.04.006.
  39. Baohong H., Hui P., Lei Zh., Hongbo G. Effect of Mo, Ta, and Re on high-temperature oxidation behavior of minor Hf doped  $\beta$ -NiAl alloy. *Corrosion Sci.* 2016. Vol. 102. P. 222—232. DOI: 10.1016/j.corsci.2015.10.011.
  40. Misra Z.L.A., Wu M., Kush T., Gibala R. Microstructures and mechanical properties of directionally solidified NiAl—Mo and NiAl—Mo(Re) eutectic alloys. *Mater. Sci. Eng. A.* 1997. Vol. 239-240. P. 75—87. DOI: 10.1016/S0921-5093(97)00563-7.
  41. Ponomareva V., Vekilova I. Yu.Kh., Abrikosov A. Effect of Re content on elastic properties of B2 NiAl from ab initio calculations. *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 586. Suppl. 1. P. S274—S278. DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.12.103.
  42. Khomutov M., Potapkin P., Cheverikin V., Petrovskiy P., Travyanov A., Logachev I., Sova A., Smurov I. Effect of hot isostatic pressing on structure and properties of intermetallic NiAl—Cr—Mo alloy produced by selective laser melting. *Intermetallics.* 2020. Vol. 120. Art. 106766. DOI: 10.1016/j.intermet.2020.106766.
  43. Filonov M.R., Sanin V.V., Anikin Yu.A., Kostitsynaa E.V., Vidineev S.N. Investigation of two-phase state of Fe—Cu melts during cooling in a viscometer. *Steel Trans.* 2019. Vol. 49. No. 11. P. 732—737. DOI: 10.3103/S0967091219110032.
  44. Kaplanskii Y.Y., Loginov P.A., Korotitskiy A.V., Bychkova M.Y., Levashov E.A. Influence of heat treatment on the structure evolution and creep deformation behavior of a precipitation hardened B2-(Ni, Fe)Al alloy. *Mater. Sci. Eng. A.* 2020. Vol. 786. Art. 139451. DOI: 10.1016/j.msea.2020.139451.
  45. Hawkes P.W. Advances in Imaging and electron physics: Preface. *Adv. Imaging Electron Phys.* 2011. Vol. 165. P. 1—369. DOI: 10.1016/B978-0-12-385861-0.00012-9.
  46. Hu C., Zhang Z., Chen H., He J., Guo H. Reactive elements dependence of elastic properties and stacking fault energies of  $\gamma$ -Ni,  $\beta$ -NiAl and  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al. *J. Alloys Compd.* 2020. Vol. 843. Art. 155799. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.155799.
  47. Jha S.C., Ray R. Carbide-dispersion-strengthened B2 NiAl. *Mater. Sci. Eng. A.* 1989. Vol. 119. P. 103—111. DOI: 10.1016/0921-5093(89)90529-7.

УДК 621.791.92 + 532.528

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-3-62-70

## Применение разработанной методики оценки кавитационного воздействия для анализа эрозионной стойкости металлокерамических газотермических покрытий

© 2021 г. **Х.Л. Алван**<sup>1</sup>, **А.В. Макаров**<sup>2</sup>, **Н.Н. Соболева**<sup>1,3</sup>, **Ю.С. Коробов**<sup>2</sup>, **В.И. Шумяков**<sup>1</sup>,  
**Н.В. Лежнин**<sup>2</sup>, **В.А. Завалишин**<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет (УрФУ) имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Институт физики металлов имени М.Н. Михеева (ИФМ) УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup> Институт машиноведения (ИМАШ) УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

Статья поступила в редакцию 09.06.21 г., доработана 29.06.21 г., подписана в печать 02.07.21 г.

**Аннотация:** Многие детали машин, работающие в контакте с быстротекущим потоком жидкостей (например, лопасти турбины гидростанций, клапаны, лопасти крыльчатки насосов, корабельные винты, системы охлаждения различных агрегатов и т.п.), подвергаются одному из видов износа – кавитационной эрозии. Исключение или уменьшение кавитационной эрозии является важной задачей, так как позволяет достичь большого экономического эффекта. В данном исследовании предложена разработанная и запатентованная методика для оценки стойкости металлокерамических газотермических покрытий (WC–10Co4Cr и WC–20CrC–7Ni) против кавитационной эрозии. Для получения металлокерамических покрытий использовался метод сверхзвукового газозвукового напыления. Цель работы состояла в испытании новой методики оценки стойкости покрытий против кавитационного воздействия, которая отличается от стандартного метода расположением испытываемого образца относительно жидкости, используемой при испытании. Кроме того, проведен анализ структуры полученных покрытий в исходном состоянии перед испытаниями и изучено их поведение после кавитационного воздействия с применением растровой электронной микроскопии. Критерий потери объема материала в процессе кавитационного воздействия был использован для оценки стойкости покрытий. Результаты проведенных испытаний показали, что покрытие WC–20CrC–7Ni имеет несколько более высокую кавитационную стойкость по сравнению с составом WC–10Co4Cr, несмотря на его немного меньшую среднюю твердость (850±90 HV<sub>0,5</sub> против 950±60 HV<sub>0,5</sub>). Исследование поверхности и поперечных сечений покрытий показало, что они характеризуются разными механизмами эрозионного разрушения. Можно сделать вывод, что наличие дефектов (пор) в структуре покрытий является основной причиной, способствующей снижению их стойкости против кавитационной эрозии. Таким образом, разработанная методика доказала свою эффективность при получении экспериментальных данных для анализа кавитационного износа металлокерамических газотермических покрытий.

**Ключевые слова:** кавитационная эрозия, ультразвуковое кавитационное испытание, WC–10Co4Cr, WC–20CrC–7Ni, металлокерамические покрытия, микроструктура, термическое напыление.

**Алван Х.Л.** – аспирант кафедры технологии сварочного производства УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: lefta.hussam@gmail.com.

**Макаров А.В.** – чл.-кор. РАН, докт. техн. наук, зав. отделом материаловедения и лабораторией механических свойств ИФМ УрО РАН (620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18). E-mail: av-mak@yandex.ru.

**Соболева Н.Н.** – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории конструкционного материаловедения ИМАШ УрО РАН (620049, г. Екатеринбург, ул. Комсомольская, 34), доцент кафедры технологии сварочного производства УрФУ. E-mail: natashasoboleva@list.ru.

**Коробов Ю.С.** – докт. техн. наук, гл. науч. сотрудник, зав. лабораторией лазерной и плазменной обработки ИФМ УрО РАН. E-mail: yukorobov@gmail.com.

**Шумяков В.И.** – канд. техн. наук, доцент кафедры технологии сварочного производства УрФУ. E-mail: val29071@yandex.ru.

**Лежнин Н.В.** – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник ИФМ УрО РАН. E-mail: nlezhnin@bk.ru.

**Завалишин В.А.** – канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник ИФМ УрО РАН. E-mail: zavalii@imp.uran.ru.

**Для цитирования:** Алван Х.Л., Макаров А.В., Соболева Н.Н., Коробов Ю.С., Шумяков В.И., Лежнин Н.В., Завалишин В.А. Применение разработанной методики оценки кавитационного воздействия для анализа эрозионной стойкости металлокерамических газотермических покрытий. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2021. Т. 15. № 3. С. 62–70. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-3-62-70.

## Using the developed cavitation test to evaluate erosion resistance of cermet thermal sprayed coatings

H.L. Alwan<sup>1</sup>, A.V. Makarov<sup>2</sup>, N.N. Soboleva<sup>1,3</sup>, Yu.S. Korobov<sup>2</sup>, V.I. Shumyakov<sup>1</sup>,  
N.V. Lezhnin<sup>2</sup>, V.A. Zavalishin<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia

<sup>2</sup> M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of RAS, Ekaterinburg, Russia

<sup>3</sup> Institute of Engineering Science of the Ural Branch of RAS, Ekaterinburg, Russia

Received 09.06.2021, revised 29.06.2021, accepted for publication 02.07.2021

**Abstract:** Many machinery parts working in contact with a fast-flowing fluid flow (e.g. turbine blades of hydroelectric power plants, valves, pump impeller blades, ship propellers, cooling systems for various units, etc.) are subjected to such type of wear as cavitation erosion. An important objective is to eliminate or reduce cavitation erosion so as to achieve a considerable economic effect. This research uses a patented technique developed to evaluate the cavitation erosion resistance of cermet thermal spray coatings (WC–10Co4Cr and WC–20CrC–7Ni). These coatings were prepared using high velocity air fuel thermal spraying (HVOF). The aim of this study is to test a new technique for evaluating coating cavitation resistance, which differs from the standard one by specimen positioning relative to the testing liquid. In addition, scanning electron microscopy (SEM) was used to analyze the initial structure of the coatings prepared and study their behavior after cavitation exposure. The material volume loss criterion during the cavitation test was used to evaluate the coating resistance. The results of cavitation tests showed that the WC–20CrC–7Ni coating has a somewhat higher cavitation resistance than that of WC–10Co4Cr despite its slightly lower average hardness ( $850 \pm 90$  HV<sub>0.5</sub> versus  $950 \pm 60$  HV<sub>0.5</sub>). The study of coating surfaces and cross-sections showed that they feature by different erosion mechanisms. It can be concluded that the presence of defects (pores) in the coating structure is the main reason for reducing their cavitation erosion resistance. Therefore, the developed technique proved effective in obtaining experimental data to analyze cermet thermal spray coatings for cavitation wear.

**Keywords:** cavitation erosion, ultrasonic cavitation test, WC–10Co4Cr, WC–20CrC–7Ni, cermet coatings, microstructure, thermal spraying.

**Alwan H.L.** – Postgraduate student, Welding technology department, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin (UrFU) (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: lefta.hussam@gmail.com.

**Makarov A.V.** – Dr. Sci. (Eng.), Corresponding member of Russian Academy of Sciences (RAS), Principal research scientist, Head of Materials science department, M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of RAS (IMP UB RAS) (620108, Russia, Ekaterinburg, S. Kovalevskaya str., 18). E-mail: av-mak@yandex.ru.

**Soboleva N.N.** – Cand. Sci. (Eng.), Senior research scientist, Laboratory of constructional material science, Institute of Engineering Science of the Ural Branch of RAS (620049, Russia, Ekaterinburg, Komsomolskaya str., 34); Assistant prof., Welding technology department, UrFU. E-mail: natashasoboleva@list.ru.

**Korobov Yu.S.** – Dr. Sci. (Eng.), Principal research scientist, Head of Laser/plasma treatment laboratory, IMP UB RAS. E-mail: yukorobov@gmail.com.

**Shumyakov V.I.** – Cand. Sci. (Eng.), Assistant prof., Welding technology department, UrFU. E-mail: val29071@yandex.ru.

**Lezhnin N.V.** – Cand. Sci. (Eng.), Senior research scientist, Mechanical properties laboratory, IMP UB RAS. E-mail: nlezhnin@bk.ru.

**Zavalishin V.A.** – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Leading research scientist, IMP UB RAS. E-mail: zavali@imp.uran.ru.

**For citation:** Alwan H.L., Makarov A.V., Soboleva N.N., Korobov Yu.S., Shumyakov V.I., Lezhnin N.V., Zavalishin V.A. Using the developed cavitation test to evaluate erosion resistance of cermet thermal sprayed coatings. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2021. Vol. 15. No. 3. P. 62–70 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-3-62-70.

## Введение

Детали машин, работающие в контакте с быстротекущим потоком жидкостей (например, лопасти турбины гидростанций, лопасти насосов, системы охлаждения различных агрегатов и т.п.), подвергаются одному из видов износа — кавита-

ционной эрозии, которая существенно влияет на эффективность оборудования [1, 2]. Поэтому ее исключение или уменьшение является важной задачей, так как позволяет достичь большого экономического эффекта. Кавитационный износ воз-

никает в результате схлопывания кавитационного пузыря в жидкости с образованием микроструй со скоростью выше 120 м/с [3–5], при этом ударное давление может превышать 1500 МПа [6, 7].

Разрушение металлических деталей машин во многих случаях начинается с поверхностных слоев, что снижает их работоспособность и надежность. Одним из наиболее действенных путей решения этой проблемы является нанесение на поверхности металлических деталей защитных высокопрочных, кавитационно- и коррозионно-стойких покрытий [8–12]. Однако эффективность повышения стойкости покрытий против кавитационного износа может существенно зависеть от материалов для получения покрытий и условий, в которых они используются, а также способов их нанесения. Применение сверхзвукового газозвукового напыления, распыляющего частицы с высокой скоростью (до 1000 м/с), позволяет формировать плотные покрытия высокого качества со сниженным содержанием оксидов [13, 14].

Металлокерамические материалы (керметы) широко востребованы при термическом напылении для получения защитных покрытий с высоким уровнем твердости. Они могут использоваться в широком спектре промышленных применений, требующих стойкости к кавитационно-эрозионным повреждениям [15, 16]. Керметные покрытия обычно состоят из комбинации твердых материалов, например WC и  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , с одним или несколькими пластичными металлами матрицы, например Co или Ni [17–19]. Дополнительное легирование матрицы хромом (покрытия составов WC—CoCr, WC—CrCNi [17, 20, 21] и  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ —NiCr [22]) может повысить коррозионную стойкость и уменьшить кавитационную эрозию этих покрытий. Наличие дефектов (пор) в их структуре существенно снижает кавитационную стойкость [23].

Авторами [24] была разработана оригинальная методика оценки кавитационной стойкости, позволяющая получать более стабильные результаты при сокращении времени испытаний в сравнении с существующими аналогами [25].

Целью данного исследования являлся сравнительный анализ особенностей эрозионного разрушения двух металлокерамических газотермических покрытий (составов, мас. %: WC—10Co4Cr и WC—20CrC—7Ni) с использованием новой разработанной методики кавитационных испытаний.

## Методика исследования

Образцы с покрытиями (рис. 1) были подготовлены в соответствии со стандартом ASTM G32-10 [25] путем сверхзвукового газозвукового напыления с использованием установки SB9500-gun («Uniquescoat Technologies», США). Основой служила конструкционная сталь 40, в качестве распыляемых материалов — агломерированные и спеченные порошки TAS WC-340 (WC—10Co4Cr, далее — WC—CoCr) и TAS WC-390 (WC—20CrC—7Ni, далее — WC—CrC—Ni) производства «C&M Technologies GmbH» (Германия) с размером частиц 10–25 мкм. Их химический состав следующий, мас. %:

WC—CoCr: 5,34 C, 9,91 Co, 3,94 Cr, 0,07 Fe, остальное — W;

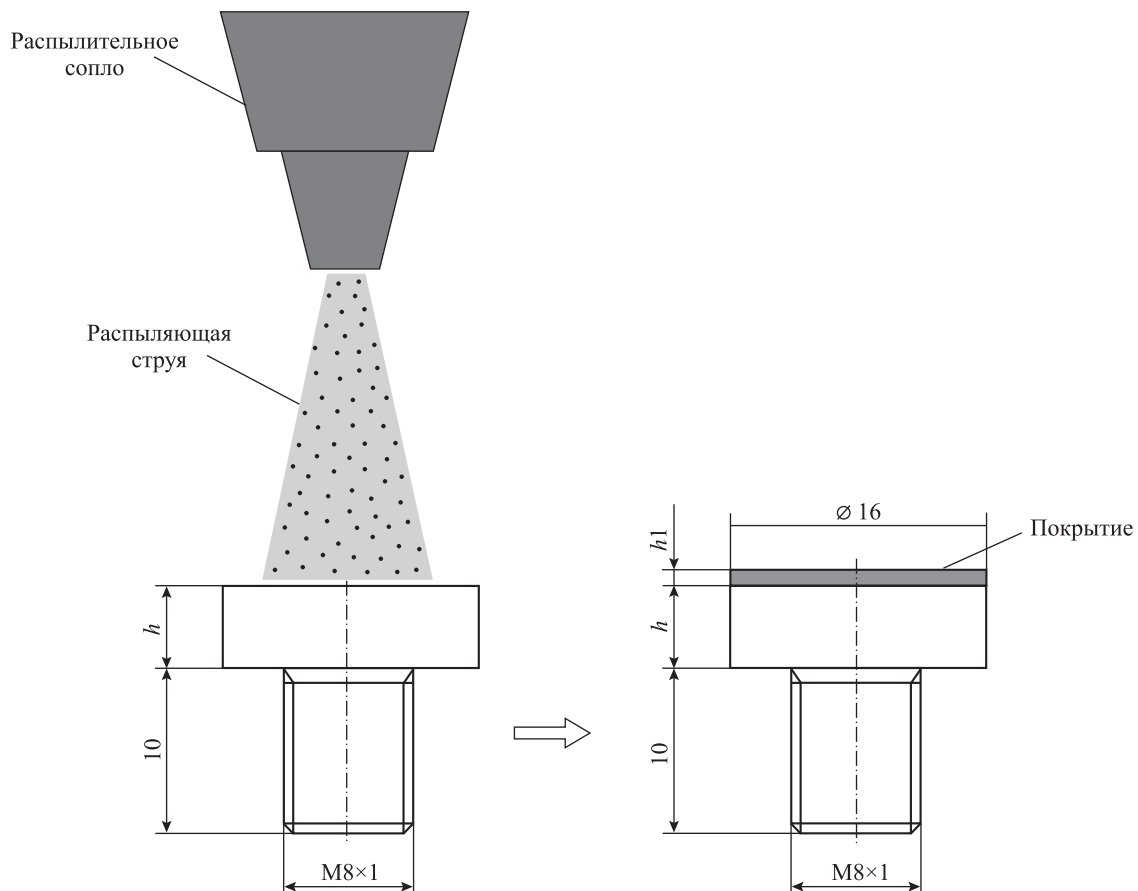
WC—CrC—Ni: 6,24 C, 21,30 Cr, 7,02 Ni, 0,09 Fe, остальное — W.

Изучение морфологии порошков с применением растрового электронного микроскопа (РЭМ) VEGA II XMU («Tescan», Чехия) показало (рис. 2), что частицы имеют сферическую форму, а их поверхность — шероховатость и некоторую пористость.

Микротвердость покрытий по Виккерсу определяли на микротвердомере HMTV-G21DT («Shimadzu», Япония) при нагрузке на индентор 4,9 Н по результатам 10 измерений с доверительной вероятностью 0,95. Измерения проводили в центральной части поперечного сечения шлифованного покрытия перед кавитационными испытаниями.

Для анализа эрозионной стойкости в качестве метода оценки стойкости материалов против кавитации выбран ультразвуковой вибрационный способ, разработанный авторами [24]. Испытания осуществляли в водопроводной воде (pH = 7,5) с применением ультразвукового генератора мощностью 500 Вт при частоте колебаний  $20 \pm 0,1$  кГц и амплитуде  $55 \pm 3$  мкм. Для ускорения испытаний использовали анодную поляризацию путем подачи напряжения 8,5 В к образцу. Общее время экспериментов составило 330 мин. Износ оценивали по потере объема образцов в процессе кавитационного воздействия. На рис. 3 представлен принцип работы по схеме с наложением электрического напряжения и со струей жидкости, подаваемой снизу на рабочую поверхность образца с покрытием.

После кавитационных испытаний для изучения механизмов эрозионного разрушения проводили РЭМ-исследование изношенных поверхностей и поперечных шлифов образцов с покрытиями.

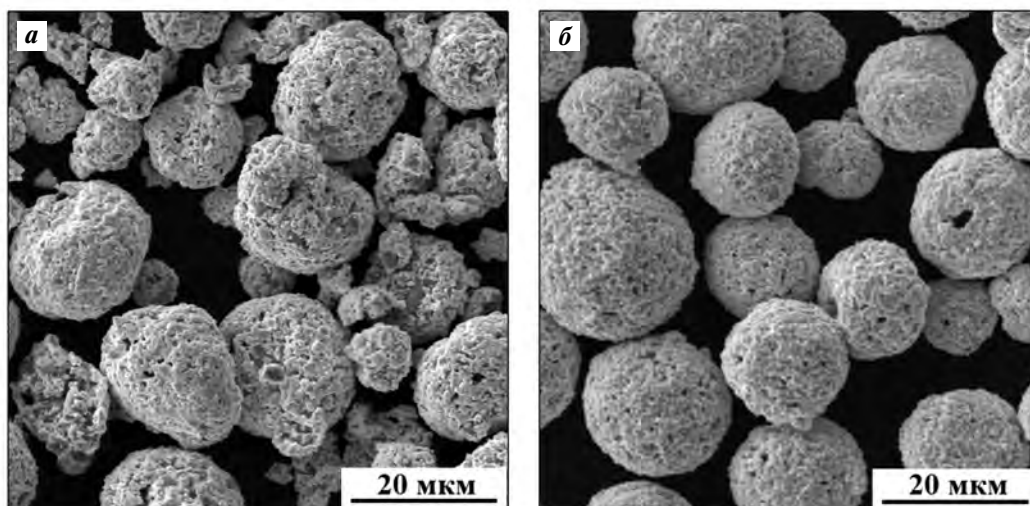


**Рис. 1.** Подготовка образцов с покрытиями

$h$  – толщина стальной подложки;  $h_1$  – толщина покрытия ( $400 \pm 30$  мкм после напыления,  $280 \pm 20$  мкм после шлифования);  $h + h_1 = 6$  мм

**Fig. 1.** Preparation of samples with coatings

$h$  – steel substrate thickness;  $h_1$  – coating thickness ( $400 \pm 30$   $\mu\text{m}$  after deposition,  $280 \pm 20$   $\mu\text{m}$  after grinding);  $h + h_1 = 6$  mm



**Рис. 2.** Микроизображения (РЭМ) напыляемых порошков WC–CoCr (а) и WC–CrC–Ni (б)

**Fig. 2.** Microimages (SEM) of deposited WC–CoCr (a) and WC–CrC–Ni (b) powders



Рис. 3. Вид установки для кавитационных испытаний

*а* – схема подачи напряжения; *б* – вид струи, направленной на образец, с приложением ультразвукового воздействия на образец и без него

Fig. 3. Cavitation test setup

*а* – voltage circuit; *б* – view of the jet directed to the sample with and without ultrasonic impact on the sample

## Результаты и их обсуждение

Результаты РЭМ показали, что в структуре покрытия WC—CoCr блочные зерна карбида вольфрама с закругленными краями относительно равномерно распределены в матрице CoCr, размер частиц  $W_2C$  не превышает 5 мкм, и трещины в них не обнаружены (рис. 4, *а*). Микроструктура покрытия WC—CrC—Ni (рис. 4, *б*) характеризуется более мелким размером частиц карбидов вольфрама — не более 3,5 мкм. В отличие от покрытия WC—CoCr карбиды вольфрама в покрытии WC—CrC—Ni частично растворяются в матрице на основе никеля, и содержание углерода в них уменьшается.

Это приводит к образованию сложных карбидов, близких к составу  $(W,Ni)_3C$ . Внедрение атомов Ni в кристаллы  $W_3C$  известно из литературы [26]. Структура покрытия WC—CrC—Ni содержит также сложные карбиды  $(W,Cr,Ni)_6C$  типа  $M_6C$  и небольшое количество карбидов хрома  $Cr_{23}C_6$  (см. рис. 4, *б*).

В покрытии WC—CoCr наблюдаются крупные поры (см. рис. 4, *а*), пористость достигает 0,8 %, а в образце WC—CrC—Ni крупные поры практически отсутствуют (см. рис. 4, *б*), а пористость не превышает 0,1 %.

Микротвердость  $HV_{0,5}$  покрытий WC—CoCr и WC—CrC—Ni составляет  $950 \pm 60$  и  $850 \pm 90$  соот-

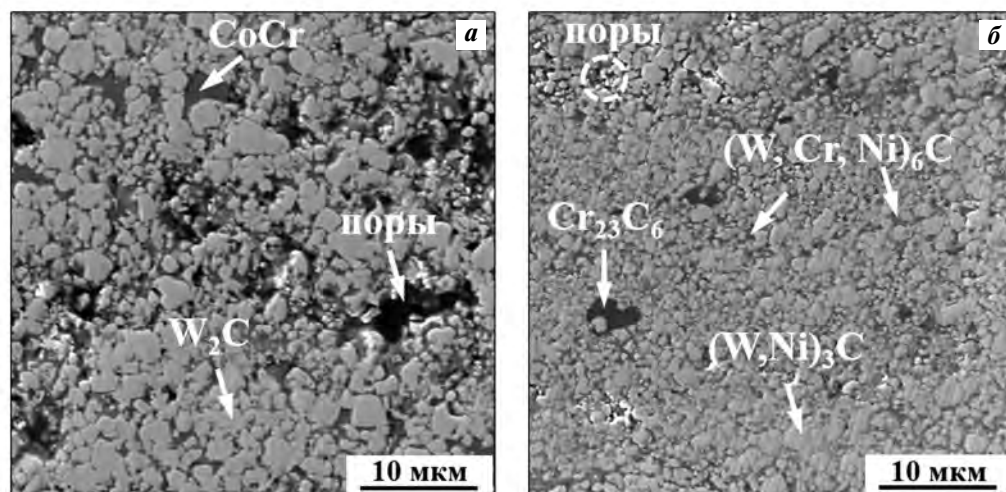
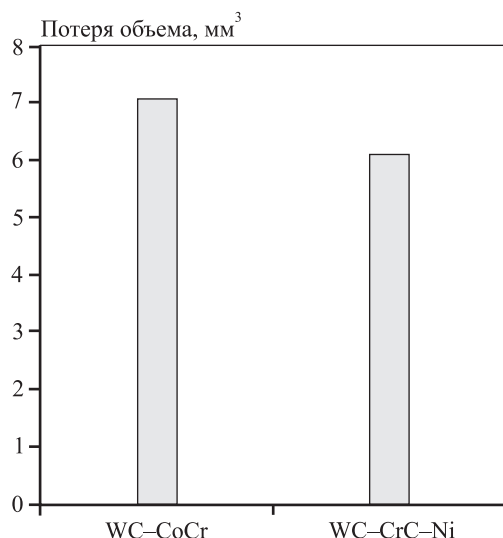


Рис. 4. Микроизображения (РЭМ) исходной структуры покрытий WC—CoCr (*а*) и WC—CrC—Ni (*б*)

Fig. 4. Initial structure microimages (SEM) of WC—CoCr (*а*) and WC—CrC—Ni (*б*) coatings

ветственно. Небольшое преимущество в ее значении у покрытия WC—CoCr обусловлено более высоким содержанием в его структуре карбидов вольфрама.

Данные рис. 5 показывают, что стойкость покрытия WC—CoCr к кавитационной эрозии, определенная по потере объема образца с покрытием после кавитационного воздействия в



**Рис. 5.** Стойкость покрытий к кавитационной эрозии, определенная по потере объема после кавитационного воздействия в течение 330 мин

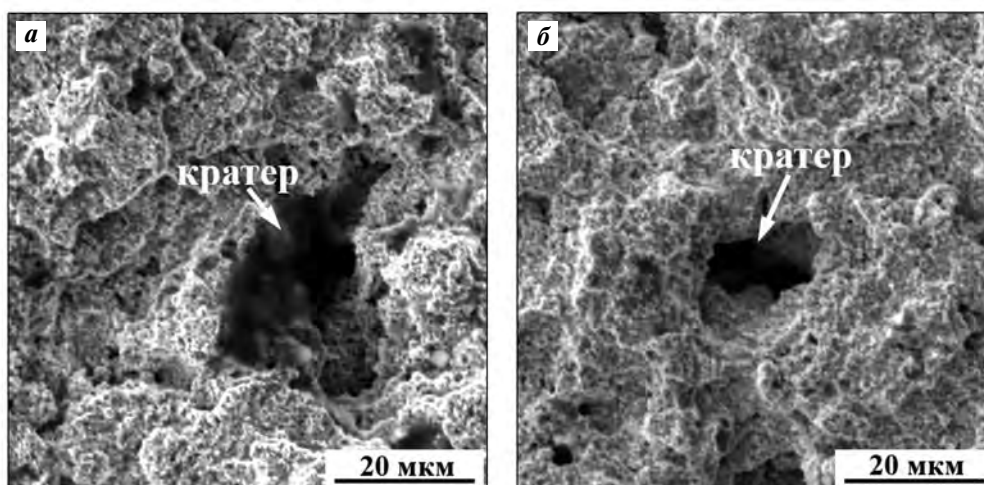
**Fig. 5.** Cavitation erosion resistance of coatings determined by volume loss after 330 min cavitation impact

течение 330 мин по разработанной методике, на 15 % ниже, чем у WC—CrC—Ni в тех же условиях испытания.

На рис. 6 представлены микроизображения изношенных поверхностей исследуемых покрытий после кавитационного воздействия. Для покрытия WC—CoCr механизм разрушения представляется как объединение дефектов сплошности (пор), уже в нем существующих, с последующим отрывом всей частицы, под которой может находиться крупная пора. В результате на поверхности эрозионного разрушения формируется глубокий и широкий кратер (см. рис. 6, а).

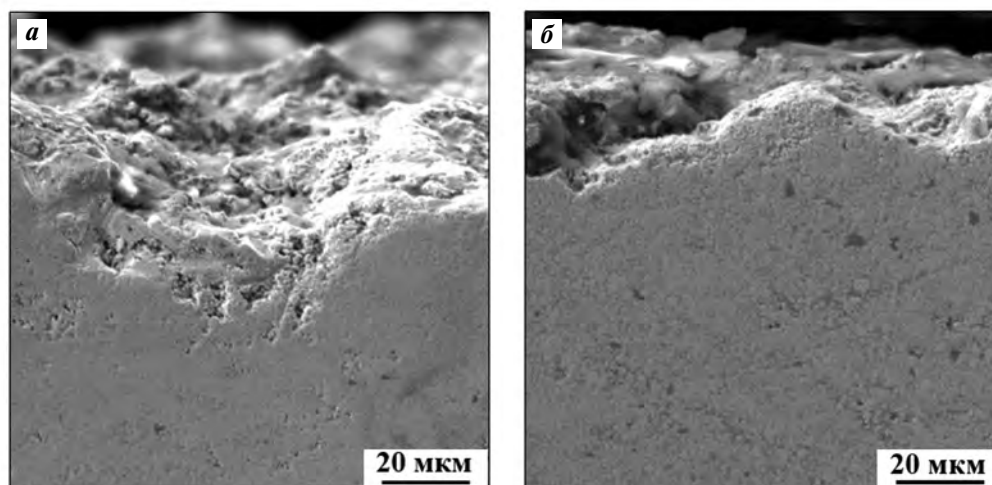
Поверхность разрушения покрытия WC—CrC—Ni после кавитационного воздействия выглядит несколько иначе. Она в большей степени состоит из относительно плоских участков с менее глубокими кратерами (рис. 6, б). Как и в предыдущем случае, источником зарождения микротрещин могут служить поры и другие дефекты. Однако существенно (на порядок) меньшее количество дефектов сплошности в данном покрытии снижает вероятность развития трещин.

В работе [27] показано, что пористость влияет на стойкость к кавитационной эрозии термически напыленных металлокерамических покрытий, которая обратно пропорциональна величине пористости. Таким образом, покрытие WC—CoCr более подвержено кавитационным повреждениям из-за более высокой пористости (см. рис. 4).



**Рис. 6.** Микроизображения (РЭМ) изношенных поверхностей покрытий WC—CoCr (а) и WC—CrC—Ni (б) после кавитационного воздействия в течение 330 мин

**Fig. 6.** Worn surface microimages (SEM) of WC—CoCr (а) and WC—CrC—Ni (б) coatings after 330 min cavitation impact



**Рис. 7.** Микроизображения (РЭМ) поперечных сечений покрытий WC—CoCr (*а*) и WC—CrC—Ni (*б*) после кавитационного воздействия в течение 330 мин

**Fig. 7.** Cross section microimages (SEM) of WC—CoCr (*a*) and WC—CrC—Ni (*b*) coatings after 330 min cavitation impact

В покрытии WC—CoCr под действием кавитационного нагружения происходят разрушение перемычек между соседними дефектами и рост трещин как в направлении поверхности образца, так и параллельно ей (рис. 7, *а*). При этом в результате выкрашивания материала покрытия из-за объединения микропор образуется кратер.

Таким образом, результаты исследования как изношенной поверхности (см. рис. 6, *а*), так и поперечного шлифа (см. рис. 7, *а*) свидетельствуют, что разрушение покрытия WC—CoCr в результате кавитационного воздействия происходит путем объединения пор под поверхностью материала.

В покрытии WC—CrC—Ni под поверхностью наблюдается существенно меньше повреждений, вызванных кавитационным нагружением (см. рис. 7, *б*), чем в WC—CoCr (см. рис. 7, *а*), и поверхность разрушения в большей степени состоит из относительно плоских участков. Как уже отмечалось (см. рис. 4), пор и других дефектов сплошности в данном покрытии на порядок меньше по сравнению с WC—CoCr. Это снижает вероятность зарождения трещин и последующего отделения части материала с поверхности покрытия с никелем при кавитационном воздействии.

Важно подчеркнуть, что благодаря большей удельной поверхности частиц карбидов в покрытии WC—CrC—Ni (из-за их меньших размеров) для их отделения при разрушении по их более протяженным границам требуется затратить больше энергии при внешнем воздействии. Соответствен-

но, снижается вероятность выкрашивания карбидов при кавитационном износе.

Из рис. 7 также следует, что у покрытия WC—CrC—Ni размеры зоны повреждения и образующихся ямок существенно меньше, чем у WC—CoCr. Это может быть связано не только с различиями в механизмах разрушения, но и с повышенной пластичностью покрытия WC—CrC—Ni вследствие более высокой объемной доли металлической матрицы в его структуре.

## Выводы

1. Сравнительные кавитационные испытания по разработанной авторами новой методике проведены для металлокерамических покрытий, содержащих карбиды вольфрама и хрома, полученных методом сверхзвукового газозвушного напыления. Полученные результаты показали, что сопротивление кавитационной эрозии покрытия WC—CrC—Ni примерно на 15 % выше, чем у WC—CoCr, несмотря на то, что у покрытия с никелем твердость немного меньше, чем у WC—CoCr ( $850 \pm 90$  HV<sub>0,5</sub> против  $950 \pm 60$  HV<sub>0,5</sub>).

2. Вероятными причинами повышенной кавитационной стойкости покрытия WC—CrC—Ni являются следующие:

— существенно меньшее (на порядок) количество дефектов (пор) в сравнении с WC—CoCr снижает вероятность его разрушения по схеме объединения дефектов сплошности (пор), уже су-

шествующих в покрытии, с последующим отрывом отдельных частиц;

— вследствие более высокой дисперсности и, соответственно, большей удельной поверхности частиц карбидов в покрытии WC—CrC—Ni для их отделения при разрушении по более протяженным границам требуются повышенные затраты энергии при внешнем воздействии.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМФ УрО РАН по темам № AAAA-A18-118020190116-6, № AAAA-A19-119070490049-8 и ИМАШ УрО РАН по теме № AAAA-A18-118020790147-4.

Настоящее исследование поддержано проектом № IRA-SME-66316 «cladHEA+» по программе M-ERA.NET, Call 2019-II.

Экспериментальные исследования проводились с использованием оборудования ЦКП «Пластометрия» ИМАШ УрО РАН, г. Екатеринбург.

**Acknowledgments:** The research was conducted as part of the government task of the M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences on Topics № AAAA-A18-118020190116-6, № AAAA-A19-119070490049-8 and the Institute of Engineering Science of the Ural Branch of RAS on Topic № AAAA-A18-118020790147-4.

This research was supported by Project No. IRA-SME-66316 «cladHEA+» under the M-ERA.NET, Call 2019-II program.

Experimental studies were conducted using the «Plastometry» common use center equipment of the Institute of Engineering Science of the Ural Branch of RAS, Ekaterinburg.

## Литература/References

1. Богачев И.Н. Кавитационное разрушение и кавитационно-стойкие сплавы. М.: Металлургия, 1972. Bogachev I.N. Cavitation damage and cavitation-resistant alloys. Moscow: Metallurgiya, 1972 (In Russ.).
2. Dular M., Delgosha O.C., Petkovšek M. Observations of cavitation erosion pit formation. *Ultrason Sonochem.* 2013. Vol. 20. P. 1113—1120. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2013.01.011.
3. Plesset M.S., Chapman R.B. Collapse of an initially spherical vapor cavity in the neighborhood of a solid boundary. *J. Fluid Mech.* 1971. Vol. 47. P. 283—290. DOI: 10.1017/S0022112071001058.
4. Lauterborn W., Bolle H. Experimental investigation of cavitation bubble collapse in the neighborhood of a solid boundary. *J. Fluid Mech.* 1975. Vol. 72. P. 391—399. DOI: 10.1017/S0022112075003448.
5. Dular M., Bachert B., Stoffel B., Širok B. Relationship between cavitation structures and cavitation damage. *Wear.* 2004. Vol. 257. P. 1176—1184. DOI: 10.1016/j.wear.2004.08.004.
6. Brujan E.A., Ikedab T., Matsumoto Y. Shock wave emission from a cloud of bubbles. *Soft Mater.* 2012. Vol. 8. P. 5777—5783. DOI:10.1039/C2SM25379H.
7. Philipp A., Lauterborn W. Cavitation erosion by single laser-produced bubbles. *J. Fluid Mech.* 1998. Vol. 361. P. 75—116. DOI: 10.1017/S0022112098008738.
8. Коробов Ю.С., Алван Х.Л., Филиппов М.А., Шумяков В.И., Соболева Н.Н., Сирош В.А., Эстемирова С.Х., Макаров А.В. Сравнение кавитационной стойкости наплавленного металла со структурой метастабильного и стабильного аустенита. *Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение.* 2020. Т. 22. No. 4. С. 33—41. DOI: 10.15593/2224-9877/2020.4.05. Korobov Yu.S., Alwan H.L., Filippov M.A., Shumyakov V.I., Soboleva N.N., Sirosh V.A., Estemirova S.H., Makarov A.V. Comparative study on cavitation resistance of deposited metal with metastable structure and stable austenite. *Vestnik PNIPU. Mashinostroyeniye, materialovedeniye.* 2020. Vol. 22. No. 4. P. 33—41 (In Russ.).
9. Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Сытченко А.Д., Левашов Е.А. Сравнительное исследование электроискровых покрытий, полученных с использованием электродов TiC—NiCr и TiC—NiCr—Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2019. No. 5. С. 67—78. DOI: 10.17073/0021-3438-2019-5-67-78. Kiryukhantsev-Korneev P.V., Sytchenko A.D., Levashov E.A. Comparative study of coatings formed by electrospark alloying using TiC—NiCr and TiC—NiCr—Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electrodes. *Russ. J. Non-ferr. Met.* 2019. Vol. 60. No. 6. P. 662—672. DOI: 10.3103/S1067821219060099.
10. Князева Ж.В., Юдин П.Е., Петров С.С., Максимук А.В. Применение металлизационных покрытий для защиты погружных электродвигателей насосного оборудования от воздействия осложняющих факторов в нефтяных скважинах. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2020. No. 1. С. 75—86. DOI: 10.17073/1997-308X-2020-75-86. Knyazeva Zh.V., Yudin P.E., Petrov S.S., Maksimuk A.V. Using metal-sprayed coatings to protect submersible electric pump motors from the impact of complicating factors in oil wells. *Russ. J. Non-ferr. Met.* 2020. Vol. 61. No. 5. P. 592—599. DOI: 10.3103/S1067821220050065.
11. Бирюков В.П., Базлова Т.А. Экспериментальное и расчетное определения коэффициента износостойкости покрытий с добавками нанодисперсных частиц карбидов при лазерной наплавке. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2020. No. 2. С. 73—80. DOI: 10.17073/1997-308X-2020-2-73-80. Biryukov V.P., Bazlova T.A. Experimental and computational determination of the wear resistant coefficient

- for coatings with nanodispersed carbide particles added by laser surfacing. *Russ. J. Non-ferr. Met.* 2020. Vol. 61. No. 6. P. 739–744. DOI: 10.3103/S1067821220060048.
12. Korobov Yu.S., Alwan H.L., Filippov M.A., Soboleva N.N., Alani I.A., Estemirova S.H., Makarov A.V. The effect of martensitic transformation on the cavitation erosion resistance of a TIG-deposited Fe—Cr—C—Al—Ti layer. *Surf. Coat. Technol.* 2021. Art. 127391. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2021.127391.
  13. Kumar R.K., Kamaraj M., Seetharamu S., Pramod T., Sampathkumaran P. Effect of spray particle velocity on cavitation erosion resistance characteristics of HVOF and HVOF processed 86WC—10Co4Cr hydro turbine coatings. *J. Therm. Spray Technol.* 2016. Vol. 25. P. 1217–1230. DOI: 10.1007/s11666-016-0427-3.
  14. Alwan H.L., Korobov Yu.S., Soboleva N.N., Lezhnin N.V., Makarov A.V., Deviatarov M.S. Study of cavitation erosion—corrosion resistance of thermally sprayed Ni—based coatings prepared by HVOF process. *Solid State Phenom.* 2020. Vol. 299. P. 893–901. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.299.893.
  15. Wang Q., Tang Z., Cha L. Cavitation and sand slurry erosion resistances of WC—10Co—4Cr coatings. *J. Mater. Eng. Perform.* 2015. Vol. 24. P. 2435–2443. DOI: 10.1007/s11665-015-1496-z.
  16. Wu Y., Hong S., Zhang J., Zhihua H., Wenmin G., Qian W., Gai E. Li. Microstructure and cavitation erosion behavior of WC—Co—Cr coating on 1Cr18Ni9Ti stainless steel by HVOF thermal spraying. *Int. J. Refract. Hard Met.* 2012. Vol. 32. P. 21–26. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2012.01.002.
  17. Toma D., Brandl W., Marginean G. Wear and corrosion behaviour of thermally sprayed cermet coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2001. Vol. 138. P. 149–158. DOI: 10.1016/S0257-8972(00)01141-5.
  18. Berger L.-M. Binary WC- and Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-containing hard-metal compositions for thermally sprayed coatings. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2016. Vol. 118. P. 012010.
  19. Ding Z.-X., Chen W., Wang Q. Resistance of cavitation erosion of multimodal WC—12Co coatings sprayed by HVOF. *J. Nonferr. Metal. Soc.* 2011. Vol. 21. P. 2231–2236. DOI: 10.1016/S1003-6326(11)61000-5.
  20. Hong S., Wu Y., Zhang J., Zheng Yu., Zheng Y., Lin J. Synergistic effect of ultrasonic cavitation erosion and corrosion of WC—CoCr and FeCrSiBMn coatings prepared by HVOF spraying. *Ultrason Sonochem.* 2016. Vol. 31. P. 563–569. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2016.02.011.
  21. Souza V.A.D., Neville A. Linking electrochemical corrosion behaviour and corrosion mechanisms of thermal spray cermet coatings (WC—CrNi and WC/CrC—CoCr). *Mater. Sci. Eng.* 2003. Vol. A352. P. 202–211. DOI: 10.1016/S0921-5093(02)00888-2.
  22. Espallargas N., Berget J., Guilemany J.M., Benedetti A.V., Suegama P.H. Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>—NiCr and WC—Ni thermal spray coatings as alternatives to hard chromium for erosion—corrosion resistance. *Surf. Coat. Technol.* 2008. Vol. 202. P. 1405–1417. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2007.06.048.
  23. Ding X., Cheng X.-D., Yuan C.-Q., Shi J., Ding Z.-X. Structure of micro-nano WC—10Co4Cr coating and cavitation erosion resistance in NaCl solution. *Chin. J. Mech. Eng.* 2017. Vol. 30. P. 1239–1247. DOI: 10.1007/s10033-017-0162-9.
  24. Шумяков В.И., Коробов Ю.С., Алван Х.Л., Лежнин Н.В., Макаров А.В., Девятаров М.С. Установка для испытаний на кавитационную эрозию: Пат. 2710480 (РФ). Заяв. No. 2018130210 (20.08.2018). Опубл. 26.12.2019. Бюл. No. 36.  
Shumyakov V.I., Korobov Yu.S., Alwan H.L., Lezhnin N.V., Makarov A.V., Deviatarov M.S. Installation for cavitation erosion testing: Pat. No. 2710480 (Russia). Appl. No. 2018130210 (20.08.2018). Publ. 26.12.2019. Bull. No. 36 (In Russ.).
  25. ASTM, Standard Test Method for Cavitation Erosion Using Vibratory Apparatus. G 32 — 10. 2011. P. 1–19.
  26. Zhang S., Gao G., Zhu H., Cai L., Jiang X., Lu S., Duan F., Dong W., Chai Y., Du M. In situ interfacial engineering of nickel tungsten carbide Janus structures for highly efficient overall water splitting. *Sci. Bulletin.* 2020. Vol. 65. P. 640–650. DOI: 10.1016/j.scib.2020.02.003.
  27. Sugiyama K., Nakahama S., Hattori S., Nakano K. Slurry wear and cavitation erosion of thermal-sprayed cermets. *Wear.* 2005. Vol. 258. P. 768–775. DOI: 10.1016/j.wear.2004.09.006.

УДК 621.793.18 : 620.17: 620.193

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-3-71-80

## Влияние концентрации азота в газовой смеси на структуру и свойства покрытий Zr–B–(N), полученных методом высокоомощного импульсного магнетронного распыления

© 2021 г. А.Д. Сытченко, С.Б. Кабилдина, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев

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

Статья поступила в редакцию 19.04.21 г., доработана 01.07.21 г., подписана в печать 05.07.21 г.

**Аннотация:** Методом высокоомощного импульсного магнетронного распыления (HIPIMS) были получены покрытия системы Zr–B–N в газовых средах Ar, Ar + 15%N<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> с использованием СВС-мишени ZrB<sub>2</sub>. Распыление проводилось при следующих параметрах: средняя мощность – 1 кВт, пиковая мощность – 70 кВт, пиковый ток – 130 А, частота – 100 Гц, длительность импульса – 200 мкс. Рабочее давление в вакуумной камере составляло 0,1–0,2 Па, расстояние между подложкой и мишенью – 80 мм, время осаждения покрытий – 40 мин. В качестве подложек использовались стекло, кремний и быстрорежущая сталь. В целях сравнения эффективности процесса HIPIMS покрытия наносились также методом магнетронного распыления на постоянном токе (DCMS) при средней мощности 1 кВт. Состав и структура покрытий исследовались методами сканирующей электронной микроскопии, оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда, спектроскопии комбинационного рассеяния света, инфракрасной спектроскопии и рентгенофазового анализа. Изучены механические, трибологические и оптические свойства покрытий Zr–B–N, а также стойкость к ударно-динамическим воздействиям. Все полученные покрытия характеризовались плотной структурой и отсутствием столбчатых зерен. С помощью спектроскопических структурных исследований покрытий было выявлено, что при осаждении в реакционной среде образуется фаза BN, которая оказывает существенное влияние на микроструктуру и характеристики покрытий. Показано, что увеличение концентрации азота в газовой смеси при осаждении покрытий Zr–B–N приводит к повышению оптического коэффициента пропускания покрытий до 97 %, стойкости к циклическим ударно-динамическим нагрузкам на 40 % и снижению начального коэффициента трения на 60 %. Выявлено, что максимальными твердостью (19 ГПа) и модулем упругости (221 ГПа) обладает нереакционное покрытие.

**Ключевые слова:** высокоомощное импульсное магнетронное распыление (HIPIMS), покрытия, Zr–B–N, оптические свойства, механические и трибологические характеристики.

**Сытченко А.Д.** – мл. науч. сотрудник Научно-учебного центра СВС МИСиС–ИСМАН (НУЦ СВС) (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: alina-sytchenko@yandex.ru.

**Кабилдина С.Б.** – магистрант кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) НИТУ «МИСиС». E-mail: kabildinas@mail.ru.

**Кирюханцев-Корнеев Ф.В.** – канд. техн. наук, доцент кафедры ПМиФП, зав. лабораторией «In situ диагностика структурных превращений НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru.

**Для цитирования:** Сытченко А.Д., Кабилдина С.Б., Кирюханцев-Корнеев Ф.В. Влияние концентрации азота в газовой смеси на структуру и свойства покрытий Zr–B–(N), полученных методом высокоомощного импульсного магнетронного распыления. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2021. Т. 15. № 3. С. 71–80. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-3-71-80.

## Effect of nitrogen concentration in a gas mixture on the structure and properties of Zr–B–(N) coatings obtained by the HIPIMS method

A.D. Sytchenko, S.B. Kabildina, Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev

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

Received 19.04.2021, revised 01.07.2021, accepted for publication 05.07.2021

**Abstract:** In this work, Zr–B–N coatings were obtained by the method of high-power impulse magnetron sputtering (HIPIMS) in Ar, Ar + 15%N<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub> gaseous media using a ZrB<sub>2</sub> SHS target. Sputtering was carried out at the following parameters: medium power of 1 kW, peak power of 70 kW, peak current of 130 A, frequency of 100 Hz, pulse duration of 200 μs. The working pressure in the

vacuum chamber was 0.1–0.2 Pa, the distance between the substrate and the target was 80 mm, and the coating deposition time was 40 minutes. Glass, silicon, and high-speed steel were used as substrates. For comparison with the HIPIMS method, the coatings were also applied by direct current magnetron sputtering (DCMS) at an average power of 1 kW. The composition and structure of the coatings were studied by scanning electron microscopy (SEM), glow discharge optical emission spectroscopy (GDOES), Raman spectroscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and X-ray diffraction (XRD) analysis. The mechanical, tribological and optical properties of Zr–B–N coatings, as well as resistance to impact dynamic loading, were studied. All coatings were characterized by a dense structure and the absence of columnar grains. With the help of spectroscopic structural studies of coatings, it was revealed that during deposition in a reaction medium, the BN phase is formed, which has a significant effect on the microstructure and characteristics of the coatings. An increase in the nitrogen concentration in the gas mixture during the deposition of Zr–B–N coatings led to an increase in the optical transmittance of the coatings up to 97 %, resistance to cyclic impact dynamic loads by 40 %, and a decrease starting value of friction coefficient by 60 %. The non-reactive coating had a maximum hardness of 19 GPa and an elastic modulus of 221 GPa.

**Keywords:** HIPIMS, coatings, Zr–B–N, optical properties, mechanical and tribological characteristics.

**Sytchenko A.D.** – Junior research scientist, Scientific-Educational Center of SHS, MISIS–ISMAN, National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119991, Russia, Leninskii pr., 4). E-mail: alina-sytchenko@yandex.ru.

**Kabildina S.B.** – Master student, Department of powder metallurgy and functional coatings (PM&FC), NUST «MISIS». E-mail: kabildinas@mail.ru.

**Kiryukhantsev-Korneev Ph.V.** – Cand. Sci. (Eng.), Associate prof., Department of PM&FC; Head of the laboratory «In situ diagnostics of structural transformations» of Scientific-Educational Center SHS, MISIS–ISMAN. E-mail: kiruhantsev-korneev@yandex.ru.

**For citation:** Sytchenko A.D., Kabildina S.B., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. Effect of nitrogen concentration in a gas mixture on the structure and properties of Zr–B–(N) coatings obtained by the HIPIMS method. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2021. Vol. 15. No. 3. P. 71–80 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-3-71-80.

## Введение

Керамические материалы на основе диборида циркония применяются при производстве металлообрабатывающего инструмента, компонентов микроэлектроники, в аэрокосмической промышленности и в других сферах экономики благодаря повышенной температуре плавления 3027 °C [1, 2], низкому электрическому сопротивлению 4,6 мкОм·см [3], высоким показателям термической стабильности [4] и стойкости к окислению до 1200 °C [5], твердости на уровне 35–45 ГПа, модуля Юнга в диапазоне 350–400 ГПа и упругого восстановления 70 % [6]. Покрытия на основе ZrB<sub>2</sub> демонстрируют высокий коэффициент поглощения 0,92 и низкий коэффициент излучения 0,11 [7] и могут применяться в качестве оптических спектрально-селективных покрытий [8, 9].

Управлять механическими, трибологическими и оптическими свойствами покрытий ZrB<sub>2</sub> можно за счет контролируемого введения в их состав атомов азота при осаждении в реакционной среде или непосредственно в материал мишени [10, 11]. Известно, что добавки азота увеличивают оптические свойства покрытий ZrB<sub>2</sub>: коэффициент пропускания может достигать 99–100 % за счет образования фазы BN [12]. С введением азота в ZrB<sub>2</sub> вследствие аморфизации покрытия приобретают интерференционные цвета, что позволяет их использовать для декоративных целей [13].

Барьерный слой Zr–B–N эффективно блокирует взаимную диффузию атомов меди и кремния при температурах до 650 °C, что потенциально может быть использовано в устройствах микроэлектроники [14]. Покрытия Zr–B–N применяются при резании металлов, поскольку демонстрируют высокую износостойкость и отсутствие сколов или термических трещин в процессе эксплуатации [15]. С увеличением содержания азота твердость покрытий Zr–B–N незначительно уменьшается, однако улучшается их коррозионная стойкость [13, 16].

Отметим, что при разработке описанных покрытий необходимо исследование их трибологических свойств в режимах трения–скольжения и ударно-динамического нагружения, что моделирует взаимодействие поверхности инструмента с обрабатываемой деталью и ударное воздействие абразивных частиц на оптические устройства (солнечные батареи, иллюминаторы и др.).

Наиболее распространенным способом получения покрытий Zr–B–N является магнетронное распыление на постоянном токе (DCMS) [10, 14], которое обладает такими преимуществами, как:

- низкая плотность дефектов покрытий [17];
- универсальность метода — можно осаждать покрытия практически на любые материалы [18, 19].

Одним из главных недостатков DCMS можно считать относительно небольшую адгезионную прочность получаемых покрытий, что связано с низкой степенью ионизации потока, обычно не превышающей 1 % [20].

Использование метода высокоомощного импульсного магнетронного распыления (HIPIMS) позволяет улучшить адгезионную прочность покрытий за счет повышения плотности плазмы, приводящей к ионизации атомов, выбитых из мишени, и росту степени ионизации потока [20]. Технология HIPIMS также за счет повышения плотности покрытий способствует росту механических и трибологических характеристик, жаро- и коррозионной стойкости [21–23].

Целью работы являлось получение покрытий системы Zr—B—N методом HIPIMS при варьировании содержания N<sub>2</sub> в газовой среде, исследование их структуры, оптических, механических и трибологических характеристик, а также стойкости к ударно-динамическим воздействиям. Кроме того, определены положительные эффекты при переходе от режима DCMS к HIPIMS.

## Материалы и методы исследований

Нанесение покрытий методом HIPIMS осуществляли на модернизированной установке магнетронного напыления на базе вакуумной системы УВН-2М (Россия), в вакуумной камере которой установлены магнетроны и ионный источник щелевого типа. Для распыления применяли мишень ZrB<sub>2</sub>, полученную методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Процесс проводили в Ar (99,9995 %), N<sub>2</sub> (99,999 %) и газовой смеси Ar + 15%N<sub>2</sub> при следующих параметрах:

- средняя мощность 1 кВт;
- пиковая мощность 70 кВт;
- пиковая сила тока 130 А;
- частота 100 Гц;
- длительность импульса 200 мкс;
- рабочее давление в вакуумной камере 0,1–0,2 Па;
- расстояние между подложкой и мишенью 80 мм;
- время осаждения покрытий 40 мин.

Для сравнения эффективности технологий также были нанесены покрытия методом DCMS при следующих параметрах:

- сила тока 2 А;
- напряжение 500 В;
- мощность 1 кВт;
- время осаждения 40 мин.

В качестве подложек использовали кремний типа КЭФ-4.5 (100) (исследование структуры и определение механических свойств), стекло (оценка оптических характеристик) и быстрорежущую сталь P18 (трибологические испытания). Подложки перед нанесением покрытия подвергали очистке в изопропиловом спирте на установке УЗДН-2Т с рабочей частотой 22 кГц в течение 3 мин. Перед нанесением покрытий методами HIPIMS и DCMS в течение 10 мин проводили травление подложек ионами аргона с помощью ионного источника при ускоряющем напряжении 2 кВ и токе 70 мА.

Структурные исследования покрытий осуществляли с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на комплексе S-3400N с приставкой NORAN 7 для энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) производства «Hitachi» (Япония). Оптический микроанализ (ОМ) поверхности покрытий проводили на микроскопе AXIOVERT 25CA («Carl Zeiss», Германия). Элементный состав изучали методом оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР) на приборе Profiler 2 («Horiba Jobin Yvon», Франция). Рентгенофазовый анализ (РФА) покрытий выполняли с использованием CuK<sub>α</sub>-излучения на дифрактометре Phaser D2 («Bruker», Германия). Спектры комбинационного рассеяния света были получены на приборе NTEGRA (NT-MDT, Россия) с красным лазером (длина волны 633 нм).

Инфракрасные спектроскопические исследования осуществляли в режиме отражения под углом 120° в диапазоне  $\nu = 400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  на вакуумном ИК-спектрометре Vertex 70 («Bruker»). Коэффициент пропускания определяли на спектрофотометре КФК-3 (Россия) при сравнении исследуемого покрытия с непокрытой подложкой в диапазоне длин волн 350–950 нм.

Для оценки твердости ( $H$ ), модуля упругости ( $E$ ), упругого восстановления ( $W$ ), индекса пластичности ( $H/E$ ) и сопротивления пластической деформации разрушения ( $H^3/E^2$ ) покрытий использовали нанотвердомер Nano-Hardness Tester («CSM Instruments», Швейцария), нагрузка на индентор составляла 4 мН. Трибологические испытания проводили на автоматизированной машине трения Tribometer («CSM Instruments») при скорости 10 см/с и следующих условиях:

- контртело SUS316 (нержавеющая сталь) и нагрузка 2Н;
- контртело 100Cr6 (подшипниковая сталь) и нагрузка 5Н.

Испытания на стойкость к циклическому ударно-динамическому нагружению осуществляли с помощью прибора Impact Tester («СемеСон», Германия) при нагрузках 100 и 300 Н с постоянной частотой 50 Гц. Количество ударов составило  $10^5$ . Геометрические размеры дорожек износа и кратеров после трибологических и динамических испытаний оценивали методом оптической профилометрии с использованием прибора WYKO-NT1100 фирмы «Veeco» (США).

## Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлен усредненный по толщине покрытий элементный состав. Содержания основных элементов для обр. 1 составляли, ат. %: 28,9 Zr и 71,1 В. С увеличением парциального давления азота концентрации Zr и В снижались на 56 и 46 %

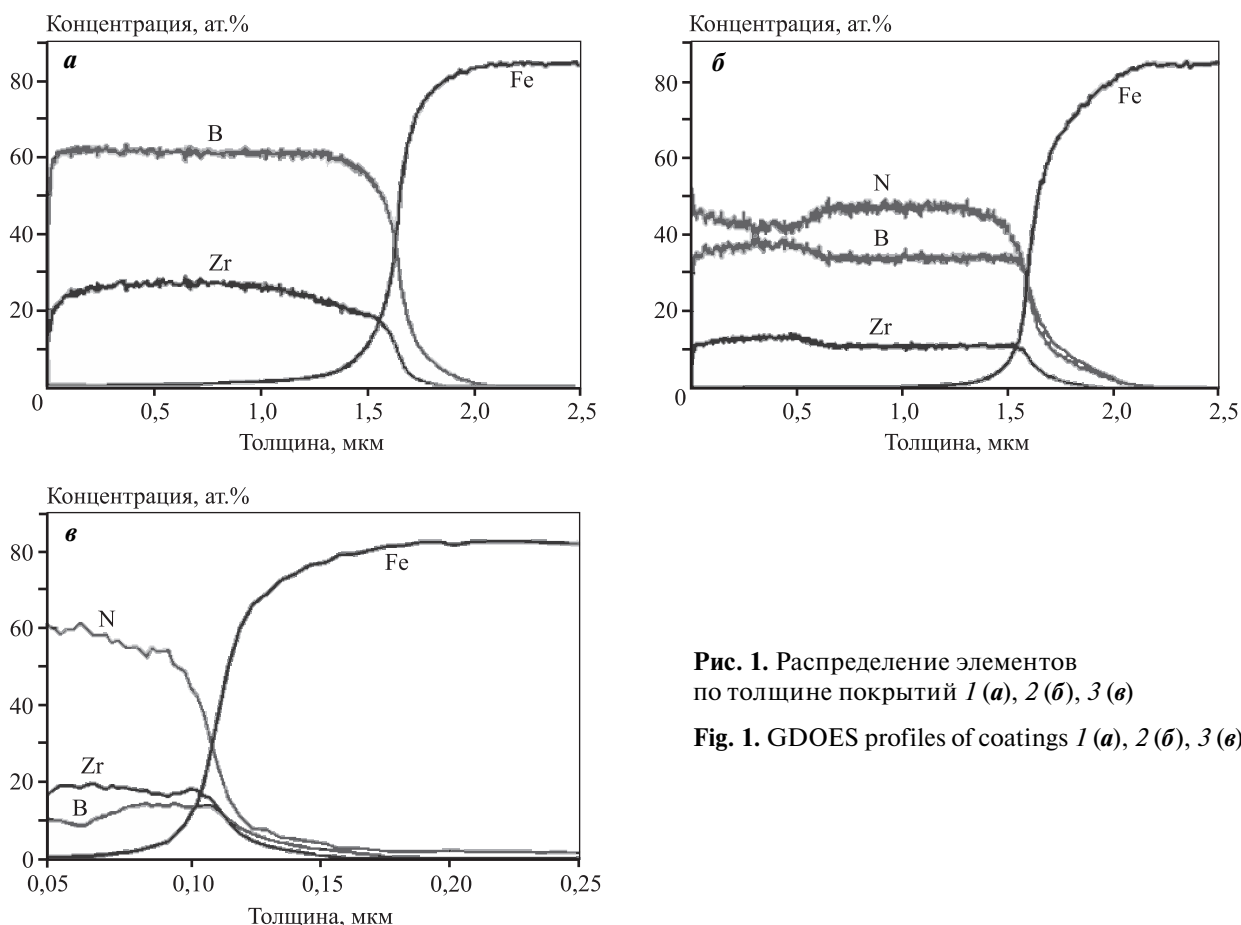
в случае обр. 2 и на 37 и 82 % для обр. 3. Содержание азота составило 49,5 и 68,8 ат. % для покрытий 2 и 3 соответственно.

Профили распределения элементов по толщине покрытий 1–3, осажденных на подложки P18, показаны на рис. 1.

Видно, что все элементы равномерно распределены по толщине покрытий. Толщины и скорости роста покрытий, определенные по данным ОЭСТР, сведены в табл. 1. Наблюдаемое снижение этих показателей с увеличением содержания азота в газовой среде может быть связано с низкой ионизацией азота в сравнении с аргоном, а также с отравлением мишени атомами азота [10, 17].

Согласно результатам СЭМ (рис. 2) все HIPIMS-покрытия обладали плотной структурой без выраженных столбчатых элементов.

Толщина, определенная по СЭМ-микрофотографиям покрытий 1–3, полученных на подложках Si, составила 0,8 мкм, 1,4 мкм и 0,5 мкм соответственно. Отличие в их значениях, по данным СЭМ и ОЭСТР, можно объяснить более высокой



**Рис. 1.** Распределение элементов по толщине покрытий 1 (а), 2 (б), 3 (в)

**Fig. 1.** GDOES profiles of coatings 1 (a), 2 (b), 3 (v)

Таблица 1. Элементный состав образцов покрытий

Table 1. Elemental composition of coating samples

| № обр. | Среда                  | Состав, ат. % |      |      | Толщина, мкм | Скорость роста, мкм/мин |
|--------|------------------------|---------------|------|------|--------------|-------------------------|
|        |                        | Zr            | B    | N    |              |                         |
| 1      | Ar                     | 28,9          | 71,1 | —    | 1,6          | 0,04                    |
| 2      | Ar + 15%N <sub>2</sub> | 12,5          | 38,0 | 49,5 | 1,5          | 0,0375                  |
| 3      | N <sub>2</sub>         | 18,2          | 13,0 | 68,8 | 0,1          | 0,0025                  |

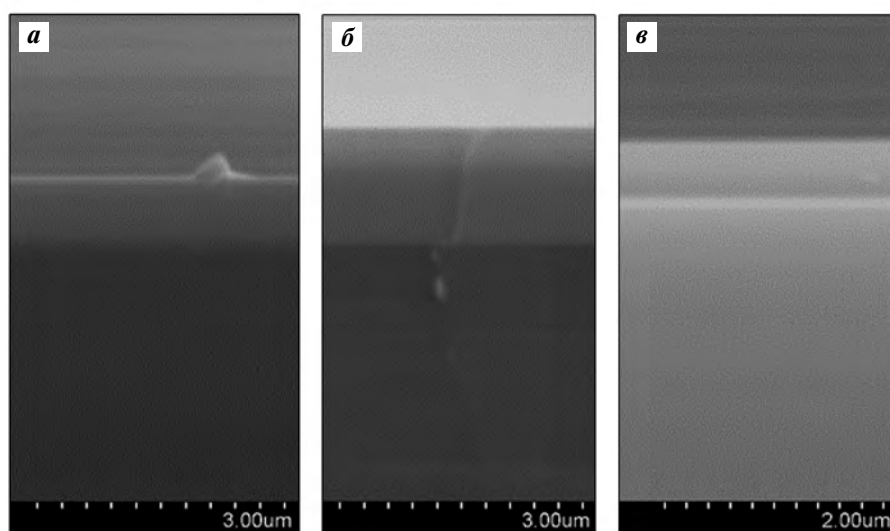


Рис. 2. Данные СЭМ для покрытий, осажденных в Ar (а), Ar + 15%N<sub>2</sub> (б) и N<sub>2</sub> (в)

Fig. 2. Cross-section SEM images of coatings 1 (a), 2 (b) and 3 (c) deposited in Ar (a), Ar + 15%N<sub>2</sub> (b) and N<sub>2</sub> (c)

шероховатостью подложки P18, высокими напряжениями, отслоением и повторным осаждением покрытия в случае Si-подложки. Отметим, что обычно покрытия ZrB<sub>2</sub>, полученные методом DCMS, обладают столбчатой структурой, которая негативно влияет на их свойства [10, 24]. В нашем случае колонный рост не наблюдался.

Анализ, проведенный с помощью оптической микроскопии, показал, что покрытия Zr—B—N, ранее осажденные в режиме DCMS на подложки из кремния [25], имели участки отслоения, что свидетельствует о низкой адгезионной прочности покрытий (рис. 3, а). Для образцов, полученных методом HIPIMS, наблюдались высокая сплошность и низкая дефектность поверхности (рис. 3, б).

На дифрактограммах всех покрытий (рис. 4) присутствовали пики от компонентов подложки (Fe и WC). Образец, полученный в среде Ar, содер-

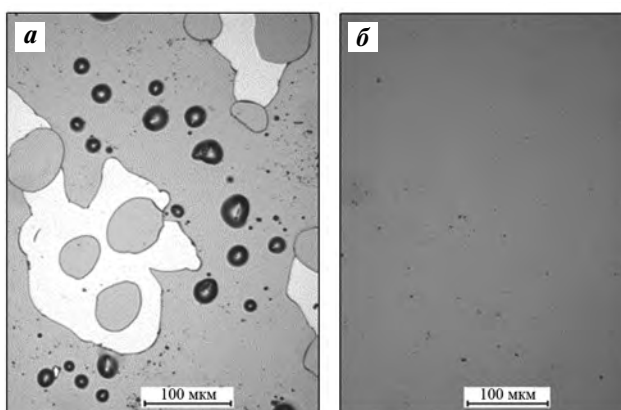


Рис. 3. Результаты ОМ для покрытия, полученного в среде Ar + 15%N<sub>2</sub> в режимах DCMS (а) и HIPIMS (б)

Fig. 3. Microstructure of coating obtained in the Ar + 15%N<sub>2</sub> environment by DCMS (a) and HIPIMS (b)

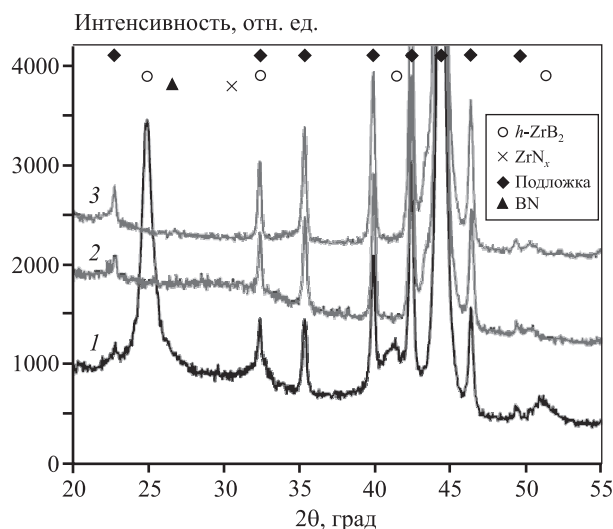


Рис. 4. Дифрактограммы покрытий, осажденных в Ar (1), Ar + 15%N<sub>2</sub> (2) и N<sub>2</sub> (3)

Fig. 4. XRD patterns of coatings deposited in Ar (1), Ar + 15% N<sub>2</sub> (2) and N<sub>2</sub> (3)

жал гексагональную фазу ZrB<sub>2</sub> (ICDD 034—0423). Размер зерна, рассчитанный по формуле Дебая—Шеррера по самой интенсивной линии (001), составил около 9 нм. В азотсодержащих покрытиях пиков ZrB<sub>2</sub> не обнаружено, наблюдался лишь уширенный пик в диапазоне  $2\theta = 25\div35^\circ$ , который можно объяснить присутствием аморфной фазы. Отметим, что данная фаза может характеризоваться наличием связей B—N и Zr—N, поскольку в этом диапазоне углов  $2\theta$  находятся линии максимальной интенсивности фаз BN (ICDD 085—1068) и ZrN (ICDD 035—0753). На рентгенограмме образца 3 пиков от материала покрытия не выявлено, вероятно из-за его малой толщины, составляющей ~100 нм. Таким образом, введение азота в состав покрытий привело к их аморфизации и уменьшению размера зерна. Аналогичный эффект наблюдался в работах [24, 26, 27].

На рис. 5 показаны результаты исследований методом спектроскопии комбинационного рассеяния света. Для покрытий, полученных в средах Ar и N<sub>2</sub>, пики ZrB<sub>2</sub> были расположены в положениях  $\nu \sim 200$  и  $500\text{—}600\text{ см}^{-1}$  [28]. Для образца 2 были обнаружены пики при  $\nu = 169, 230$  и  $510\text{ см}^{-1}$ , которые можно отнести как к фазе ZrB<sub>2</sub>, так и к ZrN [29]. Уширенный пик, расположенный в интервале  $\nu = 1300\div1500\text{ см}^{-1}$ , доказывает наличие фазы нитрида бора, поскольку она обычно характеризуется пиками при  $\nu = 1200, 1365$  и  $1381\text{ см}^{-1}$  [30—32]. В диапазоне  $\nu = 800\div879\text{ см}^{-1}$  наблюдались пики,

связанные, по-видимому, с образованием фазы B<sub>3</sub>OH<sub>3</sub> [33, 34] в результате взаимодействия борсодержащих фаз покрытия с кислородом воздуха и парами воды на поверхности образца. Для покрытия 3 были обнаружены лишь пики от подложки Si при  $\nu = 300, 520, 810$  и  $970\text{ см}^{-1}$  [35—37], что объясняется его малой толщиной ~0,1 мкм.

На рис. 6 представлены результаты ИК-спектроскопии исследуемых покрытий. Для образца 2 наблюдались два пика при  $\nu \sim 800$  и  $\sim 1500\text{ см}^{-1}$ , что указывает на образование связей B—N [38]. Поскольку спектроскопическими методами выявлено наличие этих связей, а на дифрактограм-

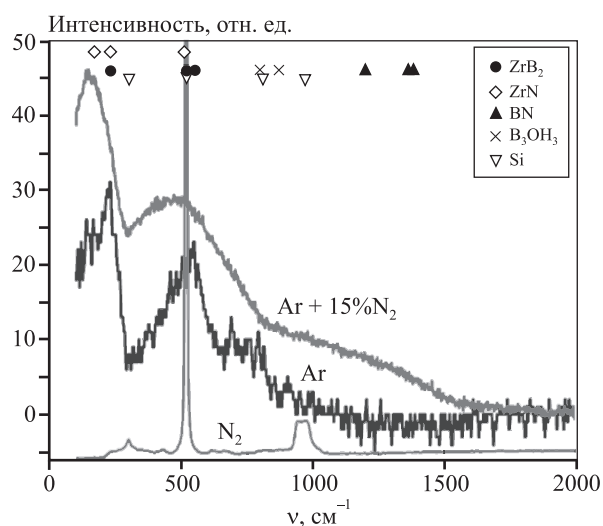


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния света покрытий

Fig. 5. Raman spectra of coatings

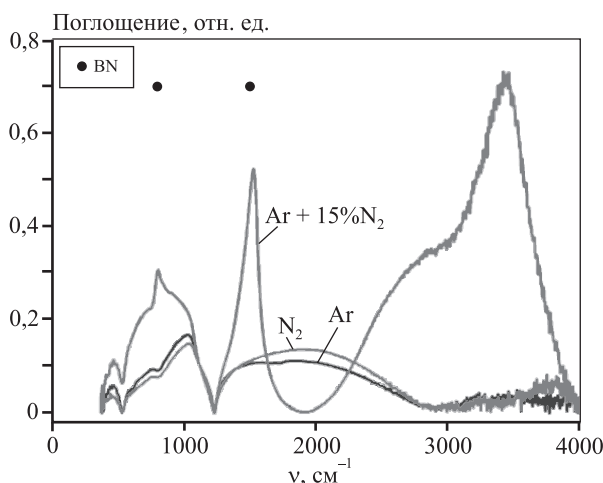


Рис. 6. Результаты ИК-спектроскопии покрытий

Fig. 6. Results of FTIR spectroscopy of coatings

мах пиков от кристаллического BN обнаружено не было, можно сделать вывод об аморфной природе фазы BN.

Исследование оптических характеристик показало, что для образцов 1 и 2, полученных в средах Ar и Ar + 15%N<sub>2</sub>, при длине волны  $\lambda = 350$  нм значения оптического коэффициента пропускания составляли 20 %, а с увеличением  $\lambda$  они снижались до значений, близких к нулю. Покрытие 3 показало стабильный коэффициент пропускания в диапазоне длин волн 350–950 нм: его среднее значение составило 97 %. Установлено, что повышение концентрации азота при осаждении покрытий системы Zr–B–N приводит к росту их оптического коэффициента пропускания, что объясняется снижением толщины покрытия и увеличением содержания фазы BN, которая обладает неметаллическим характером связей [12, 39].

Результаты наноиндентирования и трибологических испытаний покрытий сведены в табл. 2.

Значения  $H/E$  и  $H^3/E^2$  определяли для прогнозирования поведения покрытий в условиях трения—скольжения и ударно-динамического нагружения. Отметим, что образец 1 показал максимальные твердость (19 ГПа) и модуль упругости (221 ГПа). Твердость с введением азота снижалась на 47 %, модуль упругости на 37 %, а параметры  $H/E$  и  $H^3/E^2$  на 15 и 64 % соответственно. При этом упругое восстановление повысилось на 80 %. Аналогичное снижение механических характеристик наблюдалось в работах [10, 13, 16], что было связано с образованием мягкой аморфной фазы BN в азотсодержащих покрытиях.

Сравнение свойств покрытий, осажденных в Ar по режимам DCMS и HIPIMS, показало, что в первом случае твердость образцов составила 22 ГПа, а модуль упругости — 342 ГПа, что выше на 16 и 55 % значений, полученных для образца 1 (HIPIMS) [25]. При использовании DCMS и среды Ar + 15%N<sub>2</sub>

имеем  $H = 23$  ГПа и  $E = 266$  ГПа, что выше данных для HIPIMS-покрытий на 77 и 81 % соответственно. Такое отличие можно связать с уменьшением скорости роста покрытий в режиме HIPIMS, которое приводит к снижению внутренних напряжений и повышению уровня примесей кислорода и азота, что, в свою очередь, негативно сказывается на механических характеристиках.

В табл. 2 представлены значения начального коэффициента трения ( $\mu_0$ ) для покрытий с использованием контртел SUS316 и 100Cr6 при нагрузках 2 и 5 Н соответственно. В случае контртела SUS316 и нагрузки 2 Н начальный коэффициент трения подложки составил 0,258. Для покрытия 1  $\mu_0 = 0,207$ . При использовании среды N<sub>2</sub> наблюдалось снижение  $\mu_0$  на ~60 %. В случае контртела 100Cr6 и нагрузки 5 Н исходные коэффициенты трения покрытий 1 и 3 составили 0,165, что близко к  $\mu_0 = 0,166$  для подложки. Покрытие 2, осажденное в Ar + 15%N<sub>2</sub>, характеризовалось минимальным значением  $\mu_0 = 0,145$ . Из этого следует, что самым низким коэффициентом трения в контакте с контртелами SUS316 и 100Cr6 обладали азотсодержащие покрытия. Это может быть связано с тем, что фаза BN, входящая в состав покрытий, может выступать в роли твердой смазки [40].

Результаты ударно-динамических испытаний показали, что при низкой нагрузке 100 Н следов износа на поверхности покрытий не обнаруживается. Разрушение поверхности фиксируется только для непокрытой подложки (объем кратера составил  $V = 2,16 \cdot 10^3$  мкм<sup>3</sup>). Данные исследования кратеров износа после испытаний при нагрузке 300 Н показаны на рис. 7.

Для нереакционного покрытия наблюдалось хрупкое разрушение внутри кратера, тогда как для азотсодержащих покрытий было характерно скапливание продуктов износа по границам зоны трибоконтакта. В табл. 3 представлены результаты вы-

Таблица 2. Механические и трибологические характеристики образцов покрытий

Table 2. Mechanical and tribological properties of coating samples

| № обр. | Среда                  | Механические свойства |           |         |       |                 | Трибологические свойства |        |
|--------|------------------------|-----------------------|-----------|---------|-------|-----------------|--------------------------|--------|
|        |                        | $H$ , ГПа             | $E$ , ГПа | $W$ , % | $H/E$ | $H^3/E^2$ , ГПа | $\mu_0$                  |        |
|        |                        |                       |           |         |       |                 | SUS316                   | 100Cr6 |
| 1      | Ar                     | 19                    | 221       | 41      | 0,085 | 0,14            | 0,207                    | 0,165  |
| 2      | Ar + 15%N <sub>2</sub> | 13                    | 147       | 64      | 0,088 | 0,10            | 0,212                    | 0,145  |
| 3      | N <sub>2</sub>         | 10                    | 139       | 74      | 0,072 | 0,05            | 0,085                    | 0,165  |

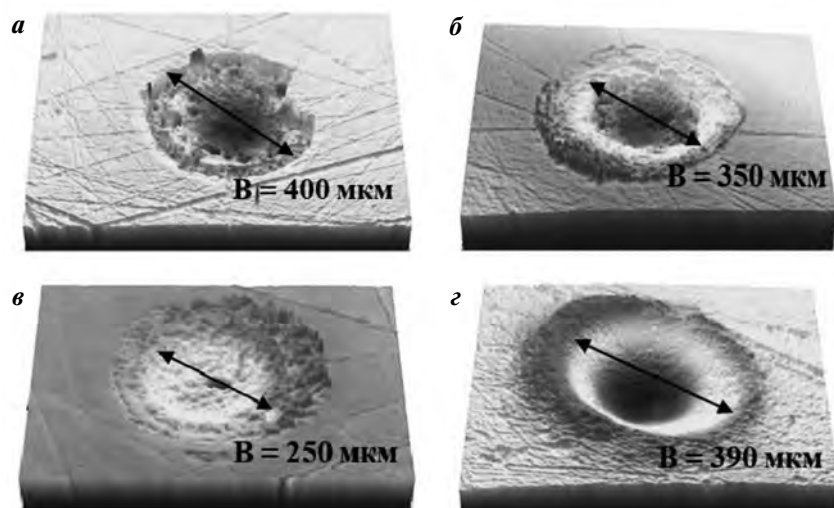


Рис. 7. Изображения кратеров износа, полученные методом оптической профилометрии, для образцов 1 (а), 2 (б), 3 (в) и подложки (г)

Fig. 7. 3D profiles of craters for coatings 1 (a), 2 (б), 3 (в) and substrate (г)

Таблица 3. Результаты ударно-динамических испытаний образцов покрытий

Table 3. Results obtained in the dynamic impact tests of coating samples

| № обр. | Среда                  | $D$ , мкм | $B$ , мкм | $V \cdot 10^{-3}$ , мкм <sup>3</sup> |
|--------|------------------------|-----------|-----------|--------------------------------------|
| 1      | Ar                     | 2,63      | 400       | 54,1                                 |
| 2      | Ar + 15%N <sub>2</sub> | 2,50      | 350       | 49,0                                 |
| 3      | N <sub>2</sub>         | 1,85      | 250       | 26,9                                 |

числения ширины ( $B$ ), глубины ( $D$ ) и объемов кратеров ( $V$ ) после ударно-динамических испытаний при нагрузке 300 Н.

Можно сделать вывод, что введение азота способствует росту стойкости к ударно-динамическим воздействиям на 50 %. Аналогичные результаты от добавки азота были получены в статье [41] для покрытий Ti—B—N. Положительные эффекты от введения азота могут быть объяснены повышением трещиностойкости и вязкости покрытий [42]. Отметим, что объем кратера подложки ( $V = 141,7 \cdot 10^3$  мкм<sup>3</sup>) в 2,6, 2,9 и 5,3 раза выше значений, полученных для покрытий 1, 2 и 3 соответственно.

## Заключение

Покрытия системы Zr—B—N, полученные методом HIPIMS, обладали плотной структурой без выраженных столбчатых элементов. Введение азо-

та в состав покрытий привело к снижению размера зерна фазы  $h$ -ZrB<sub>2</sub> и аморфизации покрытий.

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и инфракрасной спектроскопии установлено, что при осаждении в азотсодержащей среде образуется фаза BN, которая несколько снижает механические характеристики, но положительно влияет на трибологические и оптические свойства покрытий. Для нереакционных покрытий твердость составила 19 ГПа, а модуль упругости — 221 ГПа. С введением азота эти характеристики снижаются на 47 и 37 % соответственно.

Повышение концентрации азота привело к росту оптического коэффициента пропускания покрытий до 97 % в диапазоне длин волн 350—950 нм.

При осаждении покрытий в среде N<sub>2</sub> наблюдалось снижение начального коэффициента трения на ~60 % при использовании контртела из стали SUS316. Ударно-динамические испытания показали рост износостойкости на 50 % при введении азота в состав покрытий. Покрытия, полученные методом HIPIMS, обладали лучшей адгезионной прочностью по сравнению с образцами после DCMS.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-08-00187).

Авторы признательны инженеру НИЛ «Неорганические наноматериалы» НИТУ «МИСиС» И.Н. Волкову за помощь в проведении спектроскопических исследований.

**Acknowledgments:** The research was funded by the Russian Foundation for Basic Research (Project № 19-08-00187).

The authors thank I.N. Volkov, Engineer of the «Inorganic Nanomaterials» research laboratory at the National University of Science and Technology «MISIS», for assistance in spectroscopic studies.

## Литература/References

1. Rau J.V., Ferro D., Falcone M.B., Generosi A., Rossi Albertini V., Latini A., Teghil R., Barinov S.M. Hardness of zirconium diboride films deposited on titanium substrates. *Mater. Chem. Phys.* 2008. Vol. 112. P. 504–509.
2. Magnuson M., Tengdelius L., Greczynski G., Hultman L., Högberg H. Chemical bonding in epitaxial ZrB<sub>2</sub> studied by X-ray spectroscopy. *Thin Solid Films*. 2018. Vol. 649. P. 89–96.
3. Reich S., Suhr H., Hankó K., Szepes L. Deposition of thin films of zirconium and Hafnium Boride by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Adv. Mater.* 1992. Vol. 4. P. 650–653.
4. Zhang M., Ma X., Yin J., Zhang Y., Zhang L., Zhou Y., Feng X., Li W., Wang X., Chen H., Zhang L., Yin L., Deng L. Experimental and theoretical modeling study on the infrared properties of ZrB<sub>2</sub> thin film. *Thin Solid Films*. 2020. Vol. 709. Art. 138140.
5. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Lemesheva M.V., Shvyndina N.V., Levashov E.A., Potanin A.Yu. Structure, mechanical properties, and oxidation resistance of ZrB<sub>2</sub>, ZrSiB, and ZrSiB/SiBC coatings. *Protect. Met. Phys. Chem. Surf.* 2018. Vol. 54. No. 6. P. 1147–1156.
6. Tengdelius L., Broitman E., Lu J., Eriksson F., Birch J., Nyberg T., Hultman L., Högberg H. Hard and elastic epitaxial ZrB<sub>2</sub> thin films on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) substrates deposited by magnetron sputtering from a ZrB<sub>2</sub> compound target. *Acta Mater.* 2016. Vol. 111. P. 166–172.
7. Gao X.-H., Qiu X.-L., Li X.-T., Theiss W., Chen B.-H., Guo H.-X., Zhou T.-H., Liu G. Structure, thermal stability and optical simulation of ZrB<sub>2</sub> based spectrally selective solar absorber coatings. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2019. Vol. 193. P. 178–183.
8. Sun Y., Xiao X., Chai G., Xu G., Xiong B., Zhang, S. Microstructure, optical properties and thermal stability of ZrB<sub>2</sub> and Zr—B—N thin films as high-temperature solar selective absorbers. *Mater. Express*. 2014. Vol. 4(3). P. 205–212.
9. Qiu X.-L., Gao X.-H., He C.-Y., Liu G. Optical design, thermal shock resistance and failure mechanism of a novel multilayer spectrally selective absorber coating based on HfB<sub>2</sub> and ZrB<sub>2</sub>. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2020. Vol. 211. Art. 110533.
10. Dong Y., Wang T.-G., Yan B., Qi H.-J., Guo Y.-Y., Xu S.-S. Study on the microstructure and mechanical properties of Zr—B—(N) tool coatings prepared by hybrid coating system. *Proc. Manufact.* 2018. Vol. 26. P. 806–817.
11. Ramana J.V., Kumar S., David C., Ray A.K., Raju V.S. Characterisation of zirconium nitride coatings prepared by DC magnetron sputtering. *Mater. Lett.* 2000. Vol. 43. P. 73–76.
12. Kiryukhantsev-Korneev Ph., Levashov E. Transparency effect in Zr—B—N coatings obtained by magnetron sputtering of ZrB<sub>2</sub> target. *Tech. Phys. Lett.* 2020. Vol. 46. P. 179–181.
13. Übleis A., Mitterer C., Ebner R. Optical properties and corrosion behaviour of sputtered Zr—B and Zr—B—N coatings. *Surf. Coat. Technol.* 1993. Vol. 60. P. 571–576.
14. Meng Y., Song Z.X., Li Y.H., Qian D., Hu W., Xu K.W. Thermal stability of ultra thin Zr—B—N films as diffusion barrier between Cu and Si. *Appl. Surf. Sci.* 2020. Vol. 527. Art. 146810.
15. Holzschuh H. Deposition of Ti—B—N (single and multi-layer) and Zr—B—N coatings by chemical vapor deposition techniques on cutting tools. *Thin Solid Films*. 2004. Vol. 469-470. P. 92–98.
16. Dong Y., Wang T., Guo Y., Li J., Wan W. Effect of N<sub>2</sub>-flow rate and annealing temperature on properties Zr—B—N nano-composite coatings. *J. Vacuum Sci. Technol.* 2018. Vol. 38(3). P. 214–220.
17. Deng Y., Chen W., Li B., Wang C., Kuang T., Li Y. Physical vapor deposition technology for coated cutting tools: A review. *Ceram. Inter.* 2020. Vol. 46. P. 18373–18390.
18. Kim H.T., Jung S.K., Lee S.-Y. Properties of ITO films deposited on paper sheets using a low-frequency (60 Hz) DC-pulsed magnetron sputtering method. *Vacuum*. 2021. Vol. 187. Art. 110056.
19. Chung C.K., Chen T.S., Chang N.W., Chang S.C., Liao M.W. Oxidation resistance and mechanical property of cosputtered quasi-amorphous Ta—Si—N films under vacuum rapid thermal annealing. *Surf. Coat. Technol.* 2020. Vol. 205. P. 1268–1272.
20. Sarakinos K., Alami J., Konstantinidis S. High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art. *Surf. Coat. Technol.* 2010. Vol. 204. P. 1661–1684.
21. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Vorotilo S.A., Levashov E.A. Wear-resistant Ti—Al—Ni—C—N coatings produced by magnetron sputtering of SHS-targets in the DC and HIPIMS modes. *Ceram. Inter.* 2020. Vol. 46. No. 2. P. 1775–1783.
22. Ghailane A., Makha M., Larhlimi H., Alami J. Design of hard coatings deposited by HIPIMS and DCMS. *Mater. Lett.* 2020. Vol. 280. Art. 128540.
23. Ghailane A., Larhlimi H., Tamraoui Y., Makha M., Busch H., Fischer C.B., Alami J. The effect of magnetic field confi-

- guration on structural and mechanical properties of TiN coatings deposited by HIPIMS and DCMS. *Surf. Coat. Technol.* 2020. Vol. 404. Art. 126572.
24. Mitterer C., Uebles A., Ebner R. Sputter deposition of wear resistant coatings within the system Zr—B—N. *J. Mater. Sci. Eng.* 1991. Vol. 140 (1-2). P. 670—675.
  25. Kiryukhantsev-Korneev Ph. V., Sytchenko A.D. The influence of  $H$ ,  $W$ ,  $H/E$ ,  $H^3/E^2$ , structure and chemical composition on the resistance of Ti—B—(N), Mo—B—(N), Cr—B—(N), and Zr—B—(N) coatings to cyclic impact loading. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2020. Vol. 56. No. 6. P. 1190—1200.
  26. Urgan M., Cakir A.F., Eryilmaz O.L., Mitterer C. Corrosion of zirconium boride and zirconium boron nitride coated steels. *Surf. Coat. Technol.* 1995. Vol. 71 (1). P. 60—66.
  27. Kuznetsova T., Lapitskaya V., A. Khabarava A., Chizhik S., Warcholinski B., Gilewicz A. The influence of nitrogen on the morphology of ZrN coatings deposited by magnetron sputtering. *Appl. Surf. Sci.* 2020. Vol. 522. Art. 146508.
  28. Liu Z.-J., Xing X.-J., Jiang X.-Y., Wang X., Zhang L., Jian X., Mu C.-H., Han T.-C., Lu H.-P., Zhang L.-B., Yin L.-J., Deng L.-J. Structural self-deterioration mechanism for zirconium diboride in an inert environment. *Ceram. Inter.* 2021. Vol. 47. P. 18977—18983.
  29. Mokgadi T.F., Madito M.J., Mlambo M., Skuratov V.A., Motloung S.V., Hlatshwayo T.T. Slow and swift heavy ions irradiation of zirconium nitride (ZrN) and the migration behaviour of implanted Eu. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2019. Vol. 461. P. 63—69.
  30. Ben el Mekki M., Djouadi M.A., Guiot E., Mortet V., Pascal-lon J., Stambouli V., Bouchier D., Mestres N., Nouet G. Structure investigation of BN films grown by ion-beam-assisted deposition by means of polarised IR and Raman spectroscopy. *Surf. Coat. Technol.* 1999. Vol. 116-119. P. 93—99.
  31. Zhong B., Zhang T., Huang X.X., Wen G.W., Chen J.W., Wang C.J., Huang Y.D. Fabrication and Raman scattering behavior of novel turbostratic BN thin films. *Mater. Lett.* 2015. Vol. 151. P. 130—133.
  32. Pokropivny V., Kovrygin S., Gubanov V., Lohmus R., Lohmus A., Vesi U. Ab-initio calculation of Raman spectra of single-walled BN nanotubes. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2008. Vol. 40. P. 2339—2342.
  33. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Pierson J.F., Bychkova M.Ya., Manakova O.S., Levashov E.A., Shtansky D.V. Comparative study of sliding, scratching, and impact-loading behavior of hard CrB<sub>2</sub> and Cr—B—N films. *Tribol. Lett.* 2016. Vol. 63. Art. 44.
  34. Yamauchi S., Do S. Raman spectroscopic study on the behavior of boric acid in wood. *J. Wood Sci.* 2003. Vol. 49. P. 227—234.
  35. Zhao S., Zhao Y., Ran Y., Lu H., Guo Q., Gao C., Zhao Y., Yan W., Jiang Z., Wu H., Zhang D., Wang Z. Surface enhanced Raman scattering on ion-beam-deposited TiN<sub>x</sub>/Si substrates. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2020. Vol. 472. P. 24—31.
  36. Li H., Yang B., Yu B., Huang N., Liu L., Lu J., Jiang X. Graphene-coated Si nanowires as substrates for surface-enhanced Raman scattering. *Appl. Surf. Sci.* 2021. Vol. 541. Art. 148486.
  37. Wang X., Ji Y., Zhang M., Zhao Y., Chen Y., Zhao Z., Pan S., Wang H. Damage effects in 6H—SiC single crystals by Si&H dual ion irradiation: A combined Raman and XRD study. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2020. Vol. 485. P. 20—25.
  38. Yu L., Zhao H., Xu J. Mechanical, tribological and corrosion performance of WBN composite films deposited by reactive magnetron sputtering. *Appl. Surf. Sci.* 2014. Vol. 315. P. 380—386.
  39. Pat S., Şilik E., Musaoğlu C., Özen S., Mohammadigharehbagh R., Hakan Yudar H., Korkmaz Ş. Cubic BN thin film deposition by a RF magnetron sputtering. *Vacuum*. 2018. Vol. 157. P. 31—35.
  40. Podgornik B., Kafexhiu F., Kosec T., Jerina J., Kalin M. Friction and anti-galling properties of hexagonal boron nitride (*h*-BN) in aluminium forming. *Wear*. 2017. Vol. 388-389. P. 2—8.
  41. Rebholz C., Ziegele H., Leyland A., Matthews A. Structure, mechanical and tribological properties of Ti—B—N and Ti—Al—B—N multiphase thin films produced by electron-beam evaporation. *J. Vacuum Sci. Technol. A*. 1998. Vol. 16. P. 2851—2857.
  42. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Pierson J.F., Kuptsov K.A., Shtansky D.V. Hard Cr—Al—Si—B—(N) coatings deposited by reactive and non-reactive magnetron sputtering of CrAlSiB target. *Appl. Surf. Sci.* 2014. Vol. 314. P. 104—111.



Известия вузов

# ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Научно-технический журнал

Основан в 1958 г.

ISSN 0021-3438 (Print)  
ISSN 2412-8783 (Online)



В журнале мы публикуем цветную рекламу технологических процессов, оборудования, продукции различных направлений науки, техники и бизнеса. По вопросам размещения рекламы обращаться в редакцию

Журнал публикует статьи работников вузов, НИИ, РАН и промышленности России, стран СНГ, а также зарубежных авторов, содержащие новые результаты научно-исследовательских работ, обзорные статьи проблемного характера по следующим разделам металлургии:

- Обогащение руд цветных металлов
- Металлургия цветных металлов
- Металлургия редких и благородных металлов
- Литейное производство
- Обработка металлов давлением
- Металловедение и термическая обработка
- Коррозия и защита металлов
- Энерго- и ресурсосбережение

Учредителями журнала являются НИТУ «МИСИС» и ООО «Калвис»

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

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

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

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

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

Администрация изд-ва «Калвис»  
Тел.: (495) 913-80-94 e-mail: info@kalvis.ru

Журнал выходит 1 раз в 2 месяца и распространяется на всей территории России, в странах СНГ, Балтии и за рубежом.

Подписка на журнал в печатной и электронной формах осуществляется через:  
• агентство «Урал-Пресс» [www.ural-press.ru](http://www.ural-press.ru)  
• редакцию по заявке на адреса [podpiska@kalvis.ru](mailto:podpiska@kalvis.ru), [info@kalvis.ru](mailto:info@kalvis.ru)



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

## Известия вузов ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Научно-технический журнал

В журнале публикуются научные и технологические статьи работников вузов, РАН, отраслевых институтов, производственных объединений и компаний России, стран СНГ, а также зарубежных авторов, содержащие новые оригинальные результаты, обзорные статьи проблемного характера по следующим разделам:

- Процессы получения и свойства порошков
- Теория и процессы формования и спекания порошковых материалов
- Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)
- Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы
- Пористые материалы и биоматериалы
- Материалы и покрытия, получаемые методами аддитивных технологий
- Модифицирование поверхности, в том числе пучками заряженных частиц, потоками фотонов и плазмы
- Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия
- Применение порошковых материалов и функциональных покрытий



Учредителями журнала являются НИТУ «МИСИС» и ООО «Калвис». Издание ориентировано на широкий круг читателей — металлургов, материаловедов, физиков, химиков. В редакционную коллегию входят ведущие отечественные и зарубежные ученые в области порошковой металлургии, инженерии поверхности, наноматериалов и нанотехнологий. Регулярное ознакомление с публикуемыми в журнале материалами позволит Вам быть в курсе новых разработок по этим важнейшим научно-техническим направлениям, полнее использовать на практике достижения и опыт своих коллег.

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

Адрес: 119991, Москва, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСИС», редакция журнала «Известия вузов. ПМ и ФП»

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

Администрация изд-ва «Калвис»  
Тел.: (495) 913-80-94 e-mail: info@kalvis.ru

Журнал выходит 1 раз в 3 месяца и распространяется на всей территории России, в странах СНГ, Балтии и за рубежом.

Подписка на журнал в печатной и электронной формах осуществляется через:  
• агентство «Урал-Пресс» [www.ural-press.ru](http://www.ural-press.ru)  
• редакцию по заявке на адреса [podpiska@kalvis.ru](mailto:podpiska@kalvis.ru), [info@kalvis.ru](mailto:info@kalvis.ru)