

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

Известия вузов

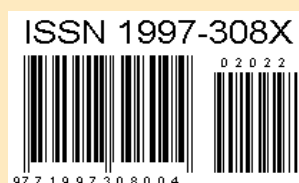
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

# ***Порошковая металлургия***

## ***и функциональные покрытия***

**2022**  
**Том 16, № 2**

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



Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2022. Т. 16. № 2

# ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

# POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

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

## Том 16 - № 2 - 2022

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

### 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 15.06.2022 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, акад. 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

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

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

© «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия», 2022 г.

# IZVESTIYA VUZOV POROSHKOVAYA METALLURGIYA I FUNKTSIONAL'NYE POKRYTIYA

# POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

Scientific and Technical Journal  
Founded in 2007  
4 numbers per year

## Vol. 16 - № 2 - 2022

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

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

## 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 15.06.2022

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», 2022

## Editor-in-Chief

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

## Editorial Board

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

**Ilyushchanka A.Ph.** – Prof., Dr. Sci., Acad. of the NAS of Belarus, State Research  
and Production Powder Metallurgy Association, Minsk, Belarus

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

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

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

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

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

**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 RAS, 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

**Авдеева Ю.А., Лужкова И.В., Ермаков А.Н.**

Состав и структура нанокристаллических частиц «ядро-оболочка»  
на основе титан-молибденовых карбидов, полученных в условиях  
плазмохимического синтеза ..... 4

**Бендерский Г.П., Молостова Ю.М., Румянцев П.А.,  
Серебрянников С.В., Серебрянников С.С.**

Композиционные радиопоглощающие материалы  
на основе порошков ферритов ..... 13

### Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

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

Азидный самораспространяющийся высокотемпературный синтез  
высокодисперсных керамических нитридно-карбидных порошковых  
композиций TiN–SiC ..... 22

**Потанин А.Ю., Башкиров Е.А., Погожев Ю.С., Ковалев Д.Ю.,  
Кочетов Н.А., Логинов П.А., Левашов Е.А.**

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез боридной  
керамики на основе МАВ-фазы состава MoAlB ..... 38

**Телепа В.Т., Алымов М.И., Щербakov А.В.**

Энергия активации фазовых превращений при высокотемпературном  
синтезе карбида вольфрама методом электротеплового взрыва под  
давлением ..... 52

### Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия

**Сытченко А.Д., Левашов Е.А., Кирюханцев-Корнеев Ф.В.**

Структура и свойства покрытий Mo–Hf–Si–B, полученных методом  
магнетронного распыления с использованием мозаичной  
мишени MoSiB/Hf ..... 61

**Крохалев А.В., Харламов В.О., Черников Д. Р.,  
Кузьмин С.В., Лысак В.И.**

Использование нагружения взрывом для получения покрытий  
из смесей порошков карбида хрома и титана  
в режиме наплавки ..... 70

### Хроника

Памяти Станислава Степановича Набойченко ..... 79

## Contents

### Production Processes and Properties of Powders

**Avdeeva Yu.A., Luzhkova I.V., Ermakov A.N.**

Composition and structure of «core-shell» nanocrystalline particles  
based on titanium-molybdenum carbides obtained under the conditions  
of plasma-chemical synthesis ..... 4

**Benderskiy G.P., Molostova Yu.M., Rumyantsev P.A.,  
Serebryannikov S.V., Serebryannikov S.S.**

Radar-absorbing composite materials based  
on ferrite powders ..... 13

### Self-Propagating High-Temperature Synthesis

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

Azide self-propagating high-temperature synthesis of highly  
dispersed TiN–SiC ceramic nitride-carbide powder  
composites ..... 22

**Potinin A.Yu., Bashkirov E.A., Pogozhev Yu.S., Kovalev D.Yu.,  
Kochetov N.A., Loginov P.A., Levashov E.A.**

Self-propagating high-temperature synthesis of MoAlB boride  
ceramics based on MAB-phase ..... 38

**Telepa V.T., Alymov M.I., Shcherbakov A.V.**

Activation energy of phase transformations at high-temperature  
synthesis of tungsten carbide by electrothermal explosion  
under pressure ..... 52

### Nanostructured Materials and Functional Coatings

**Sytchenko A.D., Levashov E.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V.**

Structure and properties of Mo–Hf–Si–B coatings obtained  
by magnetron sputtering using MoSiB/Hf  
mosaic target ..... 61

**Krokhalev A.V., Kharlamov V.O., Chernikov D.R.,  
Kuz'min S.V., Lysak V.I.**

Using explosion loading to obtain coatings of chromium  
carbide and titanium mixtures in deposition  
mode ..... 70

### Chronicle

In memory of Stanislav Stepanovich Naboichenko ..... 79

УДК 546.26'77-047.84-022.532

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-2-4-12

## Состав и структура нанокристаллических частиц «ядро–оболочка» на основе титан-молибденовых карбидов, полученных в условиях плазмохимического синтеза

© 2022 г. Ю.А. Авдеева, И.В. Лужкова, А.Н. Ермаков

Институт химии твердого тела (ИХТТ) УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

Статья поступила в редакцию 11.11.21 г., доработана 28.02.22 г., подписана в печать 05.03.22 г.

**Аннотация:** Приведены сведения о составе и структуре нанокристаллических частиц, сформированных в процессе плазмохимического синтеза механических смесей, содержащих в своем составе TiC, Mo и Co, по схеме плазменной переконденсации. В качестве плазмообразующего газа и газа-охлаждителя использовался азот. Основной целью работы являлось изучение структурных особенностей и локализаций в нанокристаллических структурах TiC–Mo и TiC–Mo–Co карбида  $\text{Mo}_{0,42}\text{C}_{0,58}$ . В результате исследований методами рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения было установлено, что карбид молибдена  $\text{Mo}_{0,42}\text{C}_{0,58}$  орторомбической модификации присутствует во всех фракциях переконденсированных механических смесей TiC–Mo и TiC–Mo–Co. С использованием электронной микроскопии на примере нанокристаллических фракций TiC–Mo и однократно переконденсированной смеси TiC–Mo–Co из тканевого фильтра рукавного типа проиллюстрировано наличие структур «ядро–оболочка», в которых тугоплавкие ядра представлены титан-молибденовыми карбидами  $\text{Ti}_{1-n}\text{Mo}_n\text{C}_x$ , а в состав высококонтрастных металлических оболочек входят Mo,  $\text{Mo}_{0,42}\text{C}_{0,58}$  и Co. Там же на электронно-микроскопических изображениях показана локализация орторомбического  $\text{Mo}_{0,42}\text{C}_{0,58}$ . Согласно полученным результатам можно заключить, что формирование структур «ядро–оболочка» происходит в процессе экстремального воздействия в виде плазмохимического синтеза механических смесей TiC–Mo и TiC–Mo–Co в низкотемпературной азотной плазме. При этом следует добавить, что кристаллизация нанокристаллических композиций со структурой «ядро–оболочка» осуществляется в тангенциальном потоке азота со скоростью охлаждения  $10^5$  °C/с с последующей сепарацией продуктов на ультра- и нанодисперсные фракции в циклоне вихревого типа и тканевом фильтре рукавного типа.

**Ключевые слова:** карбид молибдена, плазменная переконденсация, низкотемпературная плазма, рентгенофазовый анализ, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ ВР).

**Авдеева Ю.А.** – науч. сотрудник лаборатории структурного и фазового анализа (СиФА), ИХТТ УрО РАН (620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91). E-mail: y-avdeeva@list.ru.

**Лужкова И.В.** – науч. сотрудник лаборатории СиФА, ИХТТ УрО РАН. E-mail: key703@yandex.ru.

**Ермаков А.Н.** – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории СиФА, ИХТТ УрО РАН. E-mail: ermakovihim@yandex.ru.

**Для цитирования:** Авдеева Ю.А., Лужкова И.В., Ермаков А.Н. Состав и структура нанокристаллических частиц «ядро–оболочка» на основе титан-молибденовых карбидов, полученных в условиях плазмохимического синтеза. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2022. Т. 16. № 2. С. 4–12. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-2-4-12.

## Composition and structure of «core–shell» nanocrystalline particles based on titanium-molybdenum carbides obtained under the conditions of plasma-chemical synthesis

Yu.A. Avdeeva, I.V. Luzhkova, A.N. Ermakov

Institute of Solid State Chemistry (ISSC UB RAS), Ekaterinburg, Russia

Received 11.11.2021, revised 28.02.2022, accepted for publication 05.03.2022

**Abstract:** This paper provides the data on the composition and structure of nanocrystalline particles formed during the plasma-chemical synthesis of mechanical mixtures containing TiC, Mo, and Co according to the plasma-induced Ostwald ripening

scheme. The paper was mainly intended to study the structural features and localizations of  $\text{Mo}_{0.42}\text{C}_{0.58}$  carbide in TiC–Mo and TiC–Mo–Co nanocrystalline «core–shell» structures. As a result of X-ray diffraction and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) studies, it was found that the  $\text{Mo}_{0.42}\text{C}_{0.58}$  carbide of orthorhombic modification is present in all fractions of TiC–Mo and TiC–Mo–Co mechanical mixtures after Ostwald ripening. Nanocrystalline TiC–Mo fractions and the TiC–Mo–Co mixture subjected to one-time Ostwald ripening from a baghouse filter were used in the electron microscopy study to illustrate the presence of «core–shell» structures where refractory cores are represented by  $\text{Ti}_{1-n}\text{Mo}_n\text{C}_x$  titanium–molybdenum carbides, and high-contrast metal shells contain Mo,  $\text{Mo}_{0.42}\text{C}_{0.58}$  and Co. Electron microscope images also showed the localization of orthorhombic  $\text{Mo}_{0.42}\text{C}_{0.58}$ . According to the results obtained, it can be concluded that «core–shell» structures are formed during the extreme exposure in the form of plasma–chemical synthesis of TiC–Mo and TiC–Mo–Co mechanical mixtures in a low-temperature nitrogen plasma. At the same time, it should be added that nanocrystalline compositions with the «core–shell» structure are crystallized in a tangential nitrogen flow at a cooling rate of  $10^5$  °C/s with the subsequent separation of products into ultra- and nanodispersed fractions in a vortex-type cyclone and a baghouse filter.

**Keywords:** molybdenum carbide, plasma-induced Ostwald ripening, low temperature plasma, X-ray phase analysis, high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM).

**Avdeeva Yu.A.** – Research scientist of the Laboratory of structural and phase analysis (SPA), Institute of Solid State Chemistry (ISSC UB RAS) (620990, Russia, Ekaterinburg, Pervomaiskaya str., 91). E-mail: y-avdeeva@list.ru.

**Luzhkova I.V.** – Research scientist of the Laboratory of SPA, ISSC UB RAS. E-mail: key703@yandex.ru.

**Ermakov A.N.** – Cand. Sci. (Chem.), Senior research scientist of the Laboratory of SPA, ISSC UB RAS. E-mail: ermakovihim@yandex.ru.

**For citation:** Avdeeva Yu.A., Luzhkova I.V., Ermakov A.N. Composition and structure of «core–shell» nanocrystalline particles based on titanium–molybdenum carbides obtained under the conditions of plasma–chemical synthesis. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2022. Vol. 16. No. 2. P. 4–12 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-2-4-12.

## Введение

Материалы на основе металлического молибдена достаточно востребованы в качестве высокотемпературных компонентов различных устройств [1–3], а также в виде соединений, пригодных для каталитических реакций [4–6]. Обладая высокой температурой плавления [7], молибден растворим при повышенных температурах, в том числе и с карбидом титана TiC. В то же время стоит отметить, что металлический молибден и некоторые его соединения интенсивно окисляются в воздушной атмосфере по схеме  $\text{Mo} \rightarrow \text{MoO} \rightarrow \text{MoO}_2 \rightarrow \text{MoO}_3$  в интервале  $t = 500\div 600$  °C [8], а испарение  $\text{MoO}_3$  протекает при  $t = 900\div 1000$  °C [9].

Интерес к изучению метастабильных соединений на основе тугоплавких металлов — элементов IV–VIA подгрупп Периодической системы — начал проявляться в середине 50-х годов XX столетия, когда был опубликован ряд работ [10–12]. В них описаны структурные характеристики сложнзамещенных по металлической подрешетке нитридов молибдена  $\text{Mo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{N}_{0.9}$  и  $\text{Mo}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{N}_{0.9}$ . Позднее авторами [13] были приведены сведения о структурных характеристиках орторомбического карбида молибдена  $\text{Mo}_{0.42}\text{C}_{0.58}$ . В частности, было показано, что описываемая фаза является структурным аналогом нитрида кобальта  $\text{Co}_2\text{N}$  орторомбической модификации (пр. гр. *Pmmn*). В то же

время широко известно [14–16], что наиболее стабильными представителями карбидных фаз молибдена являются  $\text{Mo}_2\text{C}$  (пр. гр. *P6<sub>3</sub>/mmc*) и  $\text{MoC}$  (*Fm-3m*) гексагональной и кубической модификаций. Из литературных данных [4–6, 17, 18] следует, что карбидные соединения молибдена, в том числе и  $\text{Mo}_{0.42}\text{C}_{0.58}$ , представляют некоторый интерес в качестве каталитических материалов.

Исходя из вышесказанного, основной целью работы являлось изучение структурных особенностей и локализации сильнодефектного орторомбического карбида  $\text{Mo}_{0.42}\text{C}_{0.58}$  в ультрадисперсных и нанокристаллических структурах «ядро–оболочка» TiC–Mo и TiC–Mo–Co, полученных плазмохимическим синтезом в низкотемпературной азотной плазме с последующей переконденсацией в тангенциальном потоке азота.

## Методика исследований

Нанокристаллические образцы TiC–Mo и TiC–Mo–Co со структурой «ядро–оболочка» были получены в ходе плазмохимического синтеза механических порошковых смесей, состоящих из карбида титана, молибдена и кобальта в соответствии с методикой [19]. Механические смеси на основе TiC с участием Mo и Co предварительно

были размолоты в шаровой планетарной мельнице до среднего размера частиц менее 10 мкм. С помощью дозатора поршневого типа они подавались в камеру испарителя плазмохимической установки, где происходило испарение в низкотемпературной азотной плазме при температурах 4000–6000 °С. Охлаждение проводилось в условиях закалочной камеры в тангенциально закрученном потоке азота со скоростью  $10^5$  °С/с, затем перекомденсированный продукт пневмотранспортом переносился для сепарирования. В качестве газа-транспортера использовался азот. Разделение на фракции осуществлялось в циклоне вихревого типа и фильтре рукавного типа. Основные технологические параметры плазмохимического синтеза приведены ниже:

|                                            |           |
|--------------------------------------------|-----------|
| Расход мех. смеси TiC + Mo + Co, г/ч ..... | 200       |
| Мощность плазмотрона, кВт .....            | 25        |
| Сила тока, А .....                         | 100–110   |
| Напряжение, В .....                        | 200–220   |
| Скорость потока плазмы, м/с .....          | 60–100    |
| Расход азота, м <sup>3</sup> /ч            |           |
| в плазменном реакторе .....                | 25–30     |
| в том числе на плазмообразование .....     | 6         |
| Стабилизация и закалка .....               | Остальное |

После однократной перекомденсации часть переработанных продуктов отбиралась для капсулирования с целью понижения пирофорности, а остальное количество смешивалось в дозаторе и повторно подвергалось испарению, перекомденсации, сепарации и капсуляции в аналогичных условиях. Капсулирование [20–22] осуществлялось в смеси паров органики и бензина, что в дальнейшем позволило их длительно хранить в нормальных условиях. Следует отметить, что ультрадисперсные образцы систем TiC—Mo и TiC—Mo—Co в данной работе не исследовались.

Перекомденсированные нанокристаллические образцы систем TiC—Mo и TiC—Mo—Co из фильтра рукавного типа были аттестованы методами рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР). Съемка рентгенограмм осуществлялась с использованием автоматического рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD 7000 (Япония) ( $\text{CuK}\alpha$ -катод, интервал углов  $2\theta = 5^\circ\text{--}80^\circ$ , шаг съемки  $0,03^\circ$  и время экспозиции 2 с на точку). Обработ-

ка рентгенограмм была выполнена с применением программного обеспечения WinXPOW (база данных ICDD) и POWDERCELL 2.3 для определения фазового состава и уточнения кристаллографических характеристик всех фазовых составляющих, присутствующих в ультрадисперсных и нанокристаллических продуктах плазмохимического синтеза.

Более детальные исследования, направленные на подтверждение формирования и визуализацию структур «ядро—оболочка» с последующим изучением локализованных состояний в нанокристаллических порошковых композициях TiC—Mo и TiC—Mo—Co, были проведены на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения JEOL JEM 2100 (Япония) ( $\text{LaB}_6$ -катод). Для обработки результатов ПЭМ ВР применялся программный пакет Digital Micrograph 7.0 с одновременным использованием картотеки базы данных ICDD (ПО WinXPOW).

В процессе анализа ПЭМ-изображений высокого разрешения активно использовалась методика быстрого преобразования Фурье для определения локализаций фазовых составляющих и сравнения результатов математической обработки, фактически иллюстрирующих кристаллографические данные перекомденсированных нанопорошковых композиций (межплоскостные расстояния, индексы Миллера и углы пересечения кристаллографических плоскостей). Сравнение проводилось с уточненными данными рентгенографии и кристаллографическими моделями решеток идентифицированных фаз, построенными в ПО VESTA.

Средний размер частиц определяли по формуле

$$D_{\text{ср}} = \frac{6}{\rho S_{\text{уд}}}, \quad (1)$$

где  $\rho$  — плотность порошкового продукта, г/см<sup>3</sup>;  $S_{\text{уд}}$  — удельная площадь поверхности, м<sup>2</sup>/г.

Величину  $\rho$  измеряли на гелиевом пикнометре AccuPyc II 1340 V1.09 (США), а  $S_{\text{уд}}$  — методом БЭТ на анализаторе удельной поверхности Gemini VII 2390 V1.03 (V1.03 t) (США).

## Результаты и их обсуждение

По данным рентгенофазового анализа (рис. 1, табл. 1) в нанокристаллических композициях TiC—Mo и TiC—Mo—Co, полученных в процессе плазмохимического синтеза, присутствуют: титан-

Таблица 1. Результаты рентгенофазового анализа фракций TiC–Mo и TiC–Mo–Co из фильтра рукавного типа после плазменной переэконденсации в низкотемпературной азотной плазме

Table 1. X-ray analysis results for TiC–Mo and TiC–Mo–Co fractions from the baghouse filter after plasma-induced Ostwald ripening in low-temperature nitrogen plasma

| Фракция   | Фаза                                             | Пр. группа                | $C \pm 2$ мас. % | Период решетки, Å |          |          | $\rho$ , г/см <sup>3</sup> | $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г | $D_{ср}$ , нм |
|-----------|--------------------------------------------------|---------------------------|------------------|-------------------|----------|----------|----------------------------|------------------------------|---------------|
|           |                                                  |                           |                  | $a$               | $b$      | $c$      |                            |                              |               |
| TiC–Mo–Co | Co                                               | <i>Fm-3m</i>              | 25               | 3,549(4)          | —        | —        | 4,12                       | 14,32                        | 101,0         |
|           | Ti <sub>1-n</sub> Mo <sub>n</sub> C <sub>x</sub> | <i>Fm-3m</i>              | 40               | 4,240(8)          | —        | —        |                            |                              |               |
|           | Mo                                               | <i>Im-3m</i>              | 2                | 3,150(3)          | —        | —        |                            |                              |               |
|           | Mo <sub>0,42</sub> C <sub>0,58</sub>             | <i>Pnnm</i>               | 22               | 5,144(8)          | 4,823(5) | 2,970(2) |                            |                              |               |
|           | TiO <sub>2</sub>                                 | <i>P4<sub>2</sub>/mnm</i> | 11               | 4,74(8)           | —        | 2,934(9) |                            |                              |               |
| TiC–Mo    | Mo                                               | <i>Im-3m</i>              | 12               | 3,141(9)          | —        | —        | 4,88                       | 8,88                         | 138,0         |
|           | Ti <sub>1-n</sub> Mo <sub>n</sub> C <sub>x</sub> | <i>Fm-3m</i>              | 35               | 4,235(4)          | —        | —        |                            |                              |               |
|           | Mo <sub>0,42</sub> C <sub>0,58</sub>             | <i>Pnnm</i>               | 10               | 5,126(8)          | 4,805(4) | 2,964(3) |                            |                              |               |
|           | TiO <sub>2</sub>                                 | <i>P4<sub>2</sub>/mnm</i> | 43               | 4,586(0)          | —        | 2,963(7) |                            |                              |               |

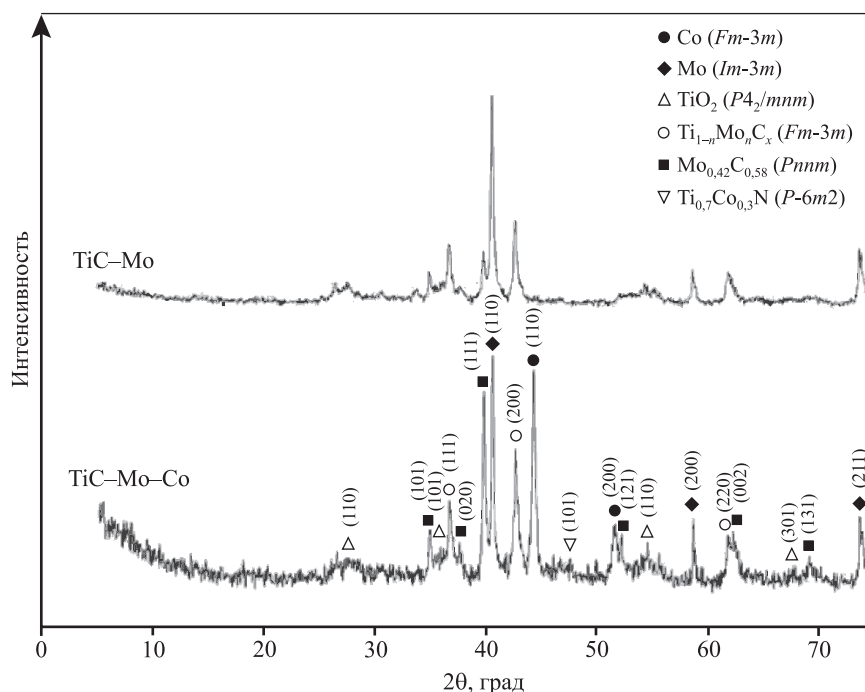


Рис. 1. Рентгенограммы нанокристаллических фракций TiC–Mo и TiC–Mo–Co из классификатора – фильтра рукавного типа после плазменной переэконденсации в низкотемпературной азотной плазме

Fig. 1. X-ray patterns of TiC–Mo and TiC–Mo–Co nanocrystalline fractions from the classifier – baghouse filter after plasma-induced Ostwald ripening in low-temperature nitrogen plasma

молибденовые карбиды Ti<sub>1-n</sub>Mo<sub>n</sub>C<sub>x</sub> со структурой типа NaCl; орторомбический карбид Mo<sub>0,42</sub>C<sub>0,58</sub> (пр. гр. *Pnnm*); металлические Mo (*Im-3m*) и Co (*Fm-3m*). Во всех переэконденсированных фракциях TiC–Mo–Co наблюдался метастабильный титан-кобальтовый нитрид Ti<sub>0,7</sub>Co<sub>0,3</sub>N (пр. гр. *P-6m2*),

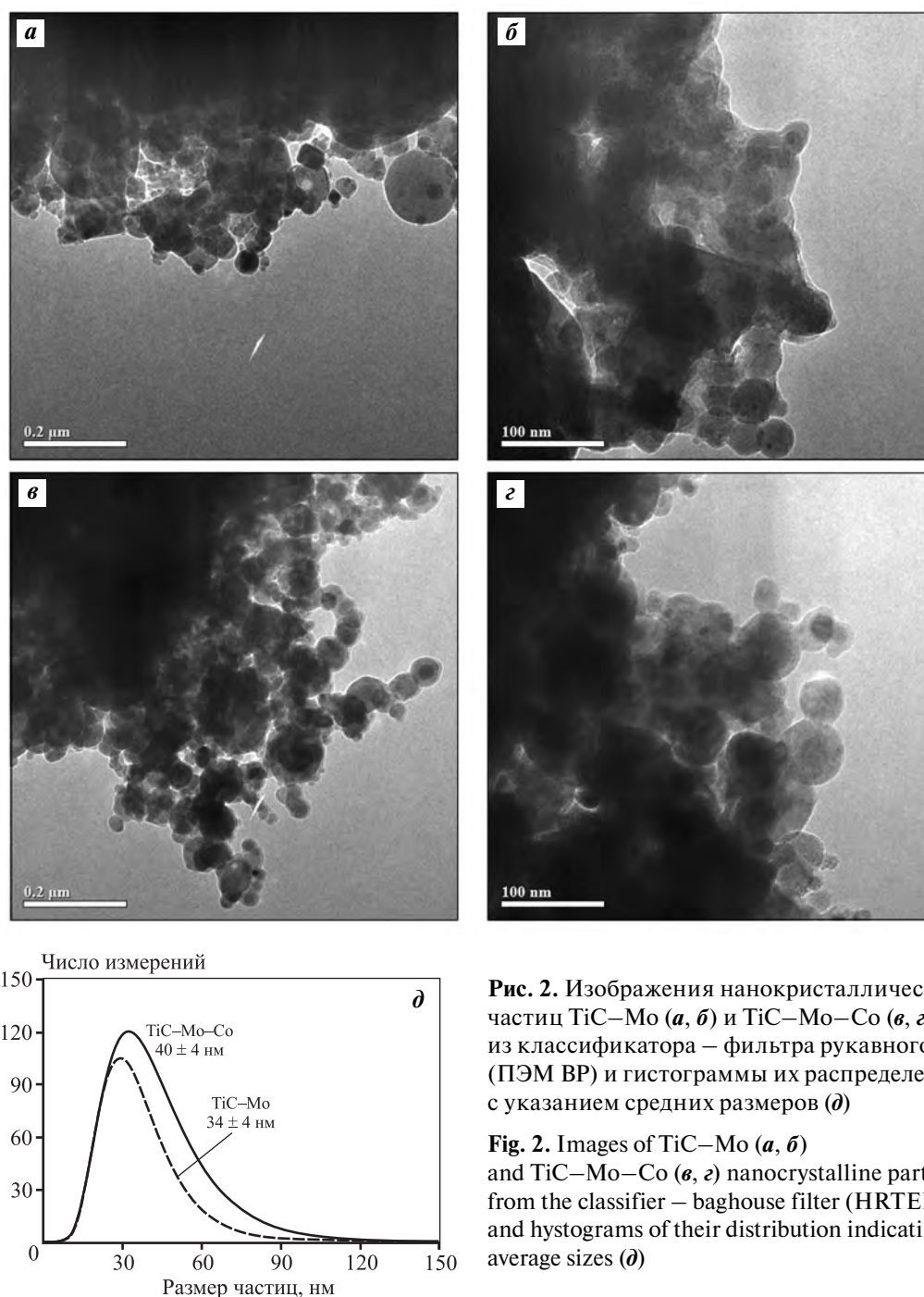
вынужденно ориентированный по направлению (101). Фаза Ti<sub>0,7</sub>Co<sub>0,3</sub>N является аналогом ранее изученного в [23] соединения Ti<sub>0,7</sub>Ni<sub>0,3</sub>N, присутствующего в нанокристаллической фракции

TiN—Ni после плазменной переконденсации нитрида титана TiNi. Дополнительно следует отметить, что во всех фракциях из фильтра содержится  $\text{TiO}_2$  рутильной модификации, сформированный в ходе принудительного подкисления переконденсированных фракций путем медленного натекания кислорода воздуха.

Результаты ПЭМ ВР фракции TiC—Mo из фильтра представлены на рис. 2 и 3. В частности,

рис. 2, а—г характеризует морфологию нанокристаллических частиц составов TiC—Mo и TiC—Mo—Co, а на рис. 2, д приведены гистограммы распределения с указанием средних размеров частиц.

Значительная разница в расчетных значениях (101—138 нм) среднего размера частиц, определенных по формуле (1) (см. табл. 1), и данных прямых измерений нанокристаллических частиц (34—40 нм) (см. рис. 2, д) может быть объяснена тем, что



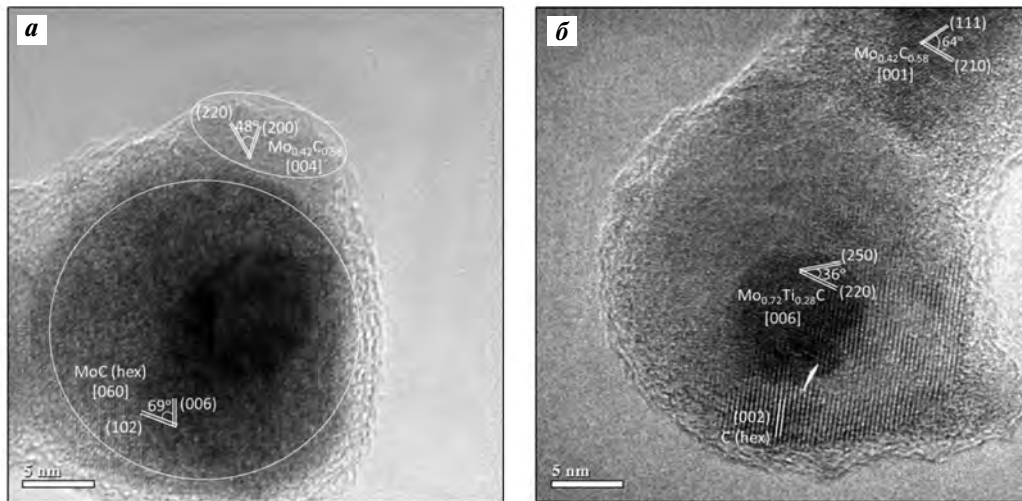
**Рис. 2.** Изображения нанокристаллических частиц TiC—Mo (а, б) и TiC—Mo—Co (в, г) из классификатора — фильтра рукавного типа (ПЭМ ВР) и гистограммы их распределения с указанием средних размеров (д)

**Fig. 2.** Images of TiC—Mo (а, б) and TiC—Mo—Co (в, г) nanocrystalline particles from the classifier — baghouse filter (HRTEM) and histograms of their distribution indicating average sizes (д)

методы рентгенографии, измерения удельной поверхности и пикнометрической плотности являются объемными, а просвечивающая электронная микроскопия, в свою очередь, — методика локального характера. В этих условиях рентгенография имеет «разрешающую способность» для частиц, размерность которых свыше 150 нм, а ПЭМ эффек-

тивна для размерного диапазона менее 150 нм. В то же время нанокристаллические частицы способны агломерироваться и создавать ансамбли, которые метод рентгенографии может воспринимать как микрокристаллические объекты (см. рис. 1).

Результаты измерения межплоскостных расстояний (рис. 3, а) показали присутствие MoC

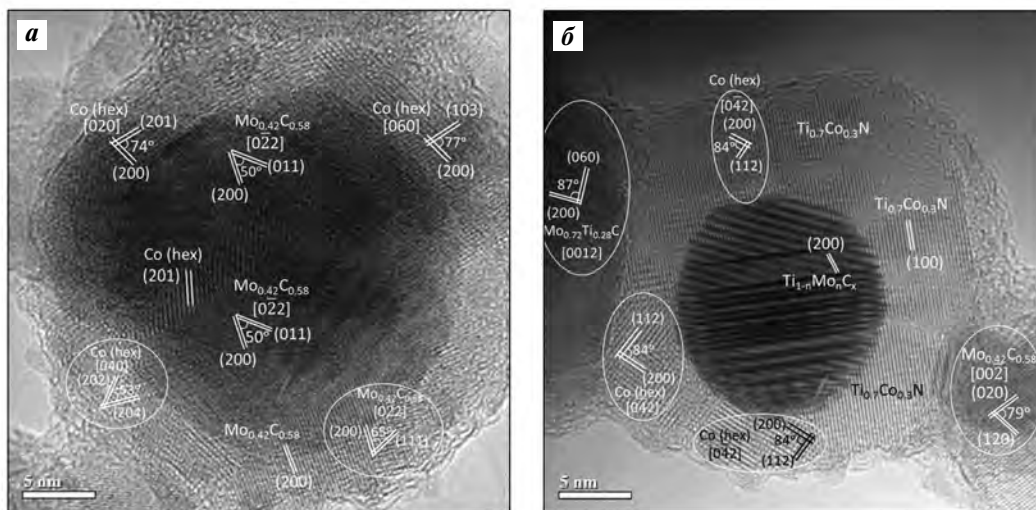


**Рис. 3.** Изображения нанокристаллических частиц TiC–Mo из классификатора – фильтра рукавного типа (ПЭМ ВР)

**а** – визуализация плоскостей MoC и  $\text{Mo}_{0.42}\text{C}_{0.58}$ , **б** –  $\text{Mo}_{0.72}\text{Ti}_{0.28}\text{C}$ ,  $\text{Mo}_{0.42}\text{C}_{0.58}$  и C

**Fig. 3.** Images of TiC–Mo nanocrystalline particles from the classifier – baghouse filter (HRTEM)

**а** – visualization of planes for MoC and  $\text{Mo}_{0.42}\text{C}_{0.58}$ , **б** –  $\text{Mo}_{0.72}\text{Ti}_{0.28}\text{C}$ ,  $\text{Mo}_{0.42}\text{C}_{0.58}$  and C



**Рис. 4.** Изображения нанокристаллических частиц TiC–Mo–Co из классификатора – фильтра рукавного типа (ПЭМ ВР)

**а** – визуализация плоскостей  $\text{Mo}_{0.42}\text{C}_{0.58}$  и Co, **б** –  $\text{Ti}_{1-n}\text{Mo}_n\text{C}_x$ ,  $\text{Mo}_{0.72}\text{Ti}_{0.28}\text{C}$ ,  $\text{Ti}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{N}$ ,  $\text{Mo}_{0.42}\text{C}_{0.58}$  и Co

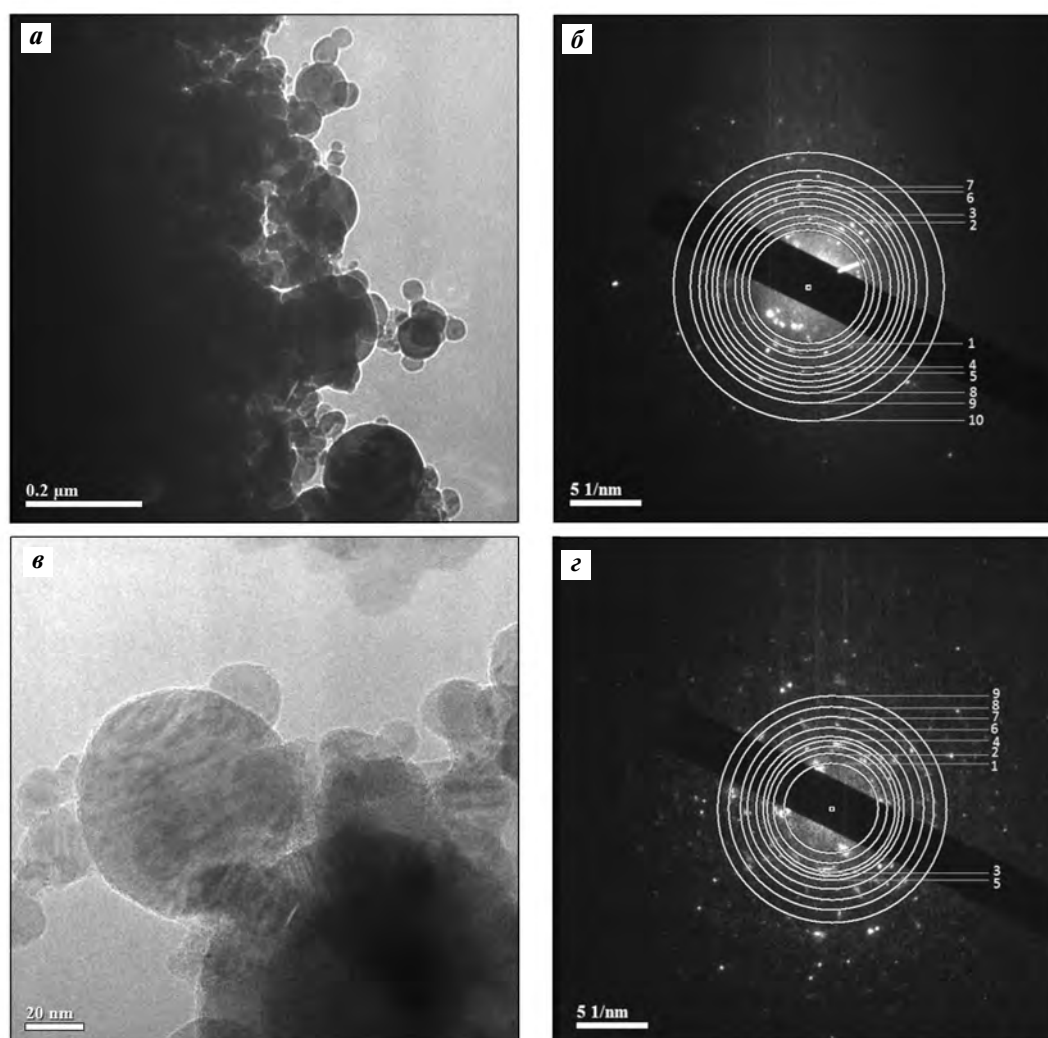
**Fig. 4.** Images of TiC–Mo–Co nanocrystalline particles from the classifier - baghouse filter (HRTEM)

**а** – visualization of planes for  $\text{Mo}_{0.42}\text{C}_{0.58}$  and Co, **б** –  $\text{Ti}_{1-n}\text{Mo}_n\text{C}_x$ ,  $\text{Mo}_{0.72}\text{Ti}_{0.28}\text{C}$ ,  $\text{Ti}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{N}$ ,  $\text{Mo}_{0.42}\text{C}_{0.58}$  and Co

(пр. гр.  $P6_3/mmc$ ) [24] и  $Mo_{0,42}C_{0,58}$  ( $Pnnm$ ) [16]. Темная область в центре частицы может соответствовать титан-молибденовому карбиду  $Ti_{1-n}Mo_nC_x$ , наличие которого выявлено на рис. 3, б в виде  $Mo_{0,72}Ti_{0,28}C$  орторомбической модификации [25]. Там же определены фазы углерода гексагональной модификации (пр. гр.  $P6_3mc$ ) [26] и  $Mo_{0,42}C_{0,58}$  ( $Pnnm$ ) [13].

Введение в систему  $TiC-Mo$  металлического  $Co$  в процессе плазменной переконденсации способствует сфероидизации нанокристаллических частиц. На рис. 4, а отчетливо видна струк-

тура «ядро—оболочка», а также показано наличие гексагонального кобальта (пр. гр.  $P6_3mc$ , ICDD, № 702-633) [27] и карбида  $Mo_{0,42}C_{0,58}$  ( $Pnnm$ ) [13]. На рис. 4, б определено присутствие метастабильного нитрида  $Ti_{0,7}Co_{0,3}N$  (пр. гр.  $P-3m2$ , ICDD, № 702-813) [10], гексагонального  $Co$  ( $P6_3mc$ , ICDD, № 702-633) [27], орторомбического  $Mo_{0,72}Ti_{0,28}C$  (пр. группа не зафиксирована, ICDD, № 471-078) [25] и  $Mo_{0,42}C_{0,58}$  (пр. гр.  $Pnnm$ , ICDD, № 360-863) [13]. Оболочка кобальта представляет собой псевдоаморфное покрытие на поверхности наночастиц.



**Рис. 5.** Электронно-микроскопические изображения и поликристаллические электронограммы участков фракций нанокристаллических порошков  $TiC-Mo$  (а, б) и  $TiC-Mo-Co$  (в, г) из классификатора — фильтра рукавного типа

Номера колец 1–10 — см. табл. 2

**Fig. 5.** Electron microscope images and polycrystalline XRD patterns of  $TiC-Mo$  (а, б) and  $TiC-Mo-Co$  (в, г) nanocrystalline powder fraction areas from the classifier — baghouse filter

Rings numbers 1–10 — see Table 2

Таблица 2. Результаты расшифровки электронограмм нанокристаллических фракций TiC—Mo и TiC—Mo—Co из классификатора – фильтра рукавного типа

Table 2. X-ray pattern interpretation results for TiC—Mo and TiC—Mo—Co nanocrystalline fractions from the classifier – baghouse filter

| Фракция TiC—Mo<br>(рис. 5, б)                    |           | Фракция TiC—Mo—Co<br>(рис. 5, в)      |           |
|--------------------------------------------------|-----------|---------------------------------------|-----------|
| Номер кольца                                     | Плоскость | Номер кольца                          | Плоскость |
| Mo <sub>0,42</sub> C <sub>0,58</sub>             |           |                                       |           |
| 1                                                | (200)     | 3                                     | (111)     |
| 2                                                | (111)     | 6                                     | (220)     |
| 4                                                | (211)     | 8                                     | (311)     |
| 7                                                | (311)     | Co                                    |           |
| TiO <sub>2</sub>                                 |           | 9                                     | (220)     |
| 8                                                | (112)     | Ti <sub>0,7</sub> Co <sub>0,3</sub> N |           |
| 9                                                | (212)     | 1                                     | (011)     |
| Mo                                               |           | 2                                     | (100)     |
| 5                                                | (200)     | 5                                     | (101)     |
| Ti <sub>1-n</sub> Mo <sub>n</sub> C <sub>x</sub> |           |                                       |           |
| 3                                                | (200)     | 4                                     | (200)     |
| 6                                                | (220)     | Mo                                    |           |
| 10                                               | (400)     | 7                                     | (200)     |

Для подтверждения правильности интерпретации измерений межплоскостных расстояний (см. рис. 3 и 4) на рис. 5 приведены поликристаллические электронограммы наночастиц TiC—Mo и TiC—Mo—Co, а в табл. 2 указаны фазовые составляющие, входящие в состав нанокристаллических композиций. Анализ электронографических данных показал, что в состав нанокристаллических частиц TiC—Mo, имеющих структуру «ядро—оболочка», входят металлический Mo (пр. гр. *Im-3m*) [28], Mo<sub>0,42</sub>C<sub>0,58</sub> (*Pnnm*), Ti<sub>1-n</sub>Mo<sub>n</sub>C<sub>x</sub> (*Fm-3m*) и TiO<sub>2</sub> (*P4<sub>2</sub>/mnm*) [29]. Состав нанокристаллических частиц TiC—Mo—Co (рис. 5, в, г) характеризуется наличием Ti<sub>0,7</sub>Co<sub>0,3</sub>N (пр. гр. *P-6m2*), Ti<sub>1-n</sub>Mo<sub>n</sub>C<sub>x</sub> (*Fm-3m*), Mo<sub>0,42</sub>C<sub>0,58</sub> (*Pnnm*), Mo (*Im-3m*) и Co (*Fm-3m*).

## Заключение

Подводя итог проделанной работы, можно заключить, что в процессе плазмохимического синтеза в низкотемпературной азотной плазме механических смесей TiC—Mo и TiC—Mo—Co

зафиксировано присутствие карбида молибдена Mo<sub>0,42</sub>C<sub>0,58</sub> орторомбической модификации (пр. гр. *Pnnm*), который является структурным аналогом нитрида кобальта Co<sub>2</sub>N. Электронно-микроскопические исследования нанокристаллических фракций со структурой частиц «ядро—оболочка» показали, что карбид Mo<sub>0,42</sub>C<sub>0,58</sub> орторомбической модификации локализуется в матрице металлического Mo.

*Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН (тема № 0397-2019-0003 «Новые функциональные материалы для перспективных технологий: Синтез, свойства, спектроскопия и компьютерное моделирование»).*

**Acknowledgments:** *The work was carried out in accordance with the state assignment for the Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (theme № 0397-2019-0003 «New functional materials for promising technologies: synthesis, properties, spectroscopy and computer simulation»).*

## Литература/ References

- Guardia-Valenzuela J., Bertarelli A., Carra F., Mariani N., Bizzaro S., Arenal R. Development and properties of high thermal conductivity molybdenum carbide — graphite composites. *Carbon*. 2018. Vol. 135. P. 72—84. DOI: 10.1016/j.carbon.2018.04.010.
- Jeon J., Park Y., Choi S., Lee J., Lim S. S., Lee B. H., Song Y. J., Cho J. H., Jang Y. H., Lee S. Epitaxial synthesis of molybdenum carbide and formation of a Mo<sub>2</sub>C/MoS<sub>2</sub> hybrid structure via chemical conversion of molybdenum disulfide. *ACS Nano*. 2018. Vol. 12. No. 1. P. 338—346. DOI: 10.1021/acsnano.7b06417.
- Bertarelli A., Carra F., Garlasche M., Gradassi P., Valenzuela J. G., Sgobba S., Tsarfati T. Innovative MoC — graphite composite for thermal management and thermal shock applications. In: *31st Thermal Measurement, Modeling & Management Symposium* (15—19 March 2015). San Jose, CA, USA: IEEE, P. 56—59. DOI: 10.1109/SEMI-THERM.2015.7100140/
- Wu Z., Wang J., Liu R., Xia K., Xuan C., Guo J., Lei W., Wang D. Facile preparation of carbon sphere supported molybdenum compounds (P, C and S) as hydrogen evolution electrocatalysts in acid and alkaline electrolytes. *Nano Energy*. 2017. Vol. 32. P. 511—519. DOI: 10.1016/j.nanoen.2017.01.014.
- Quiroz J., Mai E. F., Teixeira da Silva V. Synthesis of nanostructured molybdenum carbide as catalyst for the hydrogenation of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone. *Top. Catal.* 2016. Vol. 59. P. 148—158. DOI: 10.1007/s11244-015-0433-6.

6. Wang H., Yu Y., Wei J., Yu X., Chen G., Ma J., Xing S. Mo<sub>0.42</sub>C<sub>0.58</sub> nanoparticles embedded in nitrogen-doped carbon as electrocatalyst towards oxygen reduction reaction. 2018. Vol. 3. P. 5106–5112. DOI: 10.1002/slct.201800745.
7. Turnlund J.R., Friberg L.T. Handbook on the toxicology of metals. Ch. 34. Molybdenum (Eds. G.F. Nordberg, B.A. Fowler, M. Nordberg, L.T. Friberg). Academic Press, Elsevier, 2007. P. 731–741. DOI: 10.1016/B978-0-12-369413-3.X5052-6.
8. Jones E.S., Mosher C.J.F., Speiser R., Spretnak J.W. The oxidation of molybdenum. *Corrosion*. 1958. Vol. 14. P. 20–26. DOI: 10.5006/0010-9312-14.1.20.
9. Kurt J. Lesker Company. Molybdenum oxide (MoO<sub>3</sub>) pellets evaporation materials. URL: [https://www.lesker.com/newweb/deposition\\_materials/depositionmaterials\\_evaporationmaterials\\_1.cfm?pgid=moo3](https://www.lesker.com/newweb/deposition_materials/depositionmaterials_evaporationmaterials_1.cfm?pgid=moo3) (accessed: 09.11.2021).
10. Schönberg N. The tungsten carbide and nickel arsenide structures. *Acta Metal.* 1954. Vol. 2. P. 427–432. DOI: 10.1016/0001-6160(54)90062-0.
11. Schönberg N. Contributions to the knowledge of the molybdenum-nitrogen and the tungsten-nitrogen systems. *Acta Chem. Scand.* 1954. Vol. 8. P. 204–207. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.08-0204.
12. Schönberg N. An X-ray investigation on ternary phases in the Ta–Me–N systems (Me = Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni). *Acta Chem. Scand.* 1954. Vol. 8. P. 213–220. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.08-0213.
13. Schuster J.C., Nowotny H. Molybdän- und molybdänwolfram-carbide im nemperaturbereich von 600–1600 °C. *Monatsh. Chem.* 1979. Vol. 110. P. 321–333. DOI: 10.1007/BF00911920.
14. Kang Q., He X., Ren S., Zhang L., Wu M., Liu T., Liu Q., Guo C., Qu X. Preparation of high thermal conductivity copper–diamond composites using molybdenum carbide-coated diamond particles. *J. Mater. Sci.* 2013. Vol. 48. P. 6133–6140. DOI: 10.1007/s10853-013-7409-3.
15. Hugosson H.W., Eriksson O., Nordström L., Jansson U., Fast L., Delin A., Wills J.M., Johansson B. Theory of phase stabilities and bonding mechanisms in stoichiometric and substoichiometric molybdenum carbide. *J. Appl. Phys.* 1999. Vol. 86. No. 7. P. 3758–3767. DOI: 10.1063/1.371284.
16. Dos Santos Politi J.R., Viñes F., Rodriguez J.A., Illas F. Atomic and electronic structure of molybdenum carbide phases: bulk and low Miller-index surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. Vol. 15. P. 12617–12625. DOI: 10.1039/C3CP51389K.
17. Lin L., Zhou W., Gao R., Yao S., Zhang X., Xu W., Zheng S., Jiang Z., Yu Q., Li Y.-W., Shi C., Wen X.-D., Ma D. Low-temperature hydrogen production from water and methanol using Pt/α-MoC catalysts. *Nature*. 2017. Vol. 544. P. 80–83. DOI: 10.1038/nature21672.
18. Yu Z.-Y., Duan Y., Gao M.-R., Lang C.-C., Zheng Y.-R., Yu S.-H. A one-dimensional porous carbon-supported Ni/Mo<sub>2</sub>C dual catalyst for efficient water splitting. *Chem. Sci.* 2017. Vol. 8. P. 968–973. DOI: 10.1039/C6SC03356C.
19. Chu P.K., Lu X.P. Low temperature plasma technology: Methods and applications. London, New York: CRC Press, Taylor and Francis Group, 2013. DOI: 10.1201/b15153.
20. Conte M., Prosini P.P., Passerini S. Overview of energy/hydrogen storage: state-of-the-art of the technologies and prospects for nanomaterials. *Mater. Sci. Eng. B*. 2004. Vol. 108. P. 2–8. DOI: 10.1016/j.mseb.2003.10.107.
21. Glebov E.M., Yuan L., Kishtopa L.G., Usov O.M., Krasnope-rov L.N. Coating of metal powders with polymers in supercritical carbon dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001. Vol. 40. No. 19. P. 4058–4068. DOI: 10.1021/ie0100939.
22. Cheng Z.-P., Yang Y., Li F.-S., Pan Z.-H. Synthesis and characterization of aluminum particles coated with uniform silica shell. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2008. Vol. 18. P. 378–382. DOI: 10.1016/S1003-6326(08)60066-7.
23. Ermakov A.N., Luzhkova I.V., Avdeeva Yu.A., Murzakaev A.M., Zainulin Yu.G., Dobrinsky E.K. Formation of complex titanium-nickel nitride Ti<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.3</sub>N in the «core-shell» structure of TiN–Ni. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2019. Vol. 84. Art. 104996. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2019.104996.
24. Nowotny H., Parthe F., Kieffer R., Benesovsky F. Das dreistoffsystem: Molybdän–Silizium–Kohlenstoff. *Montash. Chem.* 1954. Vol. 85. P. 255–272. DOI: 10.1007/bf00900444.
25. Hashimoto Y., Koyama K., Suzuki K., Takahashi T. New carbides in the Ni–Ti–Mo–C system. *J. Jap. Soc. Powder Metal.* 1989. Vol. 36. P. 898–902. DOI: 10.2497/jjspm.36.898.
26. Fayos J. Possible 3D carbon structures as progressive intermediates in graphite to diamond phase transition. *J. Solid State Chem.* 1999. Vol. 148. P. 278–285. DOI: 10.1006/jssc.1999.8448.
27. Krainer E., Robitsch J. Nachweis einer neuen Phase Bei der Funkenerosiven Behandlung von Kobalt. *Zeitschrift für Metallkunde*. 1970. Bd. 61. S. 350–354.
28. Straumanis M.E., Shodhan R.P. Lattice parameter and thermal expansion coefficient of molybdenum between 15° and 65 °C. *Trans. Met. Soc. AIME*. 1968. Vol. 242. P. 1185–1186.
29. Gesenhues U., Rentschler T. Crystal growth and defect structure of Al<sup>3+</sup>-doped rutile. *J. Solid State Chem.* 1999. Vol. 143. P. 210–218. DOI: 10.1006/jssc.1998.8088.

УДК 621.7-4 + 621.763

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-2-13-21

## Композиционные радиопоглощающие материалы на основе порошков ферритов

© 2022 г. Г.П. Бендерский<sup>1</sup>, Ю.М. Молостова<sup>1</sup>, П.А. Румянцев<sup>2</sup>,  
С.В. Серебрянников<sup>2</sup>, С.С. Серебрянников<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет) (МАИ (НИУ)), г. Москва, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский университет (НИУ) «МЭИ», г. Москва, Россия

Статья поступила в редакцию 22.02.22 г., доработана 28.03.22 г., подписана в печать 04.04.22 г.

**Аннотация:** Рассмотрено влияние размера частиц порошков гексагональных ферритов на их электродинамические характеристики. В качестве объектов исследования использованы гексаферриты  $\text{SrTi}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{11,6}\text{O}_{19}$  и  $\text{BaSc}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{O}_{19}$ . Помолом в высокоэнергетической планетарной мельнице в течение до 60 мин получены частицы порошков гексаферритов, средний размер которых последовательно уменьшался от 1,5–2,0 до 0,05–0,15 мкм. Анализ проведен с помощью растрового электронного микроскопа. В смеси с полимерным связующим (70% феррит + 30% полимер) изготовлены образцы, поглощающая способность электромагнитного излучения (ЭМИ) которых исследована в СВЧ-диапазоне от 30 до 50 ГГц. Показано, что в композите с ферритом с уменьшением среднего размера частиц порошков гексаферритов  $\text{BaSc}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{O}_{19}$  до 50–150 нм практически отсутствует пик, соответствующий ферромагнитному резонансу. Приведены зависимости действительных и мнимых частей магнитной и диэлектрической проницаемости в диапазоне частот от  $10^7$  до  $10^9$  Гц. В частотной зависимости магнитных потерь композита на основе феррита, который прошел механоактивацию в течение 60 мин, резонанс доменных границ не наблюдался. Феррит состава  $\text{SrTi}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{11,6}\text{O}_{19}$  был подвергнут помолу в бисерной мельнице до частиц со средним размером 150–300 нм, затем сушке, прессованию, спеканию при температуре 1360 °С и последующему измельчению до размеров 200–500 мкм, в результате чего были получены аналогичные композиты в связке с полимером. Установлено, что с изменением технологии синтеза магнитного компонента существенно изменяются свойства композиций: резонансный характер поглощения ЭМИ не наблюдался. Измерена температура Кюри по методу Фарадея. Показано, что для исследуемого материала она составляет ~ 340 °С. Таким образом, выявлено влияние помола прекурсора на изменение магнитокристаллической анизотропии.

**Ключевые слова:** ультрадисперсные порошки, ферриты, оксидные металлы, легированные материалы, магнитные свойства, механоактивация.

**Бендерский Г.П.** – докт. техн. наук, зав. кафедрой управления инновациями, МАИ (НИУ) (121552, г. Москва, ул. Оршанская, 3). E-mail: kaf317@mail.ru.

**Молостова Ю.М.** – ст. преподаватель кафедры управления инновациями, МАИ (НИУ). E-mail: jmolostova@gmail.ru.

**Румянцев П.А.** – канд. техн. наук, науч. сотрудник кафедры физики и технологии электротехнических материалов и компонентов (ФТЭМК), НИУ «МЭИ» (111250, г. Москва, Красноказарменная ул., 14). E-mail: ionve@inbox.ru.

**Серебрянников С.В.** – докт. техн. наук, профессор кафедры ФТЭМК, НИУ «МЭИ». E-mail: SerebriannikSV@mpei.ru.

**Серебрянников С.С.** – канд. техн. наук, доцент кафедры ФТЭМК, НИУ «МЭИ». E-mail: SerebriannikSS@mpei.ru.

**Для цитирования:** Бендерский Г.П., Молостова Ю.М., Румянцев П.А., Серебрянников С.В., Серебрянников С.С. Композиционные радиопоглощающие материалы на основе порошков ферритов. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2022. Т. 16. № 2. С. 13–21.  
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-2-13-21.

## Radar-absorbing composite materials based on ferrite powders

G.P. Benderskiy<sup>1</sup>, Yu.M. Molostova<sup>1</sup>, P.A. Rumyantsev<sup>2</sup>, S.V. Serebryannikov<sup>2</sup>, S.S. Serebryannikov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Moscow Aviation Institute (National Research University) (MAI (NRU)), Moscow, Russia

<sup>2</sup> National research University «Moscow Power Engineering Institute» (MPEI), Moscow, Russia

Received 22.02.2021, revised 28.03.2022, accepted for publication 04.04.2022

**Abstract:** The paper studies the effect of particle sizes of hexagonal ferrite powders on their electrodynamic properties.  $\text{SrTi}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{11.6}\text{O}_{19}$  and  $\text{BaSc}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{O}_{19}$  hexaferrites were used as the objects of research. Grinding in a high-energy planetary mill for up to 60 minutes made it possible to obtain hexaferrite powder particles with the average size successively decreasing from 1.5–2  $\mu\text{m}$  to 0.05–0.15  $\mu\text{m}$ . A scanning electron microscope was used for the analysis. Samples were prepared in a mixture with a polymer binder (70% ferrite + 30% polymer), and their electromagnetic radiation (EMR) absorbing capacity was studied in the microwave range from 30 to 50 GHz. It was shown that there is practically no peak corresponding to ferrimagnetic resonance in the composite with ferrite, with a decrease in the average particle size of  $\text{BaSc}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{O}_{19}$  hexaferrite powders to 50–150 nm. The dependences of the real and imaginary parts of the magnetic permeability and dielectric constant are given in the frequency range from  $10^7$  to  $10^9$  Hz. There was no domain wall resonance in the frequency dependence of magnetic losses for a ferrite-based composite mechanically activated for 60 min.  $\text{SrTi}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{11.6}\text{O}_{19}$  ferrite was milled in a bead mill to particles with an average size of 150–300 nm, and then to drying, pressing, sintering at 1360 °C and subsequent grinding to a size of 200–500  $\mu\text{m}$  to obtain similar composites in a bond with a polymer. It was found that the properties of compositions change significantly with a change in the magnetic component synthesis technology: no resonant pattern of EMR absorption was observed. The Curie temperature was measured using the Faraday method. It was shown that it is ~340 °C for the studied material. Therefore, the effect of precursor milling on changes in magnetocrystalline anisotropy was identified.

**Keywords:** ultrafine powders, ferrites, oxide metals, alloyed materials, magnetic properties, mechanical activation.

**Benderskiy G.P.** – Dr. Sci. (Eng.), Head of the Department of innovation management, Moscow Aviation Institute (National Research University) (MAI (NRU)) (121552, Russia, Moscow, Orshanskaya str., 3). E-mail: kaf317@mail.ru.

**Molostova Yu.M.** – Senior lecturer, Department of innovation management, MAI (NRU). E-mail: jmolostova@gmail.ru.

**Rumyantsev P.A.** – Cand. Sci. (Eng.), Researcher, Department of physics and technology of electrotechnical materials and components (PTEMC), National research University «Moscow Power Engineering Institute» (MPEI) (111250, Russia, Moscow, Krasnokazarmennaya str., 14). E-mail: ionve@inbox.ru.

**Serebryannikov S.V.** – Dr. Sci. (Eng), Professor, Department of PTMPC, National Research University «MPEI». E-mail: SerebriannikSV@mpei.ru.

**Serebryannikov S.S.** – Cand. Sci. (Eng.), Docent, Department of PTMPC, National Research University «MPEI». E-mail: SerebriannikSS@mpei.ru.

**For citation:** Benderskiy G.P., Molostova Yu.M., Rumyantsev P.A., Serebryannikov S.V., Serebryannikov S.S. Radar-absorbing composite materials based on ferrite powders. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2022. Vol. 16. No. 2. P. 13–21 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-2-13-21.

## Введение

Работы по созданию материалов, обеспечивающих электромагнитную совместимость и активно взаимодействующих с электромагнитным излучением (ЭМИ) в области высоких и сверхвысоких частот (ВЧ и СВЧ), проводятся многими исследователями, организациями и компаниями [1]. Современные тенденции, связанные с развитием беспроводных технологий, а также согласованной работы различных систем связи в едином пространстве, требуют создания многообразных магнитных, прежде всего СВЧ-устройств, таких как антенны, фильтры, защитные покрытия и т.д. К ним предъявляется ряд технических требова-

ний, соответствующих уровню современной электроники: малые размеры, низкие потери, согласованная работа в широком диапазоне частот [2], показатели производительности и др.

Основными компонентами в используемых материалах являются, как правило, порошки различных проводящих и полупроводящих соединений, таких как карбонильное железо, углеродные нанотрубки, разнообразные ферриты и пр. [3]. Наиболее часто применяются ферриты, обеспечивающие взаимодействие с ЭМИ [4, 5], либо поглощая, либо отражая, либо пропуская его в диапазонах частот от единиц МГц до десятков ГГц.

На их основе разрабатываются различные функциональные покрытия, выполненные с наполнением порошковыми магнитными компонентами, которые эффективно экранируют ЭМИ, создают надежную радиогерметизацию разъемных и неразъемных соединителей и швов, обеспечивают развязку узлов аппаратуры, работающей на повышенных частотах. Одновременно такие материалы применяются в устройствах, влияющих на радиозаметность габаритных объектов.

Исследование композиций на основе ферритов с гексагональной кристаллической структурой (гексаферриты) и со шпинельной структурой (феррошпинели), благодаря большим величинам поля анизотропии и намагниченности насыщения, показали их перспективность для разработки различных устройств, работающих в СВЧ-диапазоне [6]. Устройства СВЧ позволяют управлять характеристиками волны, ее направлением, амплитудой, фазой и плоскостью поляризации.

Применение кристаллических ферритов обусловлено тем, что они обладают внутренним полем кристаллической анизотропии, которое обуславливает существование в них естественного ферромагнитного резонанса (ЕФМР) [7], частоту которого можно варьировать модификацией (меняя состав, структуру или технологию изготовления) [8].

Управление свойствами с помощью изменения технологии получения ферритов и шпинелей позволяет пересмотреть принципы работы таких устройств в сложных электромагнитных полях. В частности, можно смещать области ЕФМР в сторону высоких частот без применения дополнительных магнитных систем. Это ведет к снижению размеров изделий, миниатюризации излучателей [9, 10], а интеграция с полупроводниковыми системами и приборами позволяет использовать их в системах с комплементарными металлооксидными полупроводниками [11].

К таким материалам предъявляется комплекс определенных требований. Они должны обладать повышенными физико-механическими и магнитными свойствами, такими как высокая плотность, низкий уровень пористости и высокие намагниченность насыщения и остаточная намагниченность.

Наиболее широко порошки гексаферритов и феррошпинелей используются в качестве эффективных поглотителей электромагнитной энергии в области частот ЕФМР [12]. Рабочие частоты в поглотителях ЭМИ могут варьироваться в зависи-

мости от способа синтеза материала, химического состава и микроструктуры материала.

При разработке эффективных композиций для взаимодействия с ЭМИ остаются вопросы влияния на свойства поглощения излучения различных полимерных матриц, соединяющих порошки ферритов в композиционный материал [13, 14], а также степени измельчения ферритов, диспергированных в полимерной композиции.

Применение различных полимеров для создания матриц радиопоглощающих композиционных материалов с проводящими и непроводящими порошками рассматривалось авторами ряда работ, например [15], где показана возможность использования поливинилиденфторида, его сополимера с тетрафторэтиленом, эпоксидов, полистирола и др.

Одним из методов изменения магнитных свойств порошков гексаферритов и феррошпинелей путем уменьшения частиц до нано- и субмикронных размеров является механическая активация (МА) в высокоэнергетических мельницах [16], которая приводит к существенному возрастанию влияния дефектной поверхности и приповерхностного слоя на магнитные характеристики ультрадисперсного магнетика. При МА порошков подрешеточных оксидных ферромагнитных соединений диспергирование может вестись до полной аморфизации материала, что может повлиять на его магнитные характеристики [17]. Рассматривая взаимосвязь размеров и формы частиц порошкового материала с его магнитными свойствами на разных временных интервалах помола [18, 19], можно определить эффективные режимы процесса МА [20, 21], а следовательно, условия, при которых основным процессом является лишь измельчение частиц с сохранением кристаллической структуры [22].

В связи с вышеизложенным целью работы являлось исследование влияния размерных эффектов на магнитодинамические и поглощающие свойства ферритов  $\text{SrTi}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{11,6}\text{O}_{19}$  и  $\text{BaSc}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{O}_{19}$  при различных вариантах технологии их получения.

## Экспериментальная часть

В ходе выполнения работы был проведен помол образцов гексагональных ферритов различных составов с целью изучения влияния размера частиц порошка ( $d_{\text{ср}}$ ) на электродинамические характеристики композита. Результаты исследования на

**Средний размер частиц ферритмагнитных порошков в зависимости от времени помола**

Average size of ferrimagnetic powder particles depending on milling time

| $\tau$ , мин | $d_{cp}$ , мкм |
|--------------|----------------|
| 5            | 1,5–2,0        |
| 10           | 0,5–1,0        |
| 15           | 0,4–0,6        |
| 20           | 0,2–0,5        |
| 25           | 0,2–0,4        |
| 30           | 0,15–0,3       |
| 60           | 0,05–0,15      |

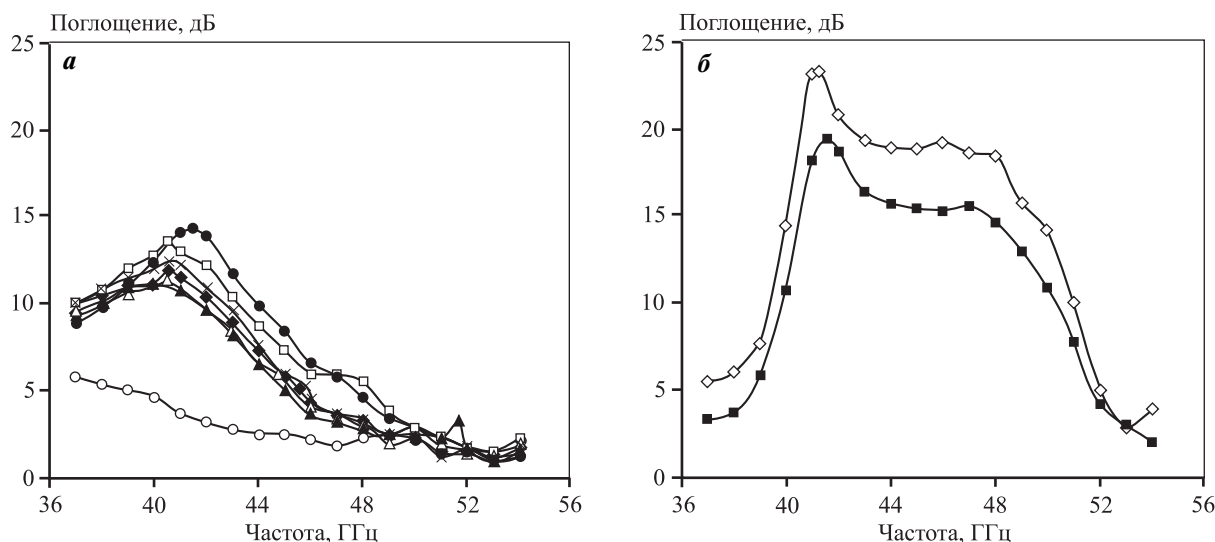
растровом электронном микроскопе SemTrac mini («Nikisso», Япония/Microtrac, США) приведены в таблице. Если построить модель, описывающую аппроксимацию зависимости среднего размера частиц порошка от времени помола ( $\tau$ ) феррита в высокоэнергетической планетарной мельнице, то она выглядит следующим образом:

$$d_{cp} = 12,31\tau^{-1,32}.$$

На следующем этапе исследований рассмотрено влияние дисперсности гексаферритового наполнителя на величину поглощения электро-

магнитного излучения (ЭМИ) композиционными радиопоглощающими материалами (рис. 1). Для этого синтезированные порошки смешивались с полимерным связующим и формовались в образцы для измерений. Соотношение компонентов композиционного материала выбрано следующим: феррит — 70 мас.%, полимерное связующее — 30 мас.%. Измерения проведены с помощью векторного анализатора цепей Agilent E4991A («Agilent Technologies», США).

Уменьшение среднего размера частиц ферритмагнитного наполнителя оказывает влияние на поглощение ЭМИ при естественном ферромагнитном резонансе. Интенсивное измельчение гексаферрита приводит к изменению структуры поверхности частиц наполнителя и, как следствие, снижению объема частицы, что ведет к падению мощности поглощаемой энергии ЭМИ. Чем меньше размер синтезируемых частиц, тем существеннее вклад в свойства такого наполнителя приносит поверхность. В частотной зависимости поглощения ЭМИ композиционными материалами с наполнителями, прошедшими МА в планетарной мельнице Pulverisette7 («Fritsch», Германия), изменение структуры поверхности частиц выражается в уменьшении поглощения ЭМИ при ЕФМР и перемещении резонансной частоты в область более низких значений. В частотной за-



**Рис. 1.** Частотная зависимость поглощения ЭМИ композиционного материала на основе  $\text{BaSc}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{O}_{19}$

**а** – время помола  $\tau$ , мин: 5 (●), 10 (▲), 15 (×), 20 (◆), 25 (□), 30 (△), 60 (○)

**б** – средний размер частиц феррита  $d_{cp} = 100\div 500$  мкм (◇) и  $63\div 100$  мкм (■)

**Fig. 1.** Frequency dependence of EMR absorption by  $\text{BaSc}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{O}_{19}$ -based composite material

**a** – milling time  $\tau$ , min: 5 (●), 10 (▲), 15 (×), 20 (◆), 25 (□), 30 (△), 60 (○)

**b** – average ferrite particle size  $d_{cp} = 100\div 500$  μm (◇) and  $63\div 100$  μm (■)

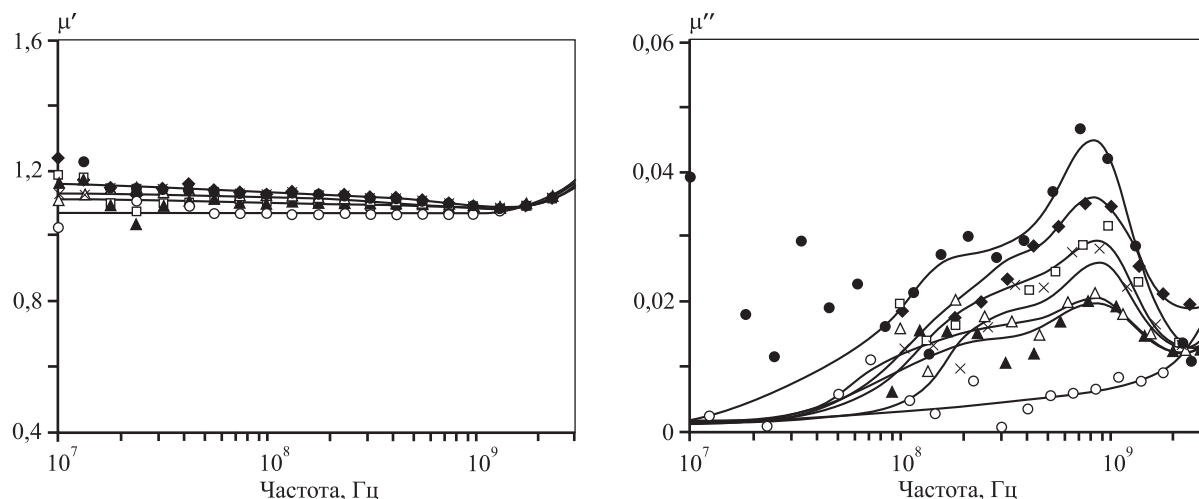
висимости поглощения ЭМИ композиционного материала с наполнителем в виде феррита, прошедшего помол в течение 60 мин ( $d_{\text{ср}} = 50 \div 150$  нм), практически отсутствует резонансный пик, соответствующий ЕФМР (см. рис. 1, а).

Измерение магнитных спектров (магнитная проницаемость  $\mu'$  — действительная часть и  $\mu''$  — мнимая (потери)) в области частот, соответствующих резонансу доменных границ ферромагнитного наполнителя, также показало уменьшение коэффициента магнитных потерь  $\mu''$  (рис. 2). У об-

разца  $\text{BaSc}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{O}_{19}$ , прошедшего механоактивацию в течение 60 мин, резонанс доменных границ не наблюдается, что может свидетельствовать о достижении монодоменности частиц полидисперсного ферритового наполнителя.

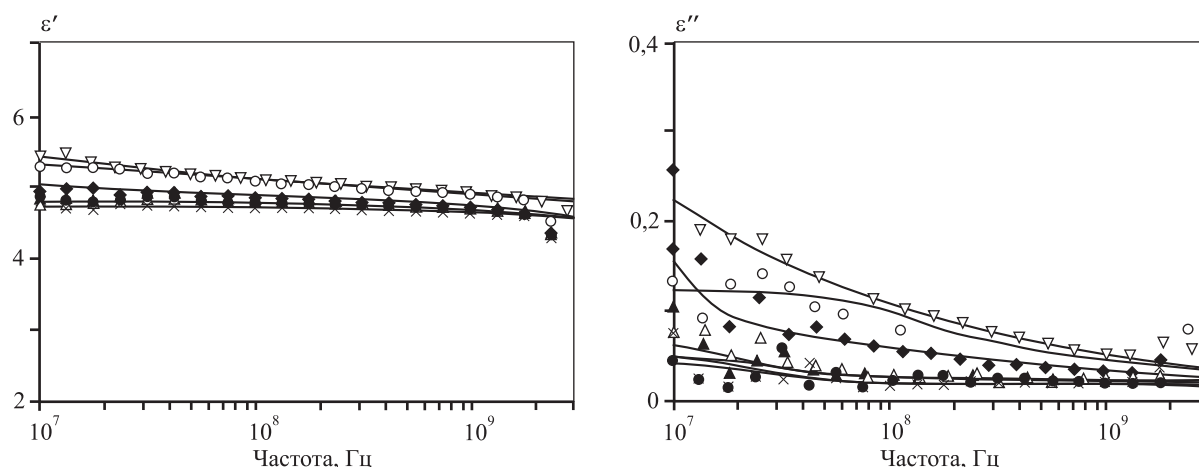
На рис. 3 представлена частотная зависимость компонентов комплексной диэлектрической проницаемости (действительная часть и мнимая (потери) —  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ ).

Влияние среднего размера частиц гексаферритового наполнителя на частотную зависимость



**Рис. 2.** Частотная зависимость компонентов комплексной магнитной проницаемости композиционного материала на основе  $\text{BaSc}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{O}_{19}$  после помола в течение 5 мин (●), 10 (▲), 15 (×), 20 (◆), 25 (□), 30 (△), 60 (○)

**Fig. 2.** Frequency dependence of complex magnetic permeability components for  $\text{BaSc}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{O}_{19}$ -based composite material after milling for 5 min (●), 10 (▲), 15 (×), 20 (◆), 25 (□), 30 (△), 60 (○)



**Рис. 3.** Частотная зависимость компонентов комплексной диэлектрической проницаемости композиционного материала на основе  $\text{BaSc}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{O}_{19}$  после помола в течение 5 мин (●), 10 (▲), 15 (×), 20 (◆), 30 (△), 35 (▽), 60 (○)

**Fig. 3.** Frequency dependence of complex magnetic permeability components for  $\text{BaSc}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{O}_{19}$ -based composite material after milling for 5 min (●), 10 (▲), 15 (×), 20 (◆), 30 (△), 35 (▽), 60 (○)

действительной части магнитной проницаемости композиционного радиопоглощающего практически отсутствует.

Таким образом, путем интенсивной механической активации в высокоэнергетической планетарной мельнице синтезированы полидисперсные гексагональные наполнители со средним размером частиц менее 100 нм и исследовано их влияние на магнитные и диэлектрические свойства в широком диапазоне частот. С точки зрения технологичности повышение удельной поверхности частиц порошкового наполнителя при уменьшении  $d_{ср}$  приводит к увеличению плотности системы «ферритмагнитный порошок — полимерное связующее» при формовании образцов для измерения или применения.

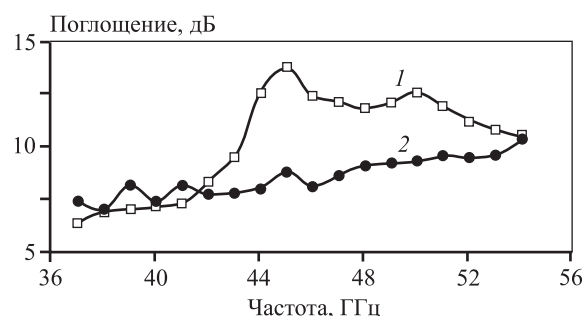
Альтернативным способом управления электродинамическими параметрами феррита с помощью механического воздействия является изменение технологического режима синтеза магнитного материала [23] путем замены стандартной стадии смешивание—помол на помол—смешивание также в высокоэнергетической мельнице. Измельчение составных компонентов синтезируемого феррита (шихты) позволяет управлять параметрами материала до процесса спекания.

Помол проводили в высокоэнергетической бисерной мельнице LabStar1 («Netcsh», Германия) до размера частиц шихты 150—300 нм. После помола порошок высушивали, прессовали и спекали при  $t = 1360^\circ\text{C}$  в течение 6 ч. Далее феррит измельчали до размеров частиц 200—500 мкм, спекали компактные образцы и измеряли их электродинамические показатели. Результаты показаны на рис. 4. Как видно, замена одной стадии в технологии привела к значительному изменению свойств материала. После помола шихты в высокоэнергетической планетарной мельнице и спекании при тех же условиях, при которых спекался материал, изготовленный без модернизации (кр. 1), на частотной зависимости поглощения (кр. 2) резонансный характер не наблюдается. На первый взгляд, это можно было бы объяснить отсутствием ферритовой фазы в композиционном материале, т.е. образец, полученный по керамической технологии с заменой стадии помола—смешивания, либо синтезировался частично, либо не синтезировался вообще, и в порошке присутствуют фазы, не обладающие резонансным поглощением.

Результаты измерения магнитного спектра данного материала при частотах резонанса домен-

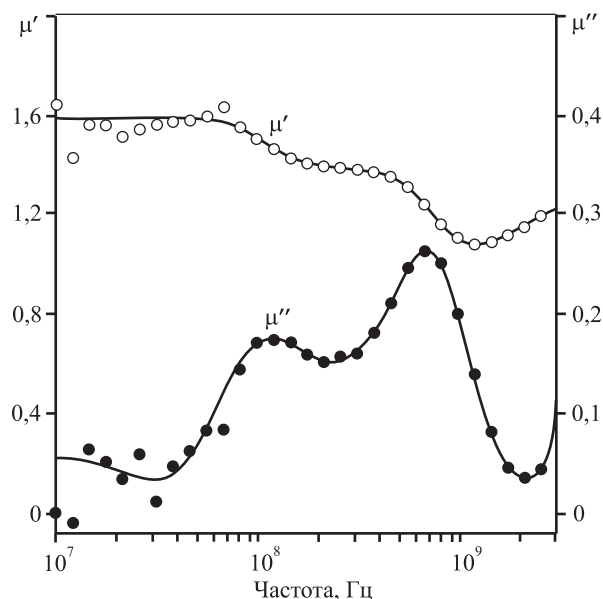
ных границ 10 МГц—3 ГГц (рис. 5) показали, что магнитный спектр данного образца схож со спектрами  $\text{SrTi}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{11,6}\text{O}_{19}$  и  $\text{BaSc}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{O}_{19}$ .

При сравнении полученных данных видно, что ферритмагнетик, прошедший помол шихты в высокоэнергетической мельнице, обладает величиной магнитных потерь, превосходящих таковые образ-



**Рис. 4.** Сравнение коэффициентов поглощения для ферритов  $\text{SrTi}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{11,6}\text{O}_{19}$ , изготовленных по обычной технологии (1) и с высокоэнергетическим помоллом шихты (2)

**Fig. 4.** Comparison of absorption coefficients for  $\text{SrTi}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{11,6}\text{O}_{19}$  ferrites produced according to a standard technology (1) and with high-energy charge milling (2)



**Рис. 5.** Магнитный спектр гексаферрита  $\text{SrTi}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{11,6}\text{O}_{19}$ , полученного из шихты, подвергнутой помоллу—смешиванию в высокоэнергетической бисерной мельнице

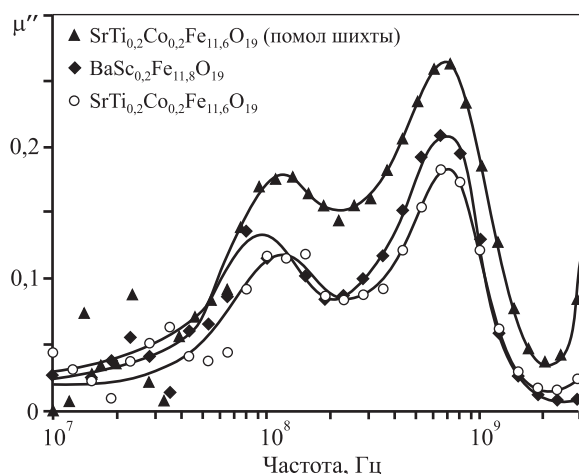
**Fig. 5.** Magnetic spectrum of  $\text{SrTi}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{11,6}\text{O}_{19}$  hexaferrite obtained from charge subjected to milling-mixing in a high-energy bead mill

цов  $\text{SrTi}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{11,6}\text{O}_{19}$  и  $\text{BaSc}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{O}_{19}$ , изготовленных по обычной керамической технологии.

Состав и кристаллическую структуру полученных материалов изучали методом рентгеновской дифрактометрии на приборе CubiX («Malvern Panalytical B.V.», Нидерланды). Сравнение рентгенограмм образцов  $\text{SrTi}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{11,6}\text{O}_{19}$ , изготовленных по стандартной и модернизированной технологиям, показало их несовпадение. Это может свидетельствовать как о присутствии гексагональной фазы с измененными параметрами кристаллической решетки, так и о наличии другой ферритовой фазы. Для более точного и детального рассмотрения и объяснения полученных характеристик необходимо провести глубокий анализ спектров с целью определения точного состава, параметров кристаллической решетки и наличия примесных фаз.

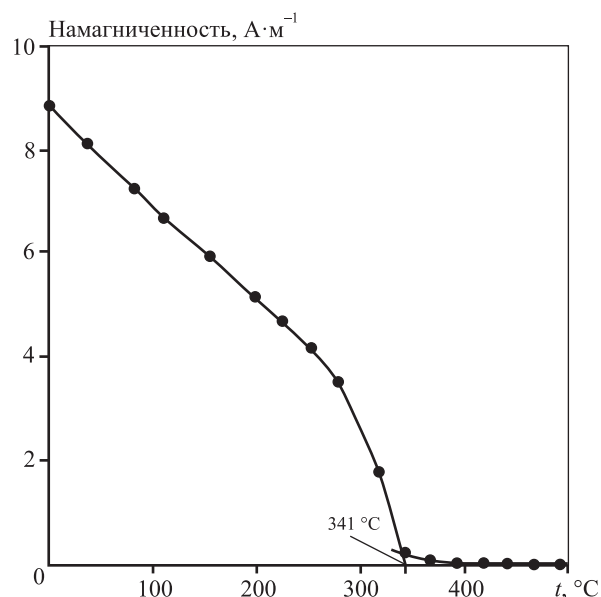
Одним из предварительных способов определения наличия гексаферритовой фазы в исследуемом материале является измерение его температуры Кюри ( $t_C$ ). Результаты ее оценки методом Фарадея приведены на рис. 7.

Полученное значение  $t_C$  составило  $341 \pm 2^\circ\text{C}$ , отсюда можно сделать следующий вывод. Поскольку температура Кюри для гексагонального феррита  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  находится в области  $450^\circ\text{C}$ , то пониженная ее величина у исследуемого материала свидетельствует либо о снижении энергии обменных взаимодействий по причине легирования феррита



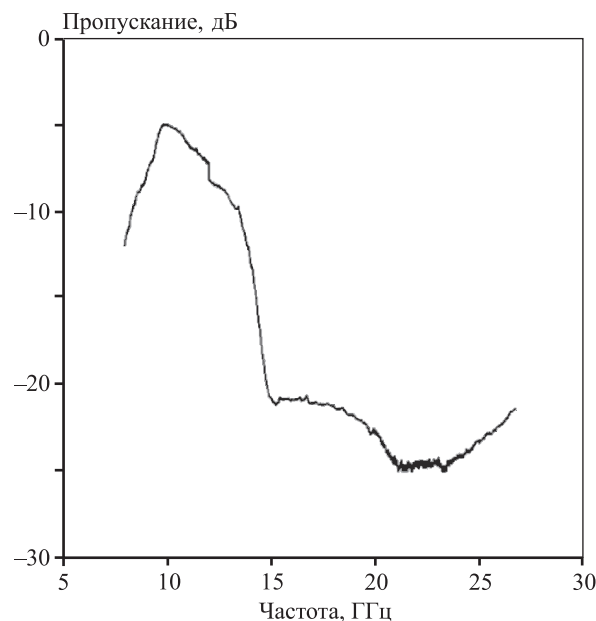
**Рис. 6.** Частотная зависимость магнитных потерь исследованных материалов на основе  $\text{SrTi}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{11,6}\text{O}_{19}$  и  $\text{BaSc}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{O}_{19}$

**Fig. 6.** Frequency dependence of magnetic losses for materials based on  $\text{SrTi}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{11,6}\text{O}_{19}$  and  $\text{BaSc}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{O}_{19}$  under study



**Рис. 7.** Температурная зависимость намагниченности феррита  $\text{SrTi}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{11,6}\text{O}_{19}$ , изготовленного по усложненной технологии с помолем шихты

**Fig. 7.** Temperature dependence of magnetization for  $\text{SrTi}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{11,6}\text{O}_{19}$  ferrite produced according to a sophisticated technology with charge milling



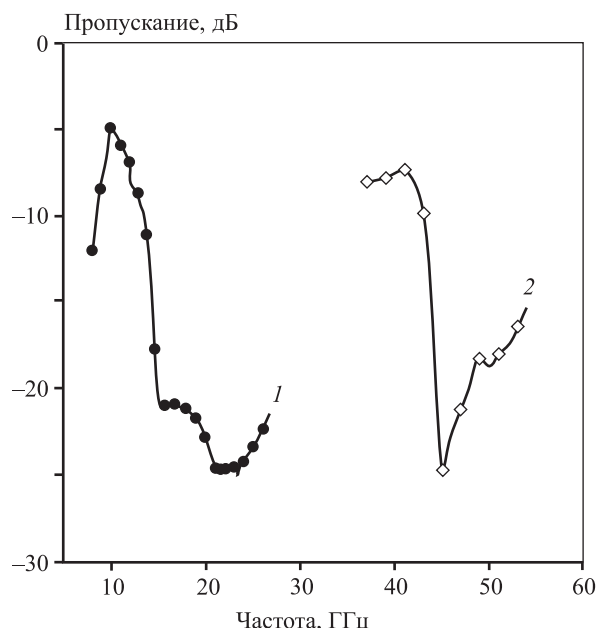
**Рис. 8.** Спектр поглощения композита на основе  $\text{SrTi}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{11,6}\text{O}_{19}$ , синтезированного по усложненной технологии (с помолом)

**Fig. 8.** Absorption spectrum for  $\text{SrTi}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{11,6}\text{O}_{19}$ -based composite synthesized according to a sophisticated technology (with milling)

ионами Ti и Co, либо о наличии в материале фазы, обладающей более низким значением  $t_C$ .

Сравнивая вышеприведенные данные по поглощению ЭМИ при ЕФМР (рис. 4) и результаты измерения магнитных потерь при резонансе доменных границ (рис. 6), можно предположить, что анизотропия не «исчезла», как это было в случае с гексаферритом  $\text{BaSc}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{O}_{19}$  (см. рис. 2 и 3), а изменилась по величине. Определить поле магнитокристаллической анизотропии можно по резонансным пикам ЕФМР. В связи с этим было проведено исследование поглощения ЭМИ с целью поиска ЕФМР. Результаты представлены на рис. 8. Хорошо видно, что использование ультрадисперсного порошка прекурсора привело к уменьшению значения энергии магнитокристаллической анизотропии и, как следствие, к снижению частоты ЕФМР феррита.

На рис. 9 приведены частотные зависимости поглощения ЭМИ для образцов гексаферрита, изготовленных по обычной технологии и из ультрадисперсного порошка прекурсора. Можно сделать



**Рис. 9.** Спектры поглощения образцов феррита  $\text{SrTi}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{11,6}\text{O}_{19}$ , изготовленных по разным технологиям

1 – усложненный метод, с помоллом (толщина образца  $h = 5$  мм),  
2 – стандартный ( $h = 2,65$  мм)

**Fig. 9.** Absorption spectra for  $\text{SrTi}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{11,6}\text{O}_{19}$  ferrite samples produced according to different technologies

1 – sophisticated method, with milling (sample thickness is  $h = 5$  мм),  
2 – standard ( $h = 2.65$  мм)

вывод, что помол шихты приводит к изменению энергии магнитокристаллической анизотропии.

## Заключение

Исследованы закономерности проявления роли размерных эффектов при формировании свойств композитных материалов. Показано, что изменение среднего размера частиц ферритмагнитного наполнителя оказывает влияние на мощность поглощаемого ЭМИ при явлении ЕФМР, а также на коэффициент потерь при резонансе доменных границ в композиционных радиопоглощающих материалах. Уменьшение среднего размера частиц ферритмагнитного наполнителя до менее чем 100 нм приводит к уменьшению поглощения ЭМИ при явлении ЕФМР до 5 дБ и существенному снижению коэффициента магнитных потерь.

Исследована возможность управления свойствами гексагональных ферритов путем изменения размера частиц прекурсора, что может послужить альтернативой методу легирования этих материалов.

Установлено, что уменьшение размера частиц прекурсора от  $\approx 20$  мкм до 50–300 нм приводит к изменению частоты ЕФМР гексаферрита  $\text{SrTi}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{11,6}\text{O}_{19}$  с 45 до  $\approx 23$  ГГц. При этом магнитные потери в образцах, изготовленных из ультрадисперсных прекурсоров, возросли по сравнению с образцом, полученным по стандартной технологии. Это позволяет говорить о перспективности данного метода в разработке современных материалов для радиоэлектроники за счет получения ультрадисперсных порошковых материалов и их применения в композиционных системах.

## Литература/References

1. Белоус А.И., Марданов М.К., Шведов С.В. СВЧ-электроника в системах радиолокации связи. Технологическая энциклопедия. Кн. 1. М.: Техносфера, 2021.  
*Belous A.I., Mardanov M.K., Shvedov S.V. Microwave-electronics in radar connection systems. Technological encyclopedia. Book 1. Moscow: Tekhnosfera, 2021 (In Russ.).*
2. El Gharbi M.M., Fernández-García R., Ahyoud S., Gil I. A review of flexible wearable antenna sensors: Design, fabrication methods, and applications. *Materials*. 2020. Vol. 13. No. 17. P. 3781–3799.
3. Латыпова А.Ф., Калинин Ю.Е. Анализ перспективных радиопоглощающих материалов. *Вестник Воронежского гос. техн. ун-та*. 2012. Т. 8. No. 6. С. 70–76.

- Latypova A.F., Kalinin Y.E. Analise of promising radio-absorbing materials. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2012. Vol. 8. No. 6. P. 70—76 (In Russ.).
4. Acharya R., Kumar D., Mathur G. Study of electromagnetic radiation effects on human body and reduction techniques. In: *Opt. Wirel. Technol.* Singapore, Springer, 2018. P. 497—505.
  5. Harris V.G. Modern microwave ferrites. *IEEE Trans. Magn.* 2011. Vol. 48. No. 3. P. 1075—1104.
  6. Ibrahim N. A., Abd Rahman T., Elijah O. Recent trend in electromagnetic radiation and compliance assessments for 5G communication. *Int. J. Electr. Comp. Eng.* 2017. Vol. 7. No. 2. P. 912—918.
  7. Von Sovskii S.V. (ed.). Ferromagnetic resonance: The phenomenon of resonant absorption of a high-frequency magnetic field in ferromagnetic substances. Elsevier, 2016.
  8. Карпов В.Н., Кутайцев А.А., Михайловский Л.К., Савченко Н.И., Чепарин В.П. Применение естественного ферромагнитного резонанса в диспергированных гексаферритах для решения задач электромагнитной совместимости. В сб.: *Тр. междунар. конф. по гиромангнитной бестоковой электронике*. М.: МЭИ, 1995. С. 426—431.  
Karpov V.N., Kitaitsev A.A., Mikhailovskiy L.K., Savtchenko N.I., Tcheparin V.P. Application of natural ferromagnetic resonance in dispersed hexaferrites to solve problems of electromagnetic compatibility. In: *Trudy mezhdunarodnoi konferentsii po giromagnitnoi bestokovoi ehlektronike*. Moscow: MPEI, 1995. P. 426—431 (In Russ.).
  9. Yang C., Liu F., Ren T.L., Liu L.T., Chen G., Guan X.K., Yue Z.X. Ferrite-partially-filled on-chip RF inductor fabricated using low-temperature nano-powder-mixed-photolithography filling technique for standard CMOS. In: *International Electron Devices Meeting. IEEE*. 2007. P. 1038—1040.
  10. Bae S., Hong Y.K., Lee J.J., Seong W.M., Kum J.S., Ahn W.K., Park J.H. Miniaturized broadband ferrite T-DMB antenna for mobile-phone applications. *IEEE Trans. Magn.* 2010. Vol. 46. No. 6. P. 2361—2364.
  11. Khanna V.K. Emerging trends in ultra-miniaturized CMOS (complementary metal-oxide-semiconductor) transistors, single-electron, and molecular-scale devices: A comparative analysis for high-performance computational nanoelectronics. *J. Sci. Industr. Res.* 2004. Vol. 63. No. 10. P. 795—806.
  12. Петрович Н.Е., Журавлев В.А., Политов М.В. Магнитные свойства наноразмерных порошков гексаферритов. *Вестник Томского гос. ун-та*. 2003. No. 278. С. 70—72.  
Petrovitch N.E., Zhuravlev V.A., Politov M.V. Magnetic properties of nanoscale hexaferrite powders. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta*. 2003. No. 278. P. 70—72 (In Russ.).
  13. Drmota A., Koselj J., Drofenik M., Žnidaršič A. Electromagnetic wave absorption of polymeric nanocomposites based on ferrite with a spinel and hexagonal crystal structure. *J. Magnetism and Magnetic Mater.* 2012. Vol. 324. No. 6. P. 1225—1229.
  14. Houbi A., Aldashevich Z.A., Atassi Y., Telmanovna Z.B., Saule M., Kubanych K. Microwave absorbing properties of ferrites and their composites. A review. *J. Magnetism and Magnetic Mater.* 2021. Vol. 529. P. 167839.
  15. Морченко А.Т. К моделированию структуры и условий поглощения электромагнитного излучения в феррит-диэлектрических композитах с использованием представлений эффективной среды. *Изв. РАН. Сер. физическая*. 2014. Т. 78. No. 11. С. 1482—1490.  
Morchenko A.T. To model the structure and conditions of electromagnetic radiation absorption in ferrite-dielectric composites using representations of the effective medium. *Izv. RAS. Seriya Fizicheskaya*. 2014. Vol. 78. No. 11. P. 1482—1490 (In Russ.).
  16. Ультрадисперсные наноразмерные порошки: Создание, строение, производство и применение. Под ред. акад. В.М. Бузника. Томск: Изд-во НТЛ, 2009.  
Buznik V.M. (ed.). Ultrafine nanoscale powders: Creation, structure, production and application. Tomsk: NTL, 2009 (In Russ.).
  17. McHenry M.E., Willard M.A., Laughlin D.E. Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets. *Progr. Mater. Sci.* 1999. Vol. 44. No. 4. P. 291—433.
  18. Ristanović Z., Kalezić—Glišović A., Mitrović N., Đukić S., Kosanović D., Maričić A. The influence of mechanochemical activation and thermal treatment on magnetic properties of the BaTiO<sub>3</sub>—Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> powder mixture. *Sci. Sintering*. 2015. Vol. 47. No. 1. P. 3—14. DOI:10.2298/SOS141121001R.
  19. Petrovskij E., Alcalá M.D., Criado J.M., Grygar T., Kapičková A., Šubrt J. Magnetic properties of magnetite prepared by ball-milling of hematite with iron. *J. Magnetism and Magnetic Mater.* 2010. No. 1-3. P. 257—273.
  20. Айзикович Б.В., Алексеев А.Г., Клиодт М.Ф., Старостин А.П. Теоретические основы создания радиопоглощающих покрытий на основе наноструктурированных материалов. *Труды ЦНИИ им. акад. А.Н. Крылова*. 2006. No. 30 (314). С. 136—145.  
Aizikovitch B.V., Alekseev A.G., Kliodt M.F., Starostin A.P. Theoretical foundations of the creation of radio-absorbing coatings based on nanostructured materials. *Trudy TsNII im. akad. A.N. Krylova*. 2006. No. 30 (314). P. 136—145 (In Russ.).
  21. Naiden E.P., Zhuravlyov R.A., Itin V.I., Terekhova O.G., Politov M.V., Lopushniak Y.M., Tcherbakov V.E. Magnetic properties of hexaferrite nanosized powders produced via mechanoactivation. *Sci. Sintering*. 2005. Vol. 37. No. 2. P. 107—114.
  22. Petrovskij E., Alcalá M.D., Criado J.M., Gryga, T., Kapičková A., Šubrt J. Magnetic properties of magnetite prepared by ball-milling of hematite with iron. *J. Magnetism and Magnetic Mater.* 2000. Vol. 210. No. 1-3. P. 257—273.
  23. Hajalilou A., Mazlan S.A. A review on preparation techniques for synthesis of nanocrystalline soft magnetic ferrites and investigation on the effects of microstructure features on magnetic properties. *Appl. Phys. A*. 2016. Vol. 122. No. 7. P. 1—15.

УДК 621.762.2+666.3+544.452

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-2-22-37

## Азидный самораспространяющийся высокотемпературный синтез высокодисперсных керамических нитридно-карбидных порошковых композиций TiN–SiC

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

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

Статья поступила в редакцию 24.01.22 г., доработана 21.02.22 г., подписана в печать 28.02.22 г.

**Аннотация:** Рассмотрено применение процесса азидного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-Аз) для получения высокодисперсной порошковой керамической композиции TiN–SiC с теоретическим молярным соотношением нитридной и карбидной фаз от 1 : 4 до 4 : 1 с использованием процесса горения смесей порошковых реагентов соответствующего состава: азиды натрия  $\text{NaN}_3$ , галоидных солей  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , титана, кремния и углерода, в атмосфере газообразного азота. Термодинамические расчеты с применением компьютерной программы Thermo показали оптимальное давление азота в реакторе около 4 МПа и что в зависимости от состава реагентов конечный состав продуктов СВС-Аз может быть совершенно разным: включать только целевые фазы (TiN–SiC); наряду с целевыми фазами содержать примеси фаз нитрида кремния и свободного углерода (TiN–SiC– $\text{Si}_3\text{N}_4$ –C); состоять только из фаз нитридов и свободного углерода (TiN– $\text{Si}_3\text{N}_4$ –C). Установлено, что в случае применения галоидной соли  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  образуются только целевые фазы TiN и SiC при любом соотношении нитридной и карбидной фаз в конечном составе порошковой композиции. При использовании галоидных солей  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  и  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  целевые фазы TiN и SiC синтезируются при повышенном содержании титана в составе реагентов, т.е. только в случаях получения композиций с повышенным содержанием нитридной фазы TiN : SiC = 2 : 1 и 4 : 1. Экспериментальные исследования продуктов горения с применением растровой электронной микроскопии, энергодисперсионного и рентгенофазового методов анализа показали, что они существенно отличаются от теоретических составов продуктов полным отсутствием или сильно пониженным количеством фазы SiC в конечном составе порошковых композиций, синтезированных в режиме горения шихт с углеродом в насыпном состоянии, и в то же время отсутствием свободного углерода в конечном составе полученных порошков. Такое отличие объяснено тем, что при инициировании горения смеси порошков кремния и углерода сначала на первой стадии происходит синтез нитрида кремния с подъемом температуры до высоких значений, превышающих примерно 1900 °С, при которых синтезированный  $\text{Si}_3\text{N}_4$  диссоциирует, а затем на второй стадии возникающий кремний реагирует с углеродом, образуя SiC, более стабильный при высоких температурах. Но при горении очень мелкие легкие частицы технического углерода (сажи) могут удаляться (выдуваться) из горящего высокопористого шихтового образца насыпной плотности выделяющимися на первой стадии горения газами и не участвовать в превращении  $\text{Si}_3\text{N}_4$  в SiC. В связи с этим в случаях сжигания шихт с небольшим содержанием углерода карбид кремния или совсем отсутствует, или образуется в малом количестве по сравнению с теоретически возможным, а основным компонентом композиции остается нитрид кремния  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . При сжигании шихт с большим содержанием углерода формируется заметное количество SiC, но оно значительно меньше возможного теоретического, разница между которыми замещается содержанием нитрида кремния. Таким образом, впервые экспериментально показана возможность применения процесса СВС для получения композиций высокодисперсных керамических порошков TiN– $\text{Si}_3\text{N}_4$  и TiN– $\text{Si}_3\text{N}_4$ –SiC, состоящих из смеси наноразмерных (менее 100 нм) и субмикронных (от 100 до 500 нм) частиц при сравнительно малом содержании примеси свободного кремния (менее 1,4 %).

**Ключевые слова:** азид натрия, гексафтортитанат аммония, гексафторсикат натрия, гексафторсиликат аммония, горение, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), порошковые композиции, нитридно-карбидные композиции, TiN–SiC.

**Титова Ю.В.** – канд. техн. наук, доцент кафедры металловедения, порошковой металлургии, наноматериалов (МПМН), СамГТУ (443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244). E-mail: titova600@mail.ru.

**Амосов А.П.** – докт. физ.-мат. наук, проф., зав. кафедрой МПМН, СамГТУ. E-mail: egundor@yandex.ru.

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

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

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

**Для цитирования:** Титова Ю.В., Амосов А.П., Майдан Д.А., Белова Г.С., Минеханова А.Ф. Азидный самораспространяющийся высокотемпературный синтез высокодисперсных керамических нитридно-карбидных порошковых композиций TiN–SiC. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2022. Т. 16. № 2. С. 22–37.

DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-2-22-37.

## Azide self-propagating high-temperature synthesis of highly dispersed TiN–SiC ceramic nitride-carbide powder composites

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

Samara State Technical University (SamSTU), Samara, Russia

Received 24.01.2022, revised 21.02.2022, accepted for publication 28.02.2022

**Abstract:** The study covers the method of azide self-propagating high-temperature synthesis (SHS-Az) to obtain a highly dispersed TiN–SiC ceramic composite with a theoretical ratio of nitride and carbide phases from 1 : 4 to 4 : 1 (in moles) using the combustion of the corresponding composition of powder reagent mixtures:  $\text{NaN}_3$  sodium azide,  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  and  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  halide salts, titanium, silicon and carbon in a nitrogen gas atmosphere. Thermodynamic calculations using the Thermo computer program showed that the optimum nitrogen pressure in the reactor is about 4 MPa, and the final composition of SHS-Az products can be completely different depending on the composition of reagents: it may include only target phases (TiN–SiC), contain silicon nitride and free carbon phases impurities (TiN–SiC– $\text{Si}_3\text{N}_4$ –C) along with the target phases or consist only of nitride and free carbon phases (TiN– $\text{Si}_3\text{N}_4$ –C). It was found that only target TiN and SiC phases are formed when using halide salt  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ , at any ratio of nitride and carbide phases in the final powder composition. In cases where halide salts  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  and  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  are used, target TiN and SiC phases are synthesized with an increased titanium content in reagents, i.e. only when composites of the 2TiN–SiC and 4TiN–SiC with an increased content nitride phase are obtained. Experimental studies of combustion products using scanning electron microscopy, energy dispersion analysis and X-ray phase analysis showed that they differ significantly from the theoretical compositions of products by the completely absent or significantly reduced SiC phase content in the final composition of powder composites synthesized during the combustion of bulk charge with carbon, and at the same time the absence of free carbon in the final composition of powder composites obtained. This difference is explained by the fact that when the combustion of a silicon and carbon powder mixture is initiated, silicon nitride is synthesized at the first stage with the temperature rising to high values of about over 1900 °C, at which the synthesized  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dissociates, and then at the second stage the resulting silicon reacts with carbon to form SiC that is more stable at high temperatures. But during combustion, very small light particles of carbon black (soot) may be removed (blown out) from a burning highly porous charge sample of bulk density by gases released at the first stage of combustion and not participate in the transformation of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  into SiC. In this regard, in case of low-carbon charge combustion, silicon carbide either does not form at all, or it is formed in small quantities compared to the theoretically possible amount, and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  silicon nitride remains the main component of the composite. A noticeable amount of SiC is formed only when burning high-carbon charges, but this amount is significantly less than the possible theoretical one, and the difference between them is replaced by the silicon nitride content. Therefore, it was experimentally shown for the first time that the SHS process can be used to obtain composites of highly dispersed ceramic powders TiN– $\text{Si}_3\text{N}_4$  and TiN– $\text{Si}_3\text{N}_4$ –SiC consisting of a mixture of nanoscale (less than 100 nm) and submicron (100 to 500 nm) particles with a relatively low content of free silicon admixture (less than 1.4 %).

**Keywords:** sodium azide, ammonium hexafluorotitanate, sodium hexafluorosilicate, ammonium hexafluorosilicate, combustion, self-propagating high-temperature synthesis (SHS), powder compositions, nitride-carbide compositions, TiN–SiC.

**Titova Yu.V.** – Cand. Sci. (Eng.), Associate prof., Department of metallurgy, powder metallurgy, nanomaterials (MPMN), Samara State Technical University (SamSTU) (443100, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya str., 244). E-mail: titova600@mail.ru.

**Amosov A.P.** – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Head of the Department of MPMN, SamSTU. E-mail: egundor@yandex.ru.

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

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

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

**For citation:** Titova Yu.V., Amosov A.P., Maidan D.A., Belova G.S., Minekhanova A.F. Azide self-propagating high-temperature synthesis of highly dispersed TiN–SiC ceramic nitride-carbide powder composites. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2022. Vol. 16. No. 2. P. 22–37 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-2-22-37.

## Введение

К высокодисперсным относятся наноразмерные (1–100 нм) и субмикронные (0,1–1,0 мкм) порошки [1]. Результаты большого числа исследований показывают, что объединение высокодисперсных порошков нитрида титана (TiN) и карбида кремния (SiC) в композиционном мате-

риале (KM) TiN–SiC позволяет использовать достоинства каждой из этих однофазных керамик и получать композиционную керамику со значительно улучшенными свойствами [2–6]. При получении этих композитов *ex situ* методами, как традиционными (спеканием без приложения дав-

ления или горячим прессованием), так и новыми (искровым плазменным спеканием и микроволновым спеканием), используются механические смеси предварительно изготовленных высокодисперсных порошков TiN и SiC, что достаточно трудоемко и недешево, так как они, особенно нанопорошки, дороги, а механическое смешивание является длительным и не гарантирует образования однородных смесей с нанопорошками. В этом отношении более перспективно применение химических методов *in situ* получения смесей высокодисперсных порошков с высокой однородностью, синтезируемых непосредственно во время их изготовления из недорогих реагентов [5, 6], среди которых важное место занимает метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), или синтеза горением [7–9].

Композиты SiC–TiN получают спеканием без приложения давления [10]. Смешивание нитевидных кристаллов SiC и наночастиц TiN повысило относительную плотность с 95,8 до 98,1 %, а также механические свойства керамики на основе SiC. Микротвердость возросла до 26,65 ГПа для КМ состава SiC–TiN по сравнению с монокристаллическим карбидом кремния, для которого она составляла 18,19 ГПа. Композиты с наночастицами TiN имеют тонкую микроструктуру, что указывает на то, что более мелкие частицы более эффективны в сдерживании роста зерен во время уплотнения. Вязкость разрушения изменяется аналогично микротвердости и достигает наибольшего значения 8,69 МПа·м<sup>1/2</sup>. При этом самая высокая прочность на изгиб составила 1122 МПа. На основании этого исследования сделан вывод, что наночастицы TiN и нитевидные кристаллы SiC оказывают сильное влияние на механические свойства керамики на основе SiC, при этом основными механизмами упрочнения являются отклонение и перекрытие трещин [10].

Трехфазный керамический КМ, состоящий из матрицы Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, армированной частицами TiN и SiC, был получен методом горячего прессования [11]. Было обнаружено, что состав Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>–TiN–SiC обладает интересным сочетанием высокой абразивной износостойкости, низкого коэффициента трения и высокой твердости, что расширяет области его применения. Среднее значение твердости композита Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>–TiN–SiC составило 1768 HV, а Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>–SiC — 1810 HV, в то время как каждый из однофазных керамических материалов Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и TiN имеет твердость по Виккерсу ниже 1400 HV. Сред-

няя вязкость разрушения композита Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>–TiN–SiC составила 4,39 МПа·м<sup>1/2</sup>, что выгодно отличается от горячепрессованного Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (4,26 МПа·м<sup>1/2</sup>), хотя и несколько ниже, чем у КМ, армированных TiN и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>–SiC [11].

Спрессованные образцы из карбида кремния с добавкой наночастиц TiN авторы [13] подвергали жидкофазному спеканию в вакуумной печи при  $t = 1950$  °С в течение 15 мин, а затем при 1850 °С в течение 1 ч. Результаты исследования показали, что повышение характеристик керамики на основе SiC достигается только при определенном содержании наночастиц TiN. Так, керамика из карбида кремния с 5 мас.% наночастиц TiN обладает высокой плотностью, однородной микроструктурой и превосходными механическими свойствами. Механизм упрочнения такой керамики в основном обусловлен термическими остаточными напряжениями, изгибом и перекрытием трещин.

Прочность на изгиб и вязкость разрушения спеченного материала в основном зависят от плотности и размера зерна керамики. Хотя размер зерна спеченного материала уменьшается при добавлении наночастиц TiN, относительная плотность становится очевидно ниже при высокой пористости, что приводит к более низкой прочности на изгиб и вязкости разрушения. При этом в результате взаимодействия наночастиц TiN с матрицей образуется новая фаза карбида титана (TiC), обладающая повышенной твердостью по сравнению с TiN. Поэтому твердость спеченной керамики с 10 и 15 мас.% наночастиц TiN выше, чем содержащей 5 мас.% наночастиц TiN, которая имеет прочность на изгиб, твердость и вязкость разрушения 686 МПа, 92 HRA и 7,04 МПа·м<sup>1/2</sup> соответственно.

Таким образом, добавление наночастиц TiN является эффективным подходом для улучшения механических характеристик керамики из карбида кремния [13]. Недостатком перечисленных *ex situ* способов получения композитов является то, что они многостадийны и сложны, а готовые изделия достаточно дороги, так как используются дорогостоящий нанопорошок TiN, а также карбидокремниевые волокна.

Введение вторичных фаз, а именно производство КМ с керамической матрицей, дает много заметных преимуществ, таких как лучшая вязкость разрушения, по сравнению с неармированной керамикой [5, 6, 14, 15]. Более того, недавние исследования показали, что образование фаз *in situ* во время процессов реакционного спекания дает дополни-

тельные преимущества по сравнению с композициями, которые изготавливаются традиционными способами *ex situ*. Среди основных преимуществ методов *in situ* можно назвать улучшенные механические характеристики, возможность получения уникальной микроструктуры, простоту процесса и дешевое исходное сырье [16].

Как уже отмечалось, среди *in situ* методов получения КМ с керамическими компонентами важное место занимает технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), или синтеза горением [7–9]. Например, композиты  $\text{Si}_3\text{N}_4$ –TiN–SiC были синтезированы из смесей  $\text{TiSi}_2$  и SiC реакцией горения при высоком давлении азота (10–130 МПа) [17]. Анализ механизма азотирования  $\text{TiSi}_2$  показал, что вначале образуются TiN и Si, а при дальнейшем азотировании кремния — фаза  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . При более высоком давлении азота реакция азотирования завершается, и таким образом были получены относительно плотные композиты  $\text{Si}_3\text{N}_4$ –TiN–SiC.

Процесс СВС привлекателен своей простотой и экономичностью. Он используется для получения как исходных керамических порошков, в том числе композитных, так и сразу спеченных керамических материалов. Этот процесс предоставляет большие возможности по регулированию дисперсности и структуры синтезируемых керамических порошков, доведению их до наноразмерного уровня [18, 19]. Для этого применяются различные приемы:

- уменьшение температуры горения;
- использование конденсированных и газообразных побочных продуктов, разделяющих синтезируемые частицы и препятствующих их росту;
- применение в качестве исходных реагентов не порошков чистых элементов, например металлов, а их химических соединений (прекурсоров) и т.д.

В частности, при синтезе нитридов такие возможности реализуются в азидном процессе СВС (обозначаемом как СВС–Аз), в котором в качестве азотирующего реагента используется не газообразный азот, а порошок азиды натрия  $\text{NaN}_3$ , а также галоидные соли [19, 20]. Метод СВС–Аз также отличается тем, что в качестве исходных компонентов могут применяться дешевые порошки микронных размеров, которые к тому же значительно легче смешиваются. Реакции СВС–Аз протекают преимущественно в газофазном состоянии, а газы смешиваются очень быстро и легко, что приво-

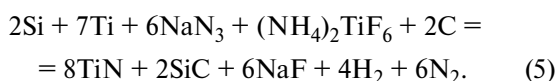
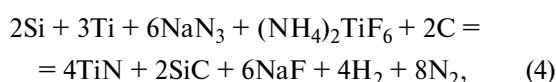
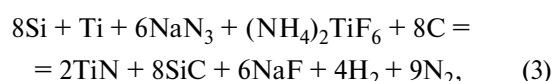
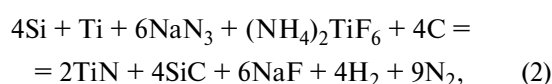
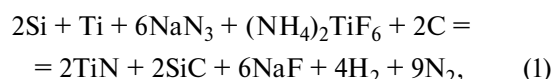
дит после реагирования и конденсации продуктов реакции к образованию *in situ* однородной смеси высокодисперсных порошков [21]. Указанные подходы в применении СВС–Аз для получения композиционных нанопорошков нитридов и карбидов были использованы для получения композиции  $\text{AlN}$ –SiC [22].

В настоящей работе впервые исследуется применение для синтеза высокодисперсной порошковой композиции TiN–SiC метода СВС–Аз с использованием в качестве азотирующего реагента азиды натрия  $\text{NaN}_3$ , а также трех галоидных солей:  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  (1),  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  (2) и  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (3).

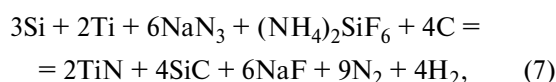
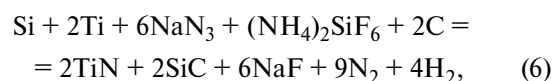
## Материалы и методы исследований

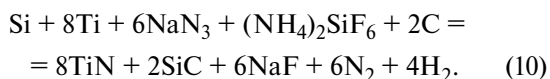
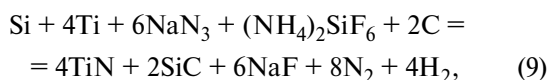
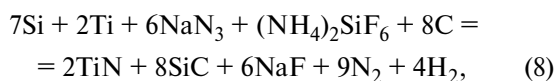
Известны составы смесей для получения методом СВС–Аз однофазных порошков TiN и SiC [20–24], из анализа которых для синтеза высокодисперсной порошковой композиции TiN–SiC с мольным соотношением фаз от 1 : 4 до 4 : 1 в настоящей работе были использованы следующие уравнения.

### Система с галоидной солью 1: Si–Ti– $\text{NaN}_3$ – $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ –C

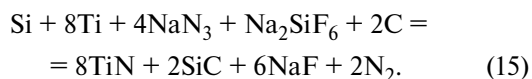
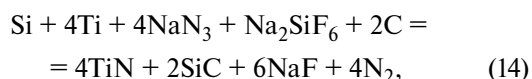
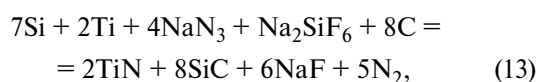
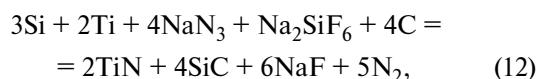
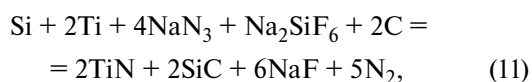


### Система с галоидной солью 2: Si–Ti– $\text{NaN}_3$ – $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ –C





**Система с галоидной солью 3:**  
**Si–Ti–NaN<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>–C**



В экспериментах в качестве исходного сырья использовались:

— порошок кремния марки Кр0 (содержание основного вещества  $\geq 98,8$  мас.%, средний размер частиц  $d = 5$  мкм);

— порошок титана мелкий марки ПТМ-3 ( $\geq 99,12$  мас.%,  $d = 15$  мкм);

— порошок гексафтортитаната аммония классификации Ч ( $\geq 99,0$  мас.%,  $d = 50$  мкм);

— порошок гексафторсиликата аммония классификации Ч ( $\geq 98,97$  мас.%,  $d = 50$  мкм);

— порошок гексафторсиликата натрия классификации Ч ( $\geq 99,1$  мас.%,  $d = 50$  мкм);

— порошок азиды натрия классификации Ч ( $\geq 98,71$  мас.%,  $d = 100$  мкм);

— сажа марки П701 ( $\geq 99,7$  мас.%,  $d = 70$  нм, средний размер агломератов 1 мкм).

Термодинамический анализ возможности синтеза целевой композиции TiN–SiC осуществляли с применением компьютерной программы Thermo, разработанной в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения

им. А.Г. Мержанова РАН (г. Черноголовка, Московская обл.) [8]. Характеристики равновесия рассчитывали на основе минимизации термодинамического потенциала системы, выражение для которого учитывает вклады термодинамических потенциалов всех соединений, содержащихся в системе, с учетом их концентраций. Программа Thermo позволяет определить состав равновесных продуктов синтеза, адиабатическую температуру, объем, занимаемый газообразными продуктами в зависимости от состава реагентов, суммарное давление равновесных газообразных продуктов.

При экспериментальном исследовании смесь высушенных исходных порошков, взятых в заданном соотношении, перемешивали вручную в фарфоровой ступке в течение 5–10 мин до визуального равномерного распределения компонентов. Подготовленную смесь порошков (шихту) засыпали в кальковый стаканчик диаметром 30 мм и высотой 45 мм, помещали в фильтрующую сборку из углеткани и вставляли 2 вольфрам-рениевые термопары. Насыпная относительная плотность порошковых смесей составляла в среднем 40 % от максимально возможной плотности беспористых смесей заданных составов. Собранную конструкцию устанавливали на предметную полочку лабораторного реактора СВС-Аз постоянного давления с рабочим объемом 4,5 л [23]. В реакторе создавалось давление газообразного азота 4 МПа и электрической вольфрамовой спиралью накаливания инициировалось горение. После синтеза образец извлекали из реактора и разрушали вручную до сыпучего порошкообразного состояния в фарфоровой ступке. Затем порошкообразный продукт горения промывали дистиллированной водой от остатка побочного продукта (фторида натрия) до кислотно-щелочного баланса промывной воды  $\text{pH} = 8$ .

Фазовый состав синтезированных продуктов определяли на порошковом рентгеновском дифрактометре ARL X'trA-138 (Швейцария), оснащенном рентгеновской трубкой с медным анодом максимальной мощностью 2200 Вт. Сканирование проводили в диапазоне углов  $2\theta = 20\div 80$  град со скоростью 2 град/мин. Расшифровку дифрактограмм и количественную оценку фазового состава выполняли методом Ритвельда в программе PDXL 1.8 с использованием баз кристаллографических данных PDF-2009 и COD-2019. Исследование морфологии, размера частиц и элементного состава синтезированных композиций проводили

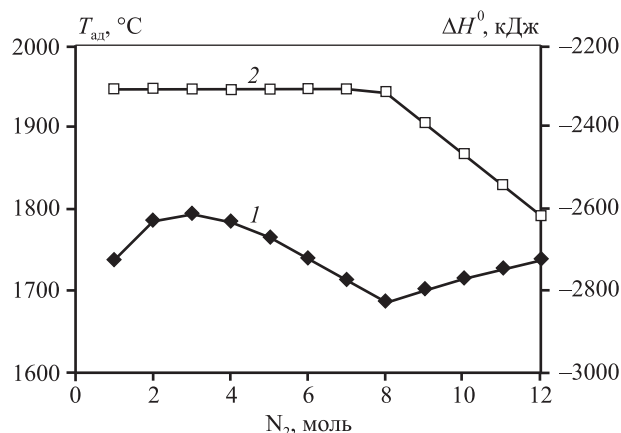
на растровом электронном микроскопе JSM-6390A фирмы «Jeol» (Япония) с приставкой энергодисперсионной спектроскопии Jeol JED-2200.

## Результаты термодинамических исследований и их обсуждение

Результаты исследования для исходных смесей порошков разного состава зависимости адиабатической температуры, стандартной теплоты и равновесного состава продуктов реакции CBC композиции TiN—SiC от давления (количества) азота ( $P_{N_2}$ ) в реакторе позволили установить его интервалы, в которых, согласно теоретическим расчетам, должны образовываться обе целевые фазы TiN и SiC. Эксперименты проводились в диапазоне  $P_{N_2}$  от 0,53 МПа (1 моль  $N_2$ ) до 6,50 МПа (12 моль  $N_2$ ) в реакторе объемом 4,5 л.

Типичные результаты на примере реакции CBC для смеси  $2Si + Ti + 6NaN_3 + (NH_4)_2TiF_6 + 2C$  приведены на рис. 1 и в табл. 1. Видно, что при содержании азота в реакторе более 7 моль возможно появление примесей нитрида кремния и свободного углерода. Поэтому дальнейшие термодинамические расчеты проводились с учетом присутствия молекулярного азота  $N_2$  в количестве 7 моль, что соответствует  $P_{N_2} = 3,9$  МПа.

Отметим, что соотношение исходных компо-



**Рис. 1.** Зависимость адиабатической температуры (1) и стандартной энтальпии (2) реакции смеси  $2Si + Ti + 6NaN_3 + (NH_4)_2TiF_6 + 2C$  от количества азота в реакторе

**Fig. 1.** Dependence of adiabatic temperature (1) and standard enthalpy (2) of  $2Si + Ti + 6NaN_3 + (NH_4)_2TiF_6 + 2C$  mixture reaction on nitrogen amount in the reactor

нентов в смеси может оказывать разное влияние на величины адиабатической температуры ( $T_{ад}$ ), стандартной энтальпии ( $\Delta H^0$ ) и равновесного состава продуктов реакции.

Для системы  $xSi-yTi-NaN_3-(NH_4)_2TiF_6-xC$ , содержащей галоидную соль 1 (табл. 2), при увели-

**Таблица 1. Зависимость равновесного состава продуктов реакции смеси  $2Si + Ti + 6NaN_3 + (NH_4)_2TiF_6 + 2C$  от количества и давления азота в реакторе**

**Table 1.** Dependence of equilibrium composition of  $2Si + Ti + 6NaN_3 + (NH_4)_2TiF_6 + 2C$  mixture reaction products on nitrogen amount and pressure in the reactor

| $N_2$ , моль | $P_{N_2}$ , МПа | Состав, моль |      |      |       |       |           |      |
|--------------|-----------------|--------------|------|------|-------|-------|-----------|------|
|              |                 | SiC          | TiN  | NaF  | $H_2$ | $N_2$ | $Si_3N_4$ | C    |
| 1            | 0,53            | 2,00         | 2,00 | 6,00 | 4,00  | 10,00 | —         | —    |
| 2            | 1,07            | 2,00         | 2,00 | 6,00 | 4,00  | 11,00 | —         | —    |
| 3            | 1,60            | 2,00         | 2,00 | 6,00 | 4,00  | 12,00 | —         | —    |
| 4            | 2,13            | 2,00         | 2,00 | 6,00 | 4,00  | 13,00 | —         | —    |
| 5            | 2,66            | 2,00         | 2,00 | 6,00 | 4,00  | 14,00 | —         | —    |
| 6            | 3,20            | 2,00         | 2,00 | 6,00 | 4,00  | 15,00 | —         | —    |
| 7            | 3,73            | 2,00         | 2,00 | 6,00 | 4,00  | 16,00 | —         | —    |
| 8            | 4,27            | 1,96         | 2,00 | 6,00 | 4,00  | 16,97 | 0,01      | 0,04 |
| 9            | 4,80            | 1,55         | 2,00 | 6,00 | 4,00  | 17,70 | 0,15      | 0,45 |
| 10           | 5,33            | 1,14         | 2,00 | 6,00 | 4,00  | 18,42 | 0,29      | 0,86 |
| 11           | 5,87            | 0,73         | 2,00 | 6,00 | 4,00  | 19,15 | 0,42      | 1,27 |
| 12           | 6,50            | 0,32         | 2,00 | 6,00 | 4,00  | 19,88 | 0,56      | 1,68 |

чении количества кремния ( $x$ ) в исходной смеси с 2 до 8 моль адиабатическая температура горения смеси возрастает незначительно с 1691 до 1712 °С, а энтальпия образования продуктов реакции (здесь и далее по модулю) — с –2308 до –2704 кДж. При увеличении содержания титана ( $y$ ) в исходной смеси с 1 до 7 моль, напротив,  $T_{ад}$  возрастает с 1712 до 2277 °С, а  $\Delta H^0$  — с –2308 до –4336 кДж. Продукты горения системы  $xSi-yTi-NaN_3-(NH_4)_2TiF_6-xC$ , согласно данным термодинамического анализа, содержат целевые фазы TiN и SiC.

В системе  $xSi-yTi-NaN_3-(NH_4)_2SiF_6-(x+1)C$  с галоидной солью 2 при увеличении содержания кремния в исходной смеси с  $x = 1$  до 7 моль адиабатическая температура горения смеси возрастает незначительно с 1557 до 1666 °С, а энтальпия образования продуктов реакции — с –2057 до –2638 кДж (табл. 3). При повышении содержания титана в исходной смеси с  $y = 2$  до 8 моль величина  $T_{ад}$  увеличивается с 1557 до 2127 °С, а  $\Delta H^0$  — с –2057 до –3718 кДж. Продукты горения системы  $xSi-yTi-NaN_3-(NH_4)_2SiF_6-(x+1)C$ , согласно ре-

зультатам термодинамического анализа, содержат необходимые целевые фазы TiN и SiC, за исключением смеси  $Si + 2Ti + 6NaN_3 + (NH_4)_2SiF_6 + 2C$ , в которой, по данным теоретического расчета, вместо SiC образуется  $Si_3N_4$ . Нитрид кремния в количестве до 1 моль и свободный углерод до 3 моль присутствуют в продуктах реакций (6)–(8), а содержание карбида кремния значительно меньше (на 2–3 моль), чем в правых частях этих уравнений.

В системе  $xSi-yTi-NaN_3-Na_2SiF_6-(x+1)C$  с галоидной солью 3 при увеличении содержания кремния в исходной смеси с  $x = 1$  до 7 моль адиабатическая температура горения смеси незначительно увеличивается с 1665 до 1695 °С, а энтальпия образования продуктов реакции — с –1790 до –2260 кДж (табл. 4). При повышении содержания титана в исходной смеси с  $y = 2$  до 8 моль величина  $T_{ад}$  возрастает с 1665 до 2302 °С, а  $\Delta H^0$  — с –1790 до –3450 кДж. По данным термодинамического анализа продукты горения системы  $xSi-yTi-NaN_3-Na_2SiF_6-(x+1)C$  содержат необходимые

Таблица 2. Зависимость адиабатической температуры, стандартной энтальпии и равновесного состава продуктов реакции от соотношения компонентов в смеси  $xSi-yTi-NaN_3-(NH_4)_2TiF_6-xC$

Table 2. Dependence of adiabatic temperature, standard enthalpy and equilibrium composition of reaction products on the ratio of components in  $xSi-yTi-NaN_3-(NH_4)_2TiF_6-xC$  mixture

| Исходная смесь                            | Состав, моль |      |      |                |                | $T_{ад}, ^\circ C$ | $\Delta H^0, кДж$ |
|-------------------------------------------|--------------|------|------|----------------|----------------|--------------------|-------------------|
|                                           | SiC          | TiN  | NaF  | H <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> |                    |                   |
| $2Si + Ti + 6NaN_3 + (NH_4)_2TiF_6 + 2C$  | 2,00         | 2,00 | 6,00 | 4,00           | 16,00          | 1691               | –2308             |
| $4Si + Ti + 6NaN_3 + (NH_4)_2TiF_6 + 4C$  | 4,00         | 2,00 | 6,00 | 4,00           | 16,00          | 1704               | –2440             |
| $8Si + Ti + 6NaN_3 + (NH_4)_2TiF_6 + 8C$  | 8,00         | 2,00 | 6,00 | 4,00           | 16,00          | 1712               | –2704             |
| $2Si + 3Ti + 6NaN_3 + (NH_4)_2TiF_6 + 2C$ | 2,00         | 4,00 | 6,00 | 4,00           | 15,00          | 1974               | –2984             |
| $2Si + 7Ti + 6NaN_3 + (NH_4)_2TiF_6 + 2C$ | 2,00         | 8,00 | 6,00 | 4,00           | 13,00          | 2277               | –4336             |

Таблица 3. Зависимость адиабатической температуры, стандартной энтальпии и равновесного состава продуктов реакции от соотношения компонентов в смеси  $xSi-yTi-NaN_3-(NH_4)_2SiF_6-(x+1)C$

Table 3. Dependence of adiabatic temperature, standard enthalpy and equilibrium composition of reaction products on the ratio of components in  $xSi-yTi-NaN_3-(NH_4)_2SiF_6-(x+1)C$  mixture

| Исходная смесь                            | Состав, моль |                                |      |      |                |                |      | $T_{ад}, ^\circ C$ | $\Delta H^0, кДж$ |
|-------------------------------------------|--------------|--------------------------------|------|------|----------------|----------------|------|--------------------|-------------------|
|                                           | SiC          | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | TiN  | NaF  | H <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> | C    |                    |                   |
| $Si + 2Ti + 6NaN_3 + (NH_4)_2SiF_6 + 2C$  | –            | 0,67                           | 2,00 | 6,00 | 4,00           | 14,67          | 2,00 | 1557               | –2057             |
| $3Si + 2Ti + 6NaN_3 + (NH_4)_2SiF_6 + 4C$ | 1,00         | 1,00                           | 2,00 | 6,00 | 4,00           | 14,00          | 3,00 | 1666               | –2373             |
| $7Si + 2Ti + 6NaN_3 + (NH_4)_2SiF_6 + 8C$ | 5,00         | 1,00                           | 2,00 | 6,00 | 4,00           | 14,00          | 3,00 | 1667               | –2638             |
| $Si + 4Ti + 6NaN_3 + (NH_4)_2SiF_6 + 2C$  | 2,00         | –                              | 4,00 | 6,00 | 4,00           | 15,00          | –    | 1676               | –2365             |
| $Si + 8Ti + 6NaN_3 + (NH_4)_2SiF_6 + 2C$  | 2,00         | –                              | 8,00 | 6,00 | 4,00           | 13,00          | –    | 2127               | –3718             |

Таблица 4. Зависимость адиабатической температуры, стандартной энтальпии и равновесного состава продуктов реакции от соотношения компонентов в смеси  $x\text{Si}-y\text{Ti}-\text{NaN}_3-\text{Na}_2\text{SiF}_6-(x+1)\text{C}$ Table 4. Dependence of adiabatic temperature, standard enthalpy and equilibrium composition of reaction products on the ratio of components in  $x\text{Si}-y\text{Ti}-\text{NaN}_3-\text{Na}_2\text{SiF}_6-(x+1)\text{C}$  mixture

| Исходная смесь                                                        | Состав, моль |                                |      |      |                |      | $T_{\text{ад}}, ^\circ\text{C}$ | $\Delta H^0, \text{кДж}$ |
|-----------------------------------------------------------------------|--------------|--------------------------------|------|------|----------------|------|---------------------------------|--------------------------|
|                                                                       | SiC          | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | TiN  | NaF  | N <sub>2</sub> | C    |                                 |                          |
| Si + 2Ti + 4NaN <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> + 2C  | —            | 0,67                           | 2,00 | 6,00 | 10,67          | 2,00 | 1665                            | –1790                    |
| 3Si + 2Ti + 4NaN <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> + 4C | 1,75         | 0,75                           | 2,00 | 6,00 | 10,50          | 2,25 | 1694                            | –1968                    |
| 7Si + 2Ti + 4NaN <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> + 8C | 5,60         | 0,80                           | 2,00 | 6,00 | 10,40          | 2,40 | 1695                            | –2260                    |
| Si + 4Ti + 4NaN <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> + 2C  | 2,00         | —                              | 4,00 | 6,00 | 11,00          | —    | 1799                            | –2098                    |
| Si + 8Ti + 4NaN <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> + 2C  | 2,00         | —                              | 8,00 | 6,00 | 9,00           | —    | 2302                            | –3451                    |

целевые фазы TiN и SiC, за исключением смеси Si + 2Ti + 4NaN<sub>3</sub> + Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> + 2C, в которой, согласно теоретическим расчетам, вместо SiC образуется Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Нитрид кремния в количестве до 0,8 моль и свободный углерод до 2,4 моль присутствуют в продуктах реакций (11)–(13), а содержание карбида кремния значительно меньше (на 2,0–2,4 моль), чем в правых частях этих уравнений.

## Результаты экспериментов и их обсуждение

Экспериментальные зависимости температуры ( $T_r$ ) и скорости ( $U_r$ ) горения от соотношения исходных компонентов в системах с каждой из трех галоидных солей  $x\text{Si}-y\text{Ti}-\text{NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6-x\text{C}$ ,  $x\text{Si}-y\text{Ti}-\text{NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6-(x+1)\text{C}$ ,  $x\text{Si}-y\text{Ti}-\text{NaN}_3-\text{Na}_2\text{SiF}_6-(x+1)\text{C}$  исследовались при различном содержании порошков кремния, титана и углерода в исходной шихте, давлении азота  $P_{\text{N}_2} = 4 \text{ МПа}$ , насыпной плотности шихты  $d = 0,4$  и диаметре образца 30 мм (табл. 5).

Результаты исследования данных зависимостей в системе  $x\text{Si}-y\text{Ti}-\text{NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6-x\text{C}$  с галоидной солью I показывают, что с увеличением содержания кремния ( $x$ ) и углерода параметры горения реакций (1)–(3) возрастают незначительно, что согласуется с данными термодинамических расчетов. При  $x = 2$  моль температура горения составляет  $T_r = 1653 ^\circ\text{C}$ , а скорость  $U_r = 0,80 \text{ см/с}$ . При увеличении содержания Si в 2 раза по сравнению с исходной смесью (1) до 4 моль значения  $T_r$  и  $U_r$  возрастают незначительно и составляют  $1677 ^\circ\text{C}$  и  $0,83 \text{ см/с}$  соответственно. При дальнейшем повышении содержания Si в 4 раза до  $x = 8$  моль  $T_r = 1698 ^\circ\text{C}$ , а  $U_r = 0,85 \text{ см/с}$ .

При увеличении содержания титана ( $y$ ) температура и скорость горения реакций (1), (4) и (5) возрастают, что также согласуется с результатами термодинамических расчетов. При  $y = 1$  моль температура и скорость горения в системе  $x\text{Si}-y\text{Ti}-\text{NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6-x\text{C}$  составляют  $1653 ^\circ\text{C}$  и  $0,80 \text{ см/с}$ , при увеличении содержания титана в 3 раза по сравнению с исходной смесью до 3 моль значения  $T_r$  и  $U_r$  составляют  $1946 ^\circ\text{C}$  и  $0,9 \text{ см/с}$  со-

Таблица 5. Зависимости параметров горения исследуемых систем от соотношения компонентов

Table 5. Dependence of combustion parameters of systems studied on the ratio of components

| Состав исходной шихты                                                                 | $T_r, ^\circ\text{C}$ | $U_r, \text{см/с}$ |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|--------------------|
| 2Si + 6NaN <sub>3</sub> + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> + 2C + Ti  | 1653                  | 0,8                |
| 4Si + 6NaN <sub>3</sub> + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> + 4C + Ti  | 1677                  | 0,83               |
| 8Si + 6NaN <sub>3</sub> + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> + 8C + Ti  | 1698                  | 0,85               |
| 2Si + 6NaN <sub>3</sub> + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> + 2C + 3Ti | 1946                  | 0,9                |
| 2Si + 6NaN <sub>3</sub> + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> + 2C + 7Ti | 2251                  | 0,95               |
| Si + 2Ti + 6NaN <sub>3</sub> + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> + 2C  | 1528                  | 0,7                |
| 3Si + 2Ti + 6NaN <sub>3</sub> + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> + 4C | 1641                  | 0,78               |
| 7Si + 2Ti + 6NaN <sub>3</sub> + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> + 8C | 1646                  | 0,93               |
| Si + 4Ti + 6NaN <sub>3</sub> + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> + 2C  | 1649                  | 0,78               |
| Si + 8Ti + 6NaN <sub>3</sub> + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> + 2C  | 2112                  | 0,92               |
| Si + 2Ti + 4NaN <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> + 2C                  | 1634                  | 0,78               |
| 3Si + 2Ti + 4NaN <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> + 4C                 | 1664                  | 0,82               |
| 7Si + 2Ti + 4NaN <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> + 8C                 | 1667                  | 0,82               |
| Si + 4Ti + 4NaN <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> + 2C                  | 1776                  | 0,85               |
| Si + 8Ti + 4NaN <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> + 2C                  | 2283                  | 0,97               |

ответственно, а при  $y = 7$  моль они повышаются до  $2251^\circ\text{C}$  и  $0,95\text{ см/с}$ .

Из анализа зависимости параметров горения смесей (6), (7), (8) системы  $x\text{Si}-y\text{Ti}-\text{NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6-(x+1)\text{C}$  с галоидной солью 2 от соотношения исходных компонентов следует, что увеличение количества кремния ( $x$ ) и углерода, т.е. доли карбида кремния в продукте, приводит к незначительному росту температуры и скорости горения, что согласуется с результатами термодинамических расчетов. При  $x = 1$  моль значения  $T_{\text{г}}$  и  $U_{\text{г}}$  составляют  $1528^\circ\text{C}$  и  $0,70\text{ см/с}$  соответственно, при  $x = 3$  моль они возрастают до  $1641^\circ\text{C}$  и  $0,78\text{ см/с}$ , а при  $x = 7$  моль — до  $1646^\circ\text{C}$  и  $0,93\text{ см/с}$ .

Увеличение количества титана ( $y$ ) в смесях (6), (9), (10) системы  $x\text{Si}-y\text{Ti}-\text{NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6-(x+1)\text{C}$ , т.е. доли нитрида титана в продукте, приводит к значительному росту параметров горения. При  $y = 2$  моль значения  $T_{\text{г}}$  и  $U_{\text{г}}$  составляют  $1528^\circ\text{C}$  и  $0,70\text{ см/с}$  соответственно, при  $y = 4$  моль они возрастают до  $1649^\circ\text{C}$  и  $0,78\text{ см/с}$ , а при  $y = 7$  моль составляют  $2112^\circ\text{C}$  и  $0,92\text{ см/с}$ .

Описанные выше закономерности справедливы и для системы  $x\text{Si}-y\text{Ti}-\text{NaN}_3-\text{Na}_2\text{SiF}_6-(x+1)\text{C}$  с галоидной солью 3. С увеличением содержания кремния ( $x$ ) и углерода в составе смесей (11), (12), (13) параметры горения незначительно возрастают, что согласуется с результатами термодинамических расчетов. При  $x = 1$  моль значения  $T_{\text{г}}$  и  $U_{\text{г}}$  составляют  $1634^\circ\text{C}$  и  $0,78\text{ см/с}$  соответственно, при  $x = 3$  моль они возрастают до  $1664^\circ\text{C}$  и  $0,82\text{ см/с}$ , а при  $x = 7$  моль величина  $T_{\text{г}}$  повышается до  $1667^\circ\text{C}$ , а  $U_{\text{г}}$  остается прежней —  $0,82\text{ см/с}$ .

С увеличением содержания титана ( $y$ ) в составе смесей (11), (14), (15) параметры горения также возрастают, что согласуется с результатами термодинамических расчетов. При  $y = 2$  моль значения  $T_{\text{г}}$  и  $U_{\text{г}}$  составляют  $1634^\circ\text{C}$  и  $0,78\text{ см/с}$  соответственно, при  $y = 4$  моль они возрастают до  $1776^\circ\text{C}$  и  $0,85\text{ см/с}$ , а при  $y = 7$  моль — до  $2283^\circ\text{C}$  и  $0,97\text{ см/с}$ .

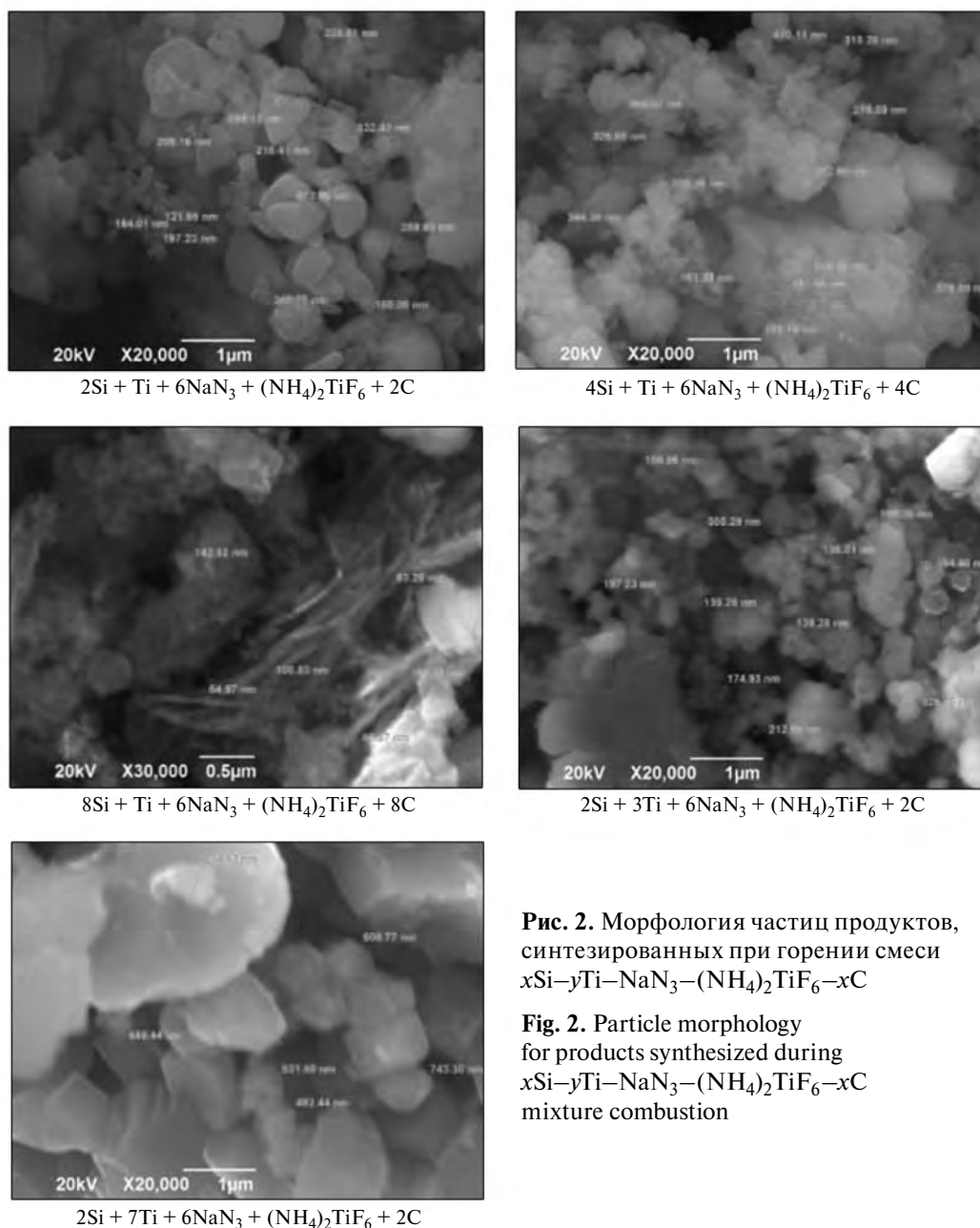
В результате микроструктурного (рис. 2), энергодисперсионного и рентгенофазового (РФА) анализов продуктов горения системы  $x\text{Si}-y\text{Ti}-\text{NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6-x\text{C}$  с галоидной солью 1 после водной промывки от побочной водорастворимой соли  $\text{NaF}$  установлено, что продукты горения шихты реакции (1) состоят преимущественно из высокодисперсных частиц равноосной формы, представляющих собой смесь наноразмерных (менее  $100\text{ нм}$ ) и субмикронных (от  $100$  до  $500\text{ нм}$ ) частиц. Элементный состав включает в основном 4 элемента:

азот, углерод, кремний и титан, а также небольшие количества фтора, кислорода и натрия. Согласно результатам РФА образуются только нитридные фазы с практически равным содержанием нитридов титана и кремния, мас. %:  $\text{TiN} - 45,8$ ,  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 - 49,8$ ,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 - 4,4$ . Карбид кремния не формируется, хотя, согласно правой части уравнения (1) и результатам термодинамических расчетов, его должно быть в молях такое же количество, что и нитрида титана, а в мас. % —  $39,3$ .

При увеличении в 2 раза содержания  $\text{Si}$  в шихте продукты ее горения по реакции (2) аналогичны таковым по реакции (1) и представляют собой высокодисперсные частицы равноосной формы размером до  $500\text{ нм}$ , имеющие похожий элементный состав, но состоящие уже из 5 фаз, мас. %:  $\text{TiN} - 41,2$ ,  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 - 43,9$ ,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 - 7,6$ ,  $\text{SiC} - 6,4$ , а также небольшой примеси свободного кремния ( $\text{Si}$ ) в количестве  $0,9\%$ . Таким образом, здесь в продуктах горения появляется карбид кремния, но его содержание значительно меньше, чем должно быть в композиции  $\text{TiN}-2\text{SiC}$  ( $43,6\%\text{TiN} + 56,4\%\text{SiC}$ ).

При увеличении в 4 раза содержания  $\text{Si}$  в шихте по сравнению с реакцией (1) частицы продукта горения шихты по уравнению (3) более крупные, чем в случае (1) и (2), состоят преимущественно из агломератов частиц равноосной, слоистой и волокнистой форм. Размер частиц составляет до  $1000\text{ нм}$ , агломератов — до  $5\text{ мкм}$ . Результаты РФА показывают образование 5 фаз, но с пониженным содержанием нитрида титана и увеличенным — карбида кремния, а также примеси свободного кремния, мас. %:  $\text{TiN} - 28,8$ ,  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 - 42,5$ ,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 - 7,4$ ,  $\text{SiC} - 19,9$ ,  $\text{Si} - 1,4$ . И в этом случае содержание карбида кремния значительно меньше, чем должно быть в композиции  $\text{TiN}-4\text{SiC}$  ( $27,9\%\text{TiN} + 72,1\%\text{SiC}$ ).

При увеличении в 3 раза содержания  $\text{Ti}$  в шихте по сравнению с реакцией (1) продукты ее горения по реакции (4) даже мельче, чем по реакции (1), и состоят преимущественно из почти сферических частиц размером менее  $300\text{ нм}$ . Здесь образуется только нитридные фазы с преобладающим содержанием нитрида титана, мас. %:  $\text{TiN} - 80,0$ ,  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 - 14,0$ ,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 - 6,0$ . Карбид кремния ( $\text{SiC}$ ) не обнаруживается, хотя он должен быть в теоретическом составе композиции  $2\text{TiN}-\text{SiC}$  ( $75,6\%\text{TiN} + 24,4\%\text{SiC}$ ). Также он не выявлен и в случае шихты уравнения (5) с увеличенным в 7 раз содержанием  $\text{Ti}$  по сравнению с реакцией (1) с теоретическим составом продуктов  $4\text{TiN}-\text{SiC}$  ( $86,1\%\text{TiN} + 13,9\%\text{SiC}$ ). Здесь продукты горения состоят



**Рис. 2.** Морфология частиц продуктов, синтезированных при горении смеси  $x\text{Si}-y\text{Ti}-\text{NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6-x\text{C}$

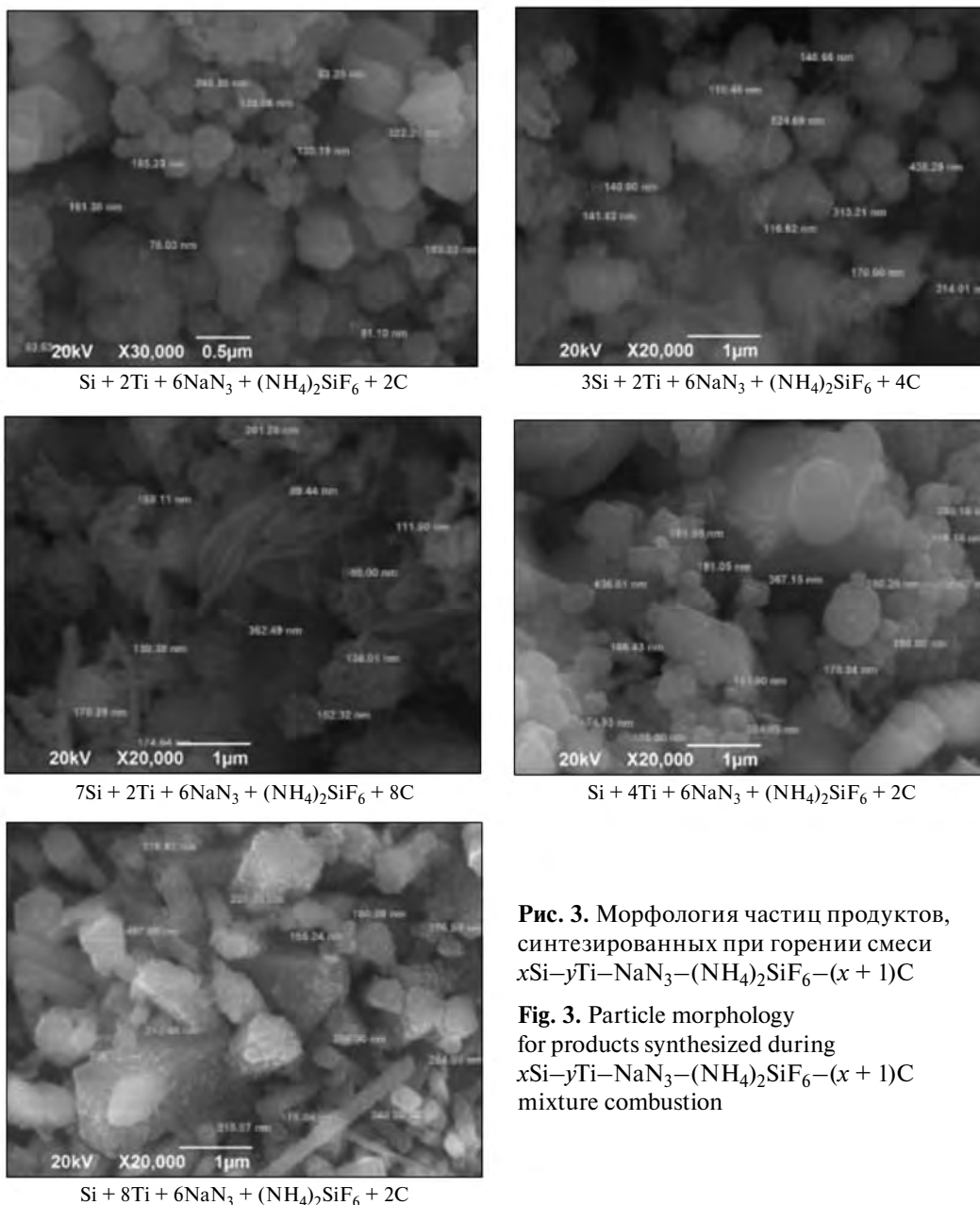
**Fig. 2.** Particle morphology for products synthesized during  $x\text{Si}-y\text{Ti}-\text{NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6-x\text{C}$  mixture combustion

только из нитридных фаз: сплавленных крупных агломератов размером до 20 мкм из частиц нитрида титана равноосной формы размером до 2 мкм, а также более мелких скоплений волокнистых частиц нитрида кремния двух модификаций с диаметром волокон 50—100 нм. Содержание нитрида титана становится еще более преобладающим, мас. %: TiN — 87,7,  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  — 5,6,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  — 6,7.

Таким образом, при использовании первой галоидной соли  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  горение шихт с повышенным содержанием титана не приводит к синтезу карбида кремния и получению нитрид-

но-карбидной композиции порошков. Следует также отметить, что при этом не обнаруживается свободный углерод в конечном продукте.

В результате микроструктурного (рис. 3), энергодисперсионного и рентгенофазового анализов продуктов горения системы  $x\text{Si}-y\text{Ti}-\text{NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6-(x+1)\text{C}$  с галоидной солью 2 после водной промывки от побочной водорастворимой соли NaF установлено, что продукты горения шихты  $\text{Si} + 2\text{Ti} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 2\text{C}$  состоят преимущественно из высокодисперсных наноразмерных и субмикронных частиц равноосной и



**Рис. 3.** Морфология частиц продуктов, синтезированных при горении смеси  $x\text{Si}-y\text{Ti}-\text{NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6-(x+1)\text{C}$

**Fig. 3.** Particle morphology for products synthesized during  $x\text{Si}-y\text{Ti}-\text{NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6-(x+1)\text{C}$  mixture combustion

сферической форм размером менее 300 нм. Результаты РФА показывают образование 4 фаз: основной TiN, SiC,  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  и  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  (при значительно большем содержании  $\alpha$ -модификации), а также незначительного количества свободного кремния, мас. %: TiN — 54,7, SiC — 16,0,  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  — 17,4,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  — 11,9.

Таким образом, синтезирована композиция 54,7%TiN—16,0%SiC—29,3% $\text{Si}_3\text{N}_4$ , отличающаяся от ожидаемого теоретического состава (60,7%TiN—39,3%SiC) меньшим содержанием карбида кремния и нитрида титана и наличием нитрида кремния двух модификаций.

При увеличении содержания Si на 2 моль в смеси  $3\text{Si} + 2\text{Ti} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 4\text{C}$  продукты горения аналогичны таковым для смеси  $\text{Si} + 2\text{Ti} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 2\text{C}$  и представляют собой высокодисперсные частицы преимущественно равноосной и сферической форм с размером частиц до 400 нм. Они состоят из 4 фаз: TiN, SiC,  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  и  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  (при большем содержании  $\alpha$ -модификации), а также содержат незначительное количество свободного кремния, мас. %: TiN — 40,0, SiC — 31,0,  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  — 19,0,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  — 9,0, Si — 1,0. Таким образом, синтезированная композиция отличается от ожидаемого теоретического состава

(43,6%TiN + 56,4%SiC) большей разницей в количестве карбида кремния и наличием 28 % нитрида кремния.

При увеличении содержания Si в 7 раз в смеси  $7\text{Si} + 2\text{Ti} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 8\text{C}$  продукты горения отличаются от таковых для смеси  $\text{Si} + 2\text{Ti} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 2\text{C}$  тем, что они представляют собой преимущественно частицы волокнистой и равноосной форм размером до 300 нм и диаметром волокон 50–200 нм при их длине до 3 мкм. Результаты РФА показывают образование тех же фаз, но с небольшим уменьшением содержания нитрида кремния и увеличением — карбида кремния, мас. %: TiN — 24,2, SiC — 49,4,  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  — 21,1,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  — 5,0, Si — 0,3. Такой состав композиции отличается от ожидаемого (27,9%TiN + 72,1%SiC) значительно меньшим содержанием карбида кремния и наличием нитрида кремния в количестве 26,1 %.

В результате горения смеси  $\text{Si} + 4\text{Ti} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 2\text{C}$  с увеличенным в 2 раза содержанием титана по сравнению с шихтой  $\text{Si} + 2\text{Ti} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 2\text{C}$  при том же содержании кремния образуются преимущественно высокодисперсные частицы диаметром до 300 нм сферической и равноосной форм. Продукты горения состоят из 4 фаз: TiN,  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  и  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  (при значительно большем содержании  $\alpha$ -модификации), а также содержат незначительное количество свободного кремния и углерода, мас. %: TiN — 71,0,  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  — 18,0,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  — 9,0, Si — 1,2, C — 0,8.

Таким образом, синтезирована композиция, которая значительно отличается от теоретического состава (75,6%TiN + 24,4%SiC) отсутствием целевой фазы карбида кремния, наличием нитрида кремния (27 %) и свободного углерода, который не был обнаружен в предыдущих исследуемых системах.

В случае смеси  $\text{Si} + 8\text{Ti} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 2\text{C}$  с увеличенным в 4 раза содержанием титана по сравнению со смесью  $\text{Si} + 2\text{Ti} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 2\text{C}$  при том же количестве кремния продукты горения представляют собой высокодисперсные частицы равноосной и волокнистой форм размером до 500 нм и диаметром волокон до 200 нм при их длине до 3 мкм. Здесь состав синтезированной композиции следующий, мас. %: TiN — 61,0, SiC — 4,0,  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  — 27,0,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  — 7,0, Si — 1,0. Он отличается от теоретического состава (86,1%TiN + 13,9%SiC) в 3 раза меньшим содержа-

нием карбида кремния и наличием нитрида кремния (34 %).

При горении компонентов системы  $x\text{Si}-y\text{Ti}-4\text{NaN}_3-\text{Na}_2\text{SiF}_6-(x+1)\text{C}$  с галоидной солью 3 установлено, что продукты горения смеси  $\text{Si} + 2\text{Ti} + 4\text{NaN}_3 + \text{Na}_2\text{SiF}_6 + 2\text{C}$  в основном состоят из высокодисперсных частиц преимущественно равноосной формы размером до 300 нм (рис. 4).

Результаты РФА показывают образование 4 фаз: TiN, SiC,  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  и  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  (при большем содержании  $\alpha$ -модификации), а также незначительного количества Si и C, мас. %: TiN — 54,0, SiC — 20,0,  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  — 15,0,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  — 11,0.

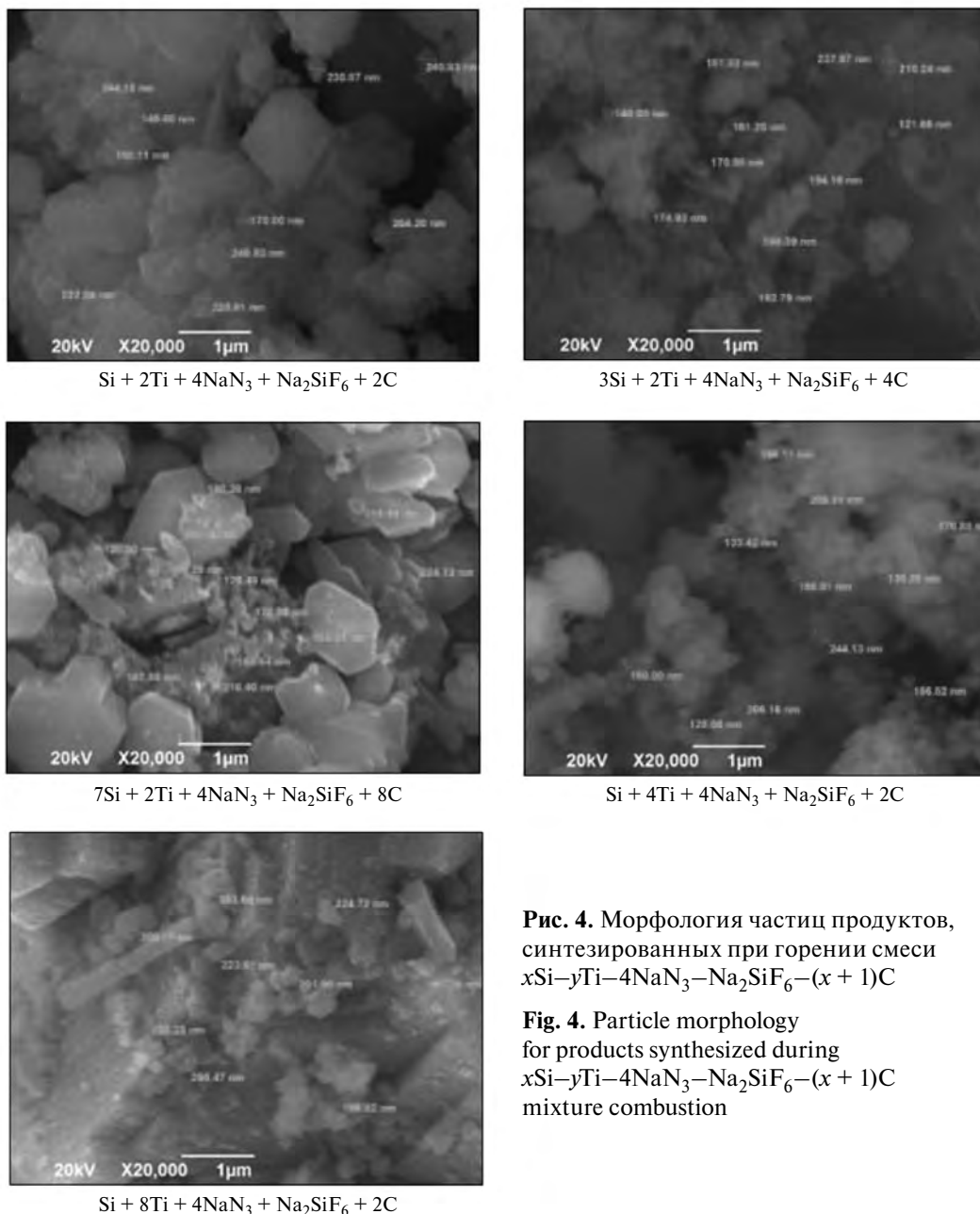
Таким образом, синтезированная композиция отличается от ожидаемого теоретического состава (60,7%TiN + 39,3%SiC) меньшим содержанием карбида кремния и наличием нитрида кремния (26 %).

При увеличении содержания кремния на 2 моль в смеси  $3\text{Si} + 2\text{Ti} + 4\text{NaN}_3 + \text{Na}_2\text{SiF}_6 + 4\text{C}$  продукты горения аналогичны таковым для смеси  $\text{Si} + 2\text{Ti} + 4\text{NaN}_3 + \text{Na}_2\text{SiF}_6 + 2\text{C}$  и представляют собой преимущественно высокодисперсные частицы равноосной формы размером до 300 нм. Они состоят из 4 фаз: TiN, SiC,  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  и  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  (при значительно большем содержании  $\alpha$ -модификации), мас. %: TiN — 42,0, SiC — 34,0,  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  — 16,0,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  — 8,0.

Таким образом, полученная композиция также отличается от ожидаемого теоретического состава (43,6%TiN + 56,4%SiC) разницей в содержании карбида кремния и наличием нитрида кремния (24 %).

При увеличении содержания кремния в 7 раз в смеси  $7\text{Si} + 2\text{Ti} + 4\text{NaN}_3 + \text{Na}_2\text{SiF}_6 + 8\text{C}$  продукты горения отличаются от таковых для смеси  $\text{Si} + 2\text{Ti} + 4\text{NaN}_3 + \text{Na}_2\text{SiF}_6 + 2\text{C}$  тем, что они представляют собой высокодисперсные частицы преимущественно равноосной формы, но более крупного размера — до 600 нм. Результаты РФА показывают образование тех же фаз, но с повышенным содержанием карбида кремния, мас. %: TiN — 23,0, SiC — 49,0,  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  — 21,0,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  — 6,0, Si — 1,0. Такой состав композиции отличается от ожидаемого (27,9%TiN + 72,1%SiC) значительно меньшим содержанием карбида кремния.

В результате горения смеси  $\text{Si} + 4\text{Ti} + 4\text{NaN}_3 + \text{Na}_2\text{SiF}_6 + 2\text{C}$  с увеличенным в 2 раза содержанием титана по сравнению со смесью  $\text{Si} + 2\text{Ti} + 4\text{NaN}_3 + \text{Na}_2\text{SiF}_6 + 2\text{C}$  при том же количестве кремния образуются преимущественно высокодисперсные частицы сферической и равноосной форм диаметром до 400 нм. Продукты горения



**Рис. 4.** Морфология частиц продуктов, синтезированных при горении смеси  $x\text{Si}-y\text{Ti}-4\text{NaN}_3-\text{Na}_2\text{SiF}_6-(x+1)\text{C}$

**Fig. 4.** Particle morphology for products synthesized during  $x\text{Si}-y\text{Ti}-4\text{NaN}_3-\text{Na}_2\text{SiF}_6-(x+1)\text{C}$  mixture combustion

состоят из 4 фаз: TiN, SiC,  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  и  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  (при значительно большем содержании  $\alpha$ -модификации), мас.%. TiN — 64,0, SiC — 10,0,  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  — 17,0,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  — 9,0.

Таким образом, полученная композиция отличается от теоретического состава (75,6%TiN + 24,4%SiC) значительно меньшим содержанием карбида кремния и наличием нитрида кремния в количестве 26 %.

В случае смеси  $\text{Si} + 8\text{Ti} + 4\text{NaN}_3 + \text{Na}_2\text{SiF}_6 + 2\text{C}$  с увеличенным в 4 раза содержанием титана по сравнению с шихтой  $\text{Si} + 2\text{Ti} + 4\text{NaN}_3 + \text{Na}_2\text{SiF}_6 +$

+ 2C при том же количестве кремния продукты горения представляют собой высокодисперсные частицы равноосной и волокнистой форм размером менее 500 нм и диаметром волокон менее 200 нм при их длине до 3 мкм. Здесь состав синтезированной композиции, мас.%. TiN — 76,0,  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  — 19,0,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  — 5,0, отличается от теоретического (86,1%TiN + 13,9%SiC) отсутствием фазы карбида кремния, при этом нитрид кремния присутствует в количестве 24 %.

Таким образом, полученные данные экспериментальных исследований состава продуктов

горения исходных смесей по всем уравнениям реакций (1)–(15) существенно отличаются от теоретических результатов, согласно как стехиометрическим уравнениям (1)–(15), так и термодинамическим расчетам, полным отсутствием или намного меньшим количеством фазы карбида кремния в конечном составе порошковой композиции, синтезированной в режиме горения шихт с углеродом, и в то же время отсутствием в нем свободного углерода.

Такое отличие экспериментальных и теоретических результатов можно объяснить особенностями образования карбида кремния при сжигании смеси порошков кремния и углерода в атмосфере азота [25–27]. Реакция синтеза карбида кремния из элементарных порошков  $\text{Si} + \text{C} = \text{SiC}$  обладает небольшим тепловым эффектом (73 кДж/моль) и не может обеспечить самораспространяющийся режим горения, в то время как реакция синтеза нитрида кремния из порошка кремния в газообразном азоте  $3\text{Si} + 2\text{N}_2 = \text{Si}_3\text{N}_4$  является сильно экзотермической (756 кДж/моль) и может протекать в режиме горения. Поэтому при инициировании горения смеси порошков кремния и углерода в азоте сначала на первой стадии происходит синтез нитрида кремния с подъемом температуры до высоких значений, превышающих  $\sim 1900^\circ\text{C}$ , при которых синтезированный  $\text{Si}_3\text{N}_4$  диссоциирует, а затем на второй стадии возникающий кремний реагирует с углеродом, образуя  $\text{SiC}$ , более стабильный при высоких температурах.

Термодинамические расчеты показали, что для шихт с большим содержанием титана адиабатическая температура реакций близка или превышает температуру диссоциации  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , поэтому нитрид кремния полностью превращается в карбид кремния, и свободного углерода в конечном продукте синтеза нет. В случае же шихт с высокими содержаниями кремния и углерода адиабатическая температура ниже температуры диссоциации  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , поэтому нитрид кремния не превращается в карбид кремния или превращается частично, и в конечном продукте остаются нитрид кремния (полностью или частично) и свободный углерод.

При экспериментальном исследовании заметное количество карбида кремния образуется только при сжигании шихт с большим содержанием углерода (4 и 8 моль), но оно значительно меньше возможного теоретического количества  $\text{SiC}$ . В случаях сжигания шихт с небольшим содержанием углерода (2 моль) карбид кремния или совсем

не образуется, или формируется в малом количестве по сравнению с теоретически возможным. При этом в обоих случаях (при большом и малом количестве углерода в шихте) свободный углерод в составе конечного продукта горения практически не обнаруживается, хотя он должен оставаться целиком, если  $\text{SiC}$  не образуется, или частично, если  $\text{Si}_3\text{N}_4$  частично превратился в  $\text{SiC}$ . Причина может заключаться в том, что часть очень мелких легких частиц технического углерода (сажи) удаляется (выдувается) из горящего высокопористого шихтового образца насыпной плотности выделяющимися на первой стадии горения газами и не участвует в превращении  $\text{Si}_3\text{N}_4$  в  $\text{SiC}$ . В результате нитрида кремния остается в продуктах горения больше, а карбида кремния меньше, чем должно быть по уравнениям реакций (1)–(15). Чем меньше количество углерода в шихте по отношению к содержанию титана в этих уравнениях, тем выше температура горения и больше газовыделение, а следовательно, больше относительные потери углерода за счет выноса газами, и тем меньше образуется  $\text{SiC}$  или он не образуется совсем.

## Заключение

Таким образом, несмотря на положительные результаты теоретического термодинамического анализа, рассмотренное экспериментальное применение метода азидного СВС не позволило синтезировать целевую композицию порошков  $\text{TiN}$ – $\text{SiC}$  в чистом виде, без побочной нитридной фазы кремния двух модификаций ( $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  и  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ) в составе смеси. Но впервые экспериментально показана возможность применения горения для синтеза композиций высокодисперсных наноразмерных и субмикронных керамических порошков  $\text{TiN}$ – $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{TiN}$ – $\text{Si}_3\text{N}_4$ – $\text{SiC}$  с размером частиц менее 500 нм при сравнительно малом содержании примеси свободного кремния (до 1,4 %), что является заметным достижением, так как до этого с применением метода СВС удавалось получить эти композиции только значительно более крупных порошков с размером частиц 5–10 мкм при сжигании силицидов титана и карбида кремния в газообразном азоте при высоком давлении [28, 29].

Следует также отметить, что ранее предпринималась попытка применить метод СВС–Аз для получения нанопорошковой композиции  $\text{TiN}$ – $\text{Si}_3\text{N}_4$  при сжигании шихт систем  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ – $\text{NaN}_3$ – $\text{Na}_2\text{TiF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ – $\text{NaN}_3$ – $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ ,

$\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{—NaN}_3\text{—}(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{—NaN}_3\text{—Na}_2\text{TiF}_6$  с разным соотношением компонентов [21]. Продукт горения представлял собой смесь высокодисперсных порошков, но чистую нитридную композицию, состоящую только из нитрида кремния и нитрида титана, получить не удалось, так как в конечном продукте присутствовали в большом количестве (от 10 до 40 %) побочные непроазотированные продукты Ti и Si, а также промежуточные продукты реакций  $\text{TiSi}_2$  и  $\text{Na}_2\text{TiF}_6$ .

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 20-08-00298.

**Acknowledgments:** The reported study was funded by RFBR, project number 20-08-00298.

## Литература/References

1. Рыжонков Д.И., Левина В.В., Дзидзигури Э.Л. Наноматериалы. М.: БИНОМ. Лаб. знаний, 2008.  
*Ryzhonkov D.I., Levina V.V., Dzidziguri E.L.* Nanomaterials. Moscow: BINOM. Laboratoriya znanii, 2008 (In Russ.).
2. Guo X., Yang H., Zhang L., Zhu X. Sintering behavior, microstructure and mechanical properties of silicon carbide ceramics containing different nano-TiN additive. *Ceram. Int.* 2010. Vol. 36. Iss. 1. P. 161–165. DOI: 10.1016/j.ceramint.2009.07.013.
3. Zhang L., Yang H., Guo X., Shen J., Zhu X. Preparation and properties of silicon carbide ceramics enhanced by TiN nanoparticles and SiC whiskers. *Scripta Mater.* 2011. Vol. 65. No. 3. P. 186–189. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2011.03.034.
4. Wing Z.N. TiN modified SiC with enhanced strength and electrical properties. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. Vol. 37. No. 4. P. 1373–1378. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.11.007.
5. Basu B., Balani K. Advanced structural ceramics. Hoboken (NJ): Wiley, 2011.
6. Palmero P. Structural ceramic nanocomposites: a review of properties and powders' synthesis methods. *Nanomaterials*. 2015. Vol. 5. No. 2. P. 656–696. DOI: 10.3390/nano5020656.
7. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: МИСиС, 2011.  
*Levashov E.A., Rogachev A.S., Kurbatkina V.V., Maksimov Yu.M., Yuxhvid V.I.* Perspective materials and technologies of self-propagating high-temperature synthesis. Moscow: MISIS, 2011 (In Russ.).
8. Рогачев А.С., Мукасян А.С. Горение для синтеза материалов. М.: Физматлит, 2012.  
*Rogachev A.S., Mukasyan A.S.* Combustion for material synthesis. N.Y.: CRC Press, 2014.
9. Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Shtansky D.V. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings. *Int. Mater. Rev.* 2016. DOI: 10.1080/09506608.2016.1243291.
10. Zhang L., Yang H., Guo X., Shen J., Zhu X. Preparation and properties of silicon carbide ceramics enhanced by TiN nanoparticles and SiC whiskers. *Scripta Mater.* 2011. Vol. 65. No. 3. P. 186–189. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2011.03.034.
11. Blugan G., Hadad M., Graule T., Kuebler J.  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{—TiN—SiC}$  three particle phase composites for wear applications. *Ceram. Int.* 2014. Vol. 40. Iss. 1. P. 1439–1446. DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.07.027.
12. Blugan G., Hadad M., Janczak-Rusch J., Kuebler J., Graule T. Fractography, mechanical properties, and microstructure of commercial silicon nitride—titanium nitride composites. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2005. Vol. 88. No. 4. P. 926–933. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2005.00186.x.
13. Guo X., Yang H., Zhang L., Zhu X. Sintering behavior, microstructure and mechanical properties of silicon carbide ceramics containing different nano-TiN additive. *Ceram. Int.* 2010. Vol. 36. Iss. 1. P. 161–165. DOI: 10.1016/j.ceramint.2009.07.013.
14. Shahedi Asl M., Zamharir M.J., Ahmadi Z., Parvizi S. Effects of nano-graphite content on the characteristics of spark plasma sintered  $\text{ZrB}_2\text{—SiC}$  composites. *Mater. Sci. Eng.* 2018. Vol. A716. P. 99–106. DOI: 10.1016/j.msea.2018.01.038.
15. Akhlaghi M., Tayebifard S.A., Salahi E., Shahedi Asl M., Schmidt G. Self-propagating high-temperature synthesis of  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  MAX phase from mechanically-activated Ti/Al/graphite powder mixture. *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44. Iss. 8. P. 9671–9678. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.02.195.
16. Balak Z., Azizieh M., Kafashan H., Shahedi Asl M., Ahmadi Z. Optimization of effective parameters on thermal shock resistance of  $\text{ZrB}_2\text{—SiC}$ -based composites prepared by SPS: using Taguchi design. *Mater. Chem. Phys.* 2017. Vol. 196. P. 333–340. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.04.062.
17. Han J.-C., Chen G.-Q., Du S.-Y., Wood J.V. Synthesis of  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{—TiN—SiC}$  composites by combustion reaction under high nitrogen pressures. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2000. Vol. 20. No. 7. P. 927–932. DOI: 10.1016/S0955-2219(99)00230-7.
18. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г., Сычев А.Е. Приемы регулирования дисперсной струк-

- туры СВС-порошков: От монокристалльных зерен до наноразмерных частиц. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2006. No. 5. С. 9—22.
- Amosov A.P., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G., Sytchev A.E. Principles and methods for regulation of dispersed structure of SHS powders: From monocrystallites to nanoparticles. *Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth.* 2005. Vol. 14. No. 3. P. 165—186.
19. Nersisyan H.H., Lee J.H., Ding J.-R. Kim K.-S., Manukyan K.V., Mukasyan A.S. Combustion synthesis of zero-, one-, two- and three-dimensional nanostructures: Current trends and future perspectives. *Progr. Energy Comb. Sci.* 2017. Vol. 63. P. 79—118. DOI: 10.1016/J.PECS.2017.07.002.
  20. Bichurov G.V. Halides in SHS azide technology of nitrides obtaining. In: *Nitride Ceramics: Combustion synthesis, properties, and applications* (Eds. A.A. Gromov, L.N. Chukhlomina). Weinheim: Wiley, 2015. P. 229—263. DOI: 10.1002/9783527684533.ch8.
  21. Amosov A.P., Bichurov G.V., Kondrat'eva L.A., Kerson I.A. Nitride nanopowders by azide SHS technology. *Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth.* 2017. Vol. 26. No. 1. P. 11—21. DOI: 10.3103/S1061386217010034.
  22. Titova Yu.V., Amosov A.P., Maidan D.A., Belova G.S., Minekhanova A.F. Physical and chemical features of combustion synthesis of nanopowder composition AlN—SiC using sodium azide. *AIP Conf. Proceedings*. 2020. Vol. 2304. No. 020008. DOI: 10.1063/5.0034318.
  23. Амосов А.П., Бичуров Г.В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридов. М.: Машиностроение-1, 2007.
  - Amosov A.P., Bichurov G.V. Azide technology of self-propagating high-temperature synthesis of micro- and nanopowders of nitrides. Moscow: Mashinostroenie-1, 2007 (In Russ.).
  24. Бичуров Г.В., Шиганова Л.А., Титова Ю.В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридных композиций. М.: Машиностроение, 2012.
  - Bichurov G.V., Shiganova L.A., Titova Yu.V. Azide technology of self-propagating high-temperature synthesis of micro- and nanopowders of nitride compositions. Moscow: Mashinostroenie, 2012 (In Russ.).
  25. Yamada O., Hirao K., Koizumi M., Miyamoto Y. Combustion synthesis of silicon carbide in nitrogen atmosphere. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1989. Vol. 72. No. 9. P. 1735—1738. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1989.tb06315.x.
  26. Zeng J., Miyamoto Y., Yamada O. Combustion synthesis of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>—SiC composite powders. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1991. Vol. 74. No. 9. P. 2197—2000. DOI: 10.1111/J.1151-2916.1991.TB08283.X.
  27. Kata D., Lis J., Pampuch R., Stobierski L. Preparation of fine powders in the Si—C—N system using SHS method. *Int. J. Self-prop. High-temp. Synth.* 1998. Vol. 7. No. 4. P. 475—485.
  28. Manukyan K.V., Kharatyan S.L., Blugan G., Kuebler J. Combustion synthesis and compaction of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiN composite powder. *Ceram. Int.* 2007. Vol. 33. Iss. 3. P. 379—383. DOI: 10.1016/j.ceramint.2005.10.006.
  29. Han J.C., Chen Q.C., Du S.Y., Wood Y.V. Synthesis of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>—TiN—SiC composites by combustion reaction under high nitrogen pressures. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2000. Vol. 20. No. 7. P. 927—932. DOI: 10.1016/S0955-2219(99)00230-7.

УДК 621.762.242

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-2-38-51

## Самораспространяющийся высокотемпературный синтез боридной керамики на основе МАВ-фазы состава $\text{MoAlB}$

© 2022 г. А.Ю. Потанин<sup>1</sup>, Е.А. Башкиров<sup>1</sup>, Ю.С. Погожев<sup>1</sup>, Д.Ю. Ковалев<sup>2</sup>,  
Н.А. Кочетов<sup>2</sup>, П.А. Логинов<sup>1</sup>, Е.А. Левашов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН (ИСМАН)  
г. Черноголовка, Московская обл., Россия

Статья поступила в редакцию 25.02.22 г., доработана 10.03.22 г., подписана в печать 18.03.22 г.

**Аннотация:** Работа посвящена исследованию кинетики и механизмов горения реакционных смесей в тройной системе  $\text{Mo-Al-B}$ , рассчитанных на образование МАВ-фазы состава  $\text{MoAlB}$ . Показано влияние начальной температуры на основные параметры процесса горения. Установлено, что предварительный подогрев реакционной смеси слабо влияет на максимальную температуру горения. Рассчитано значение эффективной энергии активации процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). С применением баз данных AFLOW и Materials Project построены фазовые диаграммы в системе  $\text{Mo-Al-B}$ . Изучены фазовый состав и структура синтезированной керамики, в которой основной составляющей являются пластинчатые зерна  $\text{MoAlB}$  толщиной 0,4 мкм и длиной 2–10 мкм. Также идентифицированы линии промежуточных боридов  $\text{MoB}$  и  $\text{Mo}_2\text{B}_5$ , суммарная доля которых не превышает 3 %. Методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии в межзеренных порах установлено наличие фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Изучена стадийность химических превращений в волне горения и сделано предположение о механизме структурообразования. В процессе СВС первичными фазами могут являться  $\text{MoO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , при этом фаза  $\text{MoAlB}$  образуется из борсодержащего алюминий-молибденового расплава. Выявлено, что субмикронные выделения  $\text{MoB}$  формируются в зоне дореагирования в результате частичного окисления алюминия по механизму дисперсного упрочнения.

**Ключевые слова:** самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), фазообразование, кинетика и механизмы горения, МАВ-фаза,  $\text{MoAlB}$ .

**Потанин А.Ю.** – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник Научно-учебного центра (НУЦ) СВС МИСиС–ИСМАН (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: a.potantin@inbox.ru.

**Башкиров Е.А.** – инженер научного проекта НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН.  
E-mail: evgenij\_010397@mail.ru.

**Погожев Ю.С.** – канд. техн. наук, доцент кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) НИТУ «МИСиС», вед. научный сотрудник НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН.  
E-mail: yspogozhev@mail.ru.

**Ковалев Д.Ю.** – докт. физ.-мат. наук, зав. лабораторией рентгеноструктурных исследований ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, 8). E-mail: kovalev@ism.ac.ru.

**Кочетов Н.А.** – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории динамики микрогетерогенных процессов ИСМАН.  
E-mail: kolyan\_kochetov@mail.ru.

**Логинов П.А.** – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории «In situ диагностика структурных превращений», ст. преподаватель кафедры ПМиФП НИТУ «МИСиС».  
E-mail: pavel.loginov.misis@list.ru.

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

**Для цитирования:** Потанин А.Ю., Башкиров Е.А., Погожев Ю.С., Ковалев Д.Ю., Кочетов Н.А., Логинов П.А., Левашов Е.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез боридной керамики на основе МАВ-фазы состава  $\text{MoAlB}$ . Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2022. Т. 16. № 2. С. 38–51.  
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-2-38-51.

## Self-propagating high-temperature synthesis of MoAlB boride ceramics based on MAB-phase

A.Yu. Potanin<sup>1</sup>, E.A. Bashkirov<sup>1</sup>, Yu.S. Pogozev<sup>1</sup>, D.Yu. Kovalev<sup>2</sup>, N.A. Kochetov<sup>2</sup>,  
P.A. Loginov<sup>1</sup>, E.A. Levashov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> National University of Science and Technology «MISIS» (NUST «MISIS»), Moscow, Russia

<sup>2</sup> Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN), Chernogolovka, Russia

Received 25.02.2022, revised 10.03.2022, accepted for publication 18.03.2022

**Abstract:** This study focuses on the combustion kinetics and mechanisms of reaction mixtures in the Mo–Al–B ternary system taken so that the MoAlB MAB phase was formed. The effect of the initial temperature on the key combustion parameters was demonstrated. Reaction mixture preheating was found to weakly affect the maximum combustion temperature. The effective activation energy of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) was calculated. Phase diagrams in the Mo–Al–B system were built using the AFLOW and Materials Project databases. The phase composition and structure of the synthesized ceramics with MoAlB lamellar grains 0.4 μm thick and ~2–10 μm long as a main component were studied. The DXRD lines of MoB and Mo<sub>2</sub>B<sub>5</sub> intermediate borides with their total content of ≤3 % were also identified. Scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy studies revealed that the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase was present in the intergranular pores. A sequence of chemical transformations in the combustion wave was studied, and a hypothesis about the structure formation mechanism was put forward. MoO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> can be the primary phases during SHS, and the MoAlB phase is formed from the boron-containing aluminum–molybdenum melt. Submicron-sized MoB precipitates are formed in the post-combustion zone due to the partial oxidation of aluminum by the dispersion strengthening mechanism.

**Keywords:** self-propagating high-temperature synthesis (SHS), phase formation, combustion kinetics and mechanisms, MAB phase, MoAlB.

**Potanin A.Yu.** – Cand. Sci. (Eng.), Senior researcher of the Scientific-Educational Center of SHS of MISIS–ISMAN, National University of Science and Technology «MISIS» (NUST «MISIS») (119991, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: a.potanin@inbox.ru.

**Bashkirov E.A.** – Scientific project engineer, Scientific-Educational Center of SHS of MISIS–ISMAN. E-mail: evgenij\_010397@mail.ru.

**Pogozhev Yu.S.** – Cand. Sci. (Eng.), Associate professor of the Department of powder metallurgy and functional coatings (PM&FC) of NUST «MISIS», Leading researcher of the Scientific-Educational Center of SHS of MISIS–ISMAN. E-mail: yspogozhev@mail.ru.

**Kovalev D.Yu.** – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Head of the Laboratory of X-ray diffraction studies, Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow reg., Chernogolovka, Acad. Osipyan str., 8). E-mail: kovalev@ism.ac.ru.

**Kochetov N.A.** – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior researcher of the Laboratory of dynamics of microheterogeneous processes, ISMAN. E-mail: kolyan\_kochetov@mail.ru.

**Loginov P.A.** – Cand. Sci. (Eng.), Senior research scientist of the Laboratory «In situ diagnostics of structural transformations», senior lecturer of the Department of PM&FC, NUST «MISIS». E-mail: pavel.loginov.misis@list.ru.

**Levashov E.A.** – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Acad. of Russian Academy of Natural Science, Head of the Department of PM&FC of NUST «MISIS», Head of the Scientific-Educational Center of SHS of MISIS–ISMAN. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

**For citation:** Potanin A.Yu., Bashkirov E.A., Pogozev Yu.S., Kovalev D.Yu., Kochetov N.A., Loginov P.A., Levashov E.A. Self-propagating high-temperature synthesis of MoAlB boride ceramics based on MAB-phase. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2022. Vol. 16. No. 2. P. 38–51 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-2-38-51.

## Введение

Бориды бинарных переходных металлов (БПМ) известны своими высокими температурой плавления, твердостью, электро- и теплопроводностью, инертностью во многих агрессивных средах, а иногда и магнитными свойствами [1]. В сочетании с третьим элементом бориды и карбиды могут со-

хранять или образовывать слоистые структуры [2]. Структурное разнообразие тройных соединений БПМ постоянно расширяется. За последние 6 лет стали появляться публикации о получении боридной керамики на основе МАВ-фазы. По аналогии с МАХ-фазами они имеют большую палитру струк-

турных вариаций и представляют собой семейство тройных слоистых соединений с орторомбической кристаллической решеткой, где М — переходный металл (например, Мо, W, Cr, Fe и др.), А — алюминий или цинк, В — бор [3].

Известны работы об успешном синтезе МАВ-фаз следующих составов:  $MAiB$  (где М — Мо, W),  $M_2AlB_2$  (М — Cr, Mn, Fe),  $M_3Al_2B_2$  (М — Ru),  $M_3AlB_4$  и  $M_4AlB_6$  (М — Cr). Расчетными методами изучена динамическая стабильность и энергия образования фаз  $MAiB$ ,  $M_2AlB_2$ ,  $M_3Al_2B_2$ ,  $M_3AlB_4$  и  $M_4AlB_6$  (М — Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Fe, Ru, Co, Rh и Ni) и обозначен спектр стабильных МАВ-фаз на основе Cr, Мо, W, Mn и Fe. Выявлено, что МАВ-фазы на основе Sc, Ti, и V являются метастабильными [4].

$MoAlB$  — один из самых популярных материалов семейства МАВ-фаз. Впервые данное соединение было исследовано немецкими учеными в 1942 г. и записано как  $Mo_7Al_6B_7$  с пространственной группой  $Pmmm$  [5]. В 1966 г. структура  $MoAlB$  была уточнена авторами [6]. Установлено, что  $MoAlB$  имеет орторомбическую структуру с базоцентрированной ячейкой (пространственная группа  $Cmcm$ ), состоящую из подрешетки Мо—В, чередующейся с двойными слоями Al. Дальнейшие исследования связаны с получением и исследованием монокристалла фазы  $MoAlB$ , что позволило более точно определить параметры ее решетки [7–11]. Область гомогенности данной фазы оказалась чрезвычайно узкой (31,3–34,1 ат.% Мо, 32,8–36,5 ат.% Al и 31,4–34,2 ат.% В [12]), и для синтеза однофазного продукта требуется строгое соблюдение стехиометрии.

Компактную керамику на основе  $MoAlB$  получают путем спекания [13], горячего прессования [14] и искрового плазменного спекания [15]. Например, монокристаллические материалы  $MoAlB$  с пластинчатой или игловидной морфологией могут быть получены в результате 20-часовой термообработки при  $t = 1100\div1500$  °С с использованием в качестве исходного сырья порошков МоВ и Al [13]. В работе [16] была получена керамика  $MoAlB$  путем вакуумного отжига при  $t = 1500$  °С в течение 24 ч элементных порошков Мо, В и избытка Al.

В качестве альтернативного способа получения МАВ-фаз может использоваться метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [17], который относится к числу энергоэффективных и позволяет за один технологический цикл синтезировать не только тугоплавкие соеди-

нения, но и твердые растворы и композиционные материалы на их основе, в том числе порошковые и объемные [18]. В основе СВС-технологии лежит использование энергии экзотермической химической реакции между исходными порошковыми компонентами.

На сегодняшний день выполнено большое количество фундаментальных и прикладных работ по получению методом СВС композиционных и керамических материалов на основе МАХ-фаз [19, 20]. Опубликованы статьи, связанные с изучением механизмов и кинетики процессов горения, стадийности фазо- и структурообразования при синтезе МАХ-фаз [21–25]. Авторами [26] получена борсодержащая МАХ-фаза состава  $Ti_3Al(C_{1-x}B_x)_2$  с частичной заменой атомов углерода на бор. Рентгеноструктурный фазовый анализ показал, что такая замена до половины их содержания не меняет фазовый состав продукта синтеза.

Обзор литературы не выявил работ по получению МАВ-фаз в режиме послойного горения, хотя в условиях теплового взрыва синтезированы МАВ-фазы  $MoAlB$  [27] и  $Mn_2AlB_2$  [28]. Таким образом, развитие метода СВС в качестве технологического направления получения МАВ-фаз является перспективной и малоизученной задачей.

Создание керамических материалов на основе МАВ-фаз требует комплексных исследований в области термодинамики, кинетики и механизмов горения, стадийности протекания химических реакций в волне горения, механизмов фазо- и структурообразования продуктов в зависимости от условий проведения синтеза, параметров зашихтовки и свойств порошковых реагентов. Результаты таких исследований составят основу технологии получения нового класса керамических материалов.

Данная работа посвящена изучению кинетики и механизма послойного горения в системе Мо—Al—В, анализу стадийности химических превращений и структурообразования боридной керамики на основе МАВ-фазы  $MoAlB$ .

## Методика исследований

В качестве исходных реагентов для проведения экспериментов использовали следующие порошки: молибден марки ПМ-99,95 (чистота 99,95 %, размер частиц  $d = 2\div10$  мкм); алюминий марки ПА-4 (98,0 %,  $d = 20\div200$  мкм); аморфный бор мар-

ки Б-99А (94,0 %,  $d_{\text{ср}} = 0,2$  мкм). Реагенты из расчета образования соединения  $\text{MoAlB}$  смешивали в шаровой вращающейся мельнице в течение 8 ч при использовании стальных размольных тел при соотношении масс шихты и шаров 1 : 15. Из-за частичного окисления алюминиевого порошка, а также его потерь в результате оседания на стенках и шарах барабана для обеспечения стехиометрического соотношения элементов в смеси  $\text{Al}$ -порошок вводили с избытком 4,5 мас. %.

В работе проведены расчеты в тройной системе  $\text{Mo—Al—B}$  с использованием базы данных квантово-механических вычислений: AFLOW (при 0 K) [29] и Materials Project (при 300 K) [30] и были построены соответствующие фазовые диаграммы.

Для измерения температуры ( $T_r$ ) и скорости ( $U_r$ ) горения в зависимости от начальной температуры подогрева ( $T_0$ ) процесс проводили в СВС-реакторе постоянного давления в среде аргона, а для контроля параметров горения использовали высокоскоростную видеокамеру HDR-CX405 («Sony», Япония) и W—Re-микротермомпары.

Стадийность фазовых превращений в волне горения исследовали с помощью метода динамической рентгенографии (ДР) в среде гелия [31]. Установка оснащена рентгеновской трубкой на медном излучении и однокоординатным позиционно-чувствительным детектором ЛКД-41. Экспозиция кадров составляла от 0,25 до 1,0 с, угловой интервал регистрации дифракционной картины  $2\theta = 25^\circ \div 50^\circ$  и соответствовал положению основных дифракционных линий исходных компонентов и образующихся фаз.

Для исследования структурных превращений в волне горения проводили остановку фронта горения (ОФГ) путем закалки в медном клине по методике [32]. Фазовый состав определяли методом рентгеноструктурного фазового анализа (РФА) с использованием монохроматического  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения. Съемку осуществляли в режиме пошагового сканирования в интервале углов  $2\theta = 10^\circ \div 100^\circ$  с шагом съемки  $0,1^\circ$  при 3-секундной экспозиции на каждую точку. Полученные спектры обрабатывали с использованием картотеки JCPDS (International Centre for Diffraction Data, США).

Структурные исследования и микрорентгеноспектральный анализ проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) S-3400N («Hitachi», Япония) и просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2100 («JEOL», Япония). Оба микроскопа оборудованы рентгено-

скими энергодисперсионными спектрометрами (ЭДС). Ламели для ПЭМ готовили методом сфокусированного ионного пучка (ФИБ) на приборе Quanta 200 3D («FEI», США).

## Результаты и их обсуждение

Фазовая диаграмма тройной системы  $\text{Mo—Al—B}$ , построенная по базе данных AFLOW, приведена на рис. 1, а. Цветом отмечена энергия образования соответствующих фаз из элементов — темные области соответствуют фазам с наиболее отрицательной ее величиной. В системе предсказано формирование одной тройной фазы —  $\text{MoAlB}$ , а также ряда простых боридов ( $\text{MoB}$ ,  $\text{MoB}_2$ ,  $\text{AlB}_2$ ) и интерметаллидов ( $\text{Al}_{12}\text{Mo}$ ,  $\text{Al}_5\text{Mo}$ ,  $\text{Al}_3\text{Mo}$ ,  $\text{Al}_8\text{Mo}_3$ ,  $\text{AlMo}_3$ ). Видно, что фаза  $\text{MoAlB}$  находится в следующих трехфазных равновесиях:  $\text{Al}_5\text{Mo—Al}_3\text{Mo—MoAlB}$ ,  $\text{Al}_5\text{Mo—AlB}_2\text{—MoAlB}$ ,  $\text{Al}_3\text{Mo—Al}_8\text{Mo}_3\text{—MoAlB}$ ,  $\text{Al}_8\text{Mo}_3\text{—MoAlB—MoB}$ ,  $\text{AlB}_2\text{—MoAlB—MoB}_2$  и  $\text{MoAlB—MoB}_2\text{—MoB}$ .

Фазовая диаграмма, построенная по базе данных Materials Project, приведена на рис. 1, б. На диаграмме отмечены области стабильности отдельных фаз — ширина интервала потенциалов отдельных элементов соответствует вариациям концентрации и фугитивности элементов. При  $T = 300$  K в системе предсказано образование единственной тройной фазы  $\text{MoAlB}$ . Данные Materials Project показывают, что помимо  $\text{MoAlB}$  в системе при комнатной температуре также присутствует ряд стабильных интерметаллидов ( $\text{AlMo}_3$ ,  $\text{Al}_8\text{Mo}_3$ ,  $\text{Al}_{22}\text{Mo}_5$ ) и боридов ( $\text{MoB}$ ,  $\text{MoB}_2$ ,  $\text{Al}_{23}\text{B}_{50}$ ). Следует отметить, что в отличие от данных AFLOW, данные Materials Project показывают, что наиболее стабильным боридом является  $\text{Al}_{23}\text{B}_{50}$ , а не  $\text{AlB}_2$  (он предсказан метастабильным во всем интервале температур).

Кристаллическая структура тройного соединения  $\text{MoAlB}$ , построенная по базе данных Materials Project, показана на рис. 1, в. Энергия образования фазы составляет 0,450 эВ/ат. Она является стабильной в интервале температур от 0 до 1800 K, обладает узкой областью гомогенности и орторомбической сингонией. Трехмерная структура имеет следующие параметры решетки:  $a = 3,17189$  Å,  $b = 13,825$  Å и  $c = 3,0650$  Å; объем элементарной ячейки —  $134,404$  Å<sup>3</sup>. Данная фаза является топологическим изолятором, т.е. по объему является изолятором, но поверхность поддерживает поток электронов и проводит электричество. Результа-

ты квантово-механических расчетов показали, что монокристалл фазы MoAlB обладает модулем сдвига 137 ГПа, объемным модулем упругости 336 ГПа и коэффициентом Пуассона 0,23.

Экспериментальные зависимости  $T_r$  и  $U_r$  от начальной температуры  $T_0$  для исследуемой смеси представлены на рис. 2, а. Видно, что они имеют линейный характер: значения параметров возрастают с ростом  $T_0$ . Это свидетельствует о том, что при  $T_0 = 290\div 690$  К стадийность химических реакций образования не меняется. Увеличение  $T_0$  вы-

ше 780 К приводит к самовоспламенению смеси и переходу режима горения из послыйного к тепловому взрыву. При этом измеренное значение  $T_r$  сопоставимо с температурой горения (1729 К), полученной в работе [27] при синтезе MoAlB в режиме теплового взрыва.

Видно, что в волне горения данной трехкомпонентной смеси может плавиться только алюминий ( $T_{Al}^{пл} = 933$  К). Поэтому движущей силой процесса горения в системе Mo—Al—B являются плавление алюминия, его капиллярное растекание по

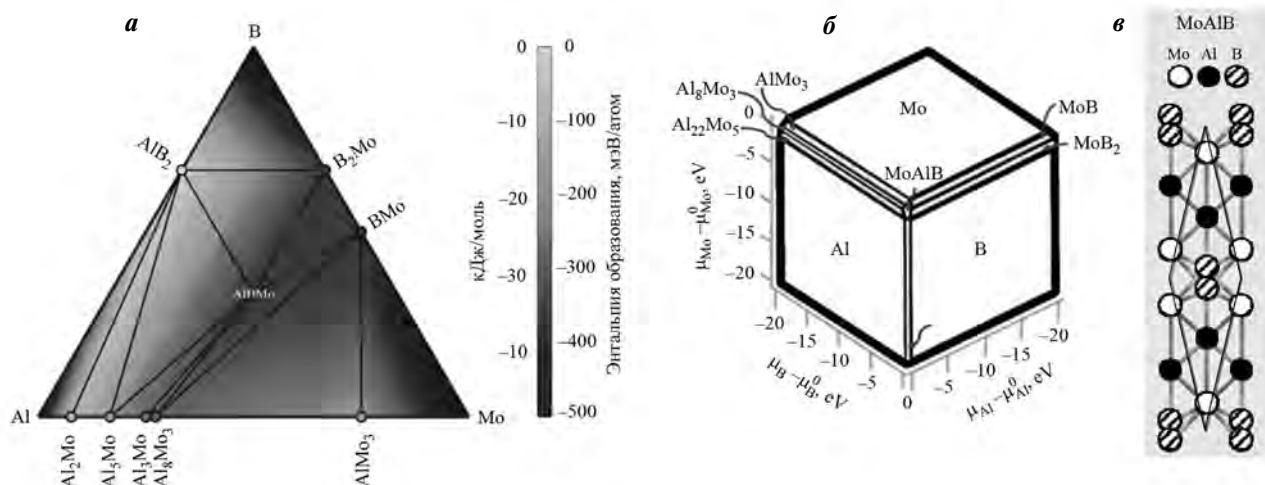


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы Mo—Al—B по данным AFLOW при  $T = 0$  К (а), по базе Materials Project при  $T = 300$  К (б), где  $\mu$  — химический потенциал элемента, и кристаллическая структура соединения MoAlB (в)

Fig. 1. Mo—Al—B system phase diagram based on AFLOW data at  $T = 0$  K (a), according to the Materials Project database at  $T = 300$  K (b), where  $\mu$  is the chemical potential of the element, and the crystalline structure of the MoAlB compound (c)

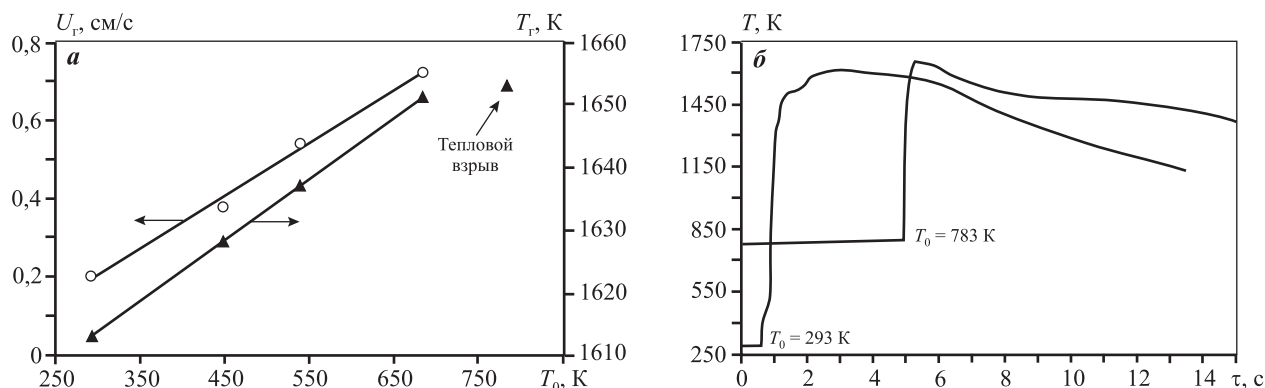
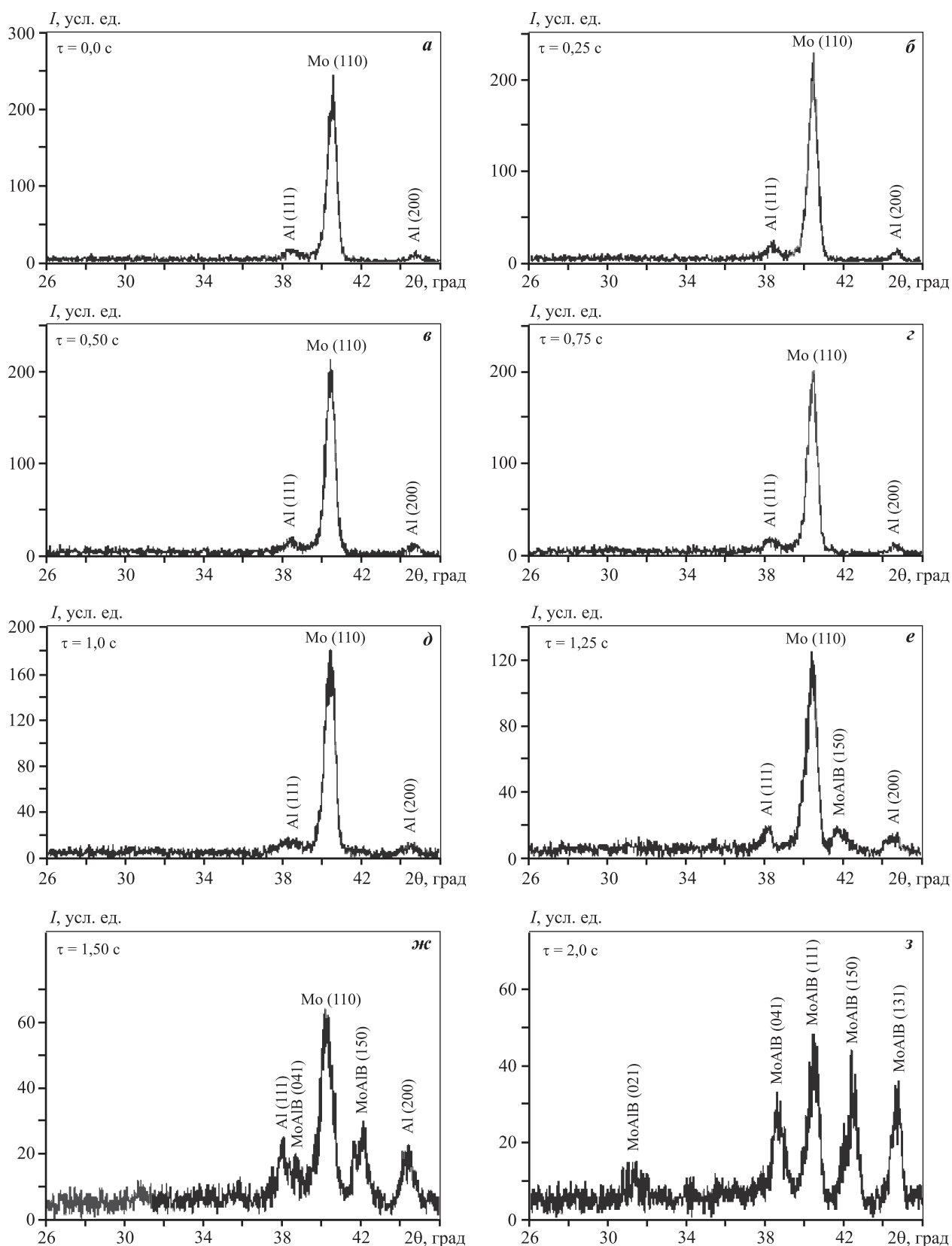


Рис. 2. Экспериментальные зависимости температуры и скорости горения от начальной температуры (а) и температурные профили волны горения смеси при  $T_0 = 293$  и 783 К (б)

Fig. 2. Experimental dependences of the combustion temperature and rate on the initial temperature (a) and temperature profiles of the mixture combustion wave at  $T_0 = 293$  and 783 K (b)



**Рис. 3.** Результаты динамического рентгеноструктурного исследования стадийности образования фаз в волне горения смеси Mo–Al–B

**Fig. 3.** Results of dynamic X-ray diffraction study of phase formation stages in the Mo–Al–B mixture combustion wave

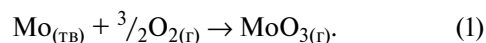
поверхности частиц молибдена и бора и последующее взаимодействие через расплав. Причем увеличение начальной температуры  $T_0$  слабо влияет на  $T_r$ . Полученные значения (1610–1650 К) находятся в пределах погрешности измерения микротермопарным методом. Такое поведение обычно связывают с процессами, которые протекают с поглощением тепла и образованием большого количества расплава.

На рис. 2, б приведены термограммы, снятые при различных значениях  $T_0$ . Температурные профили имеют типичный характер: резкий подъем температуры от  $T_0$  до  $T_r$ , а затем в зоне догорания ее плавное снижение. Следует отметить, что температурные профили характеризуются сравнительно широкой зоной горения. Максимум скорости тепловыделения соответствует температурам, существенно меньшим  $T_r$ , а максимальная температура в волне горения поддерживается в течение 1–2 с.

По данным рис. 1, а проведены расчеты эффективной энергии активации процесса горения в интервале  $T_0 = 290\div 690$  К. Использовали упрощенную формулу  $E_a^{\text{эфф}} = 2R \operatorname{tg} \alpha$ , где  $R$  — универсальная газовая постоянная, а  $\operatorname{tg} \alpha$  определялся графически путем спрямления в полулогарифмических координатах  $\ln(U_r/T_r) = f(1/T_r)$  [33–35]. Исходя из линейного приближения величина  $E_a^{\text{эфф}}$  составила 130 кДж/моль, что свидетельствует о прямом растворении Мо в Al-расплаве без образования слоя промежуточных продуктов, блокирующего реакционную диффузию молибдена и алюминия.

Для установления последовательности образования фаз в волне горения проводили анализ методом динамической рентгеновской дифрактографии (ДР). На рис. 3 показаны отдельные сечения при синтезе исследуемого состава, представляющие собой единичные рентгенограммы с экспозицией 0,25 с, снятые в характерные моменты времени. Отсчет ведется от условной нулевой точки ( $\tau = 0,0$  с), за которую принят последний кадр перед началом фазовых трансформаций (рис. 3, а). Спустя 0,25 с анализируемый участок образца входит в зону прогрева (рис. 3, б), что приводит к уменьшению интенсивности основной линии Мо (110), и через 1,0 с она снижается с 243 до 180 ед., а интенсивности линий Al (111) и (200) остаются неизменными (рис. 3, в–д). Уменьшение пика Мо при отсутствии линий новых соединений может быть связано с его газификацией через реакцию образования летучего субоксида

MoO<sub>3</sub> при взаимодействии с примесным кислородом. На поверхности молибдена протекает реакция



Химический анализ содержания кислорода показал, что в порошке молибдена его количество составляет 1,08 %. Возможность образования MoO<sub>3</sub> показана в работах [36–38] при синтезе чистого MoB.

Спустя 1,25 с после начала анализа до исследуемой области доходит фронт горения (рис. 3, е), и на дифрактограмме появляется первая линия МАВ-фазы MoAlB (150). Далее через 0,25 с интенсивность линии Мо уменьшается более чем в 2 раза, и появляется линия MoAlB (041) (рис. 3, ж). Спустя 2 с после начала анализа на рентгенограмме не остается следов исходных реагентов (рис. 3, з). В зоне конечных продуктов все образовавшиеся пики MoAlB смещаются в сторону меньших межплоскостных расстояний (больших углов) по мере остывания образца.

Полученные методом ДР данные свидетельствуют о том, что МАВ-фаза MoAlB кристаллизуется из расплава без формирования промежуточных соединений. Данная стадийность превращений отличается от фазообразования при синтезе МАХ-фаз. Так, например, в работах [39–41] показано, что в волне горения систем Ti–Al–C и Ti–Si–C доминирующей является реакция образования TiC, обеспечивающая основное тепловыделение. Первичные кристаллы карбида титана за фронтом горения растворяются в расплаве Ti–Al или Ti–Si, а затем происходит их перекристаллизация с формированием тройных соединений Ti<sub>2</sub>AlC, Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> и Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> в зависимости от состава реакционной смеси.

На рис. 4 приведены дифрактограммы продуктов горения. Видно, что конечный продукт содержит 97 мас.% фазы MoAlB и небольшое количество боридов низкотемпературной тетрагональной модификации  $\alpha$ -MoB и фазы Mo<sub>2</sub>B<sub>3</sub> с гексагональной кристаллической решеткой.

Основной структурной составляющей керамики являются пластинчатые зерна МАВ-фазы состава MoAlB толщиной 0,4 мкм и длиной ~2–10 мкм. При детальном исследовании излома микрорентгеноспектральным анализом обнаружены зерна Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, расположенные в межзеренных порах. Поскольку в исследуемой системе алюминий имеет наибольшее сродство к кислороду, то в

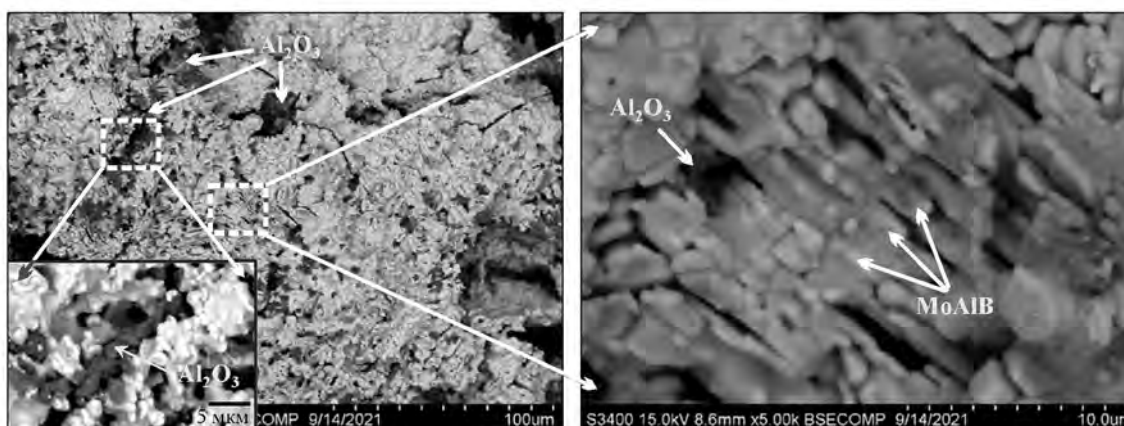
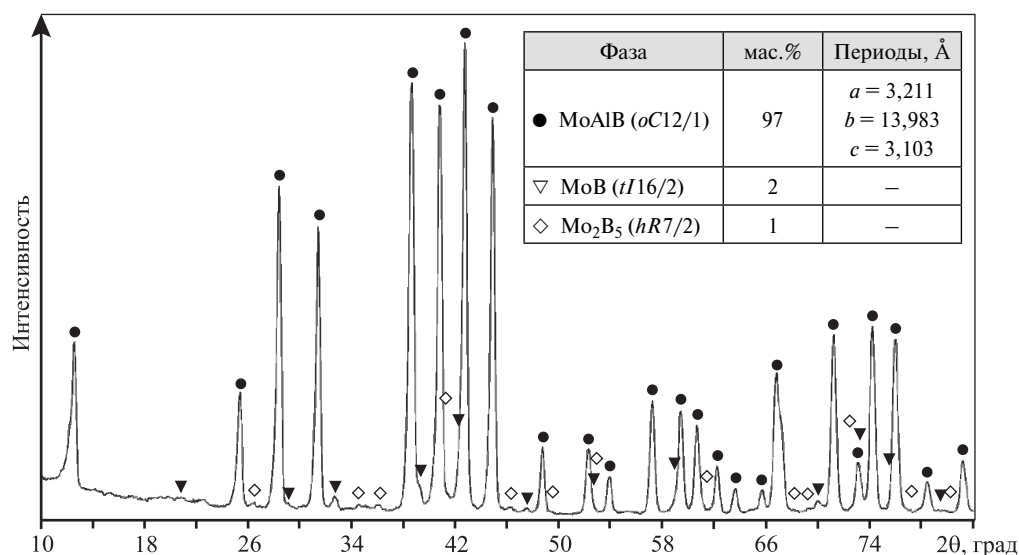


Рис. 4. Дифрактограмма и микроструктура продуктов горения смеси системы Mo–Al–B

Fig. 4. X-ray diffraction pattern and microstructure of Mo–Al–B mixture combustion products

процессе синтеза происходит восстановление оксидных компонентов с образованием  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Отсутствие оксидной фазы на дифрактограмме, по-видимому, связано как с ее малым количеством, так и с наложением рефлексов фаз  $\text{MoAlB}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Эксперименты по закалке волны горения с последующим СЭМ-анализом характерных зон остановленного фронта горения (ОФГ) позволили уточнить динамику структурных превращений в процессе синтеза  $\text{MoAlB}$ . Микроструктуры ОФГ, снятые на различных участках закаленного фронта, приведены на рис. 5. На общем плане ОФГ обозначена линия фронта горения (рис. 5, а), слева от которой находится зона с еще непрореагировавшими реагентами. Реакционная смесь (рис. 5, б) состоит из светлых частиц  $\text{Mo}$  округлой формы, сравнительно крупных темно-серых частиц  $\text{Al}$  и

высокодисперсных частиц бора, находящихся на поверхности алюминия и в темно-серой заливке шлифа из токопроводящей смолы.

В зоне прогрева (до начала плавления  $\text{Al}$ ) на поверхности частиц  $\text{Mo}$  обнаружены игольчатые и нитевидные кристаллы (усы) (рис. 5, в–д). Исходя из карт распределения элементов ( $\text{Mo}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{O}$ ) и данных спектрального анализа, эти кристаллы соответствуют фазе  $\text{MoO}_x$  (рис. 5, д). Для уточнения состава и структуры нитевидных кристаллов данный участок образца из зоны прогрева был исследован методом ПЭМ, в том числе при высоком разрешении (ВР) (рис. 6). Из анализа электронной дифракции и ЭДС следует, что образовавшиеся нитевидные кристаллы соответствуют фазе  $\text{MoO}_2$  с моноклинной сингонией и примитивной решеткой. По результатам ПЭМ ВР установлено, что

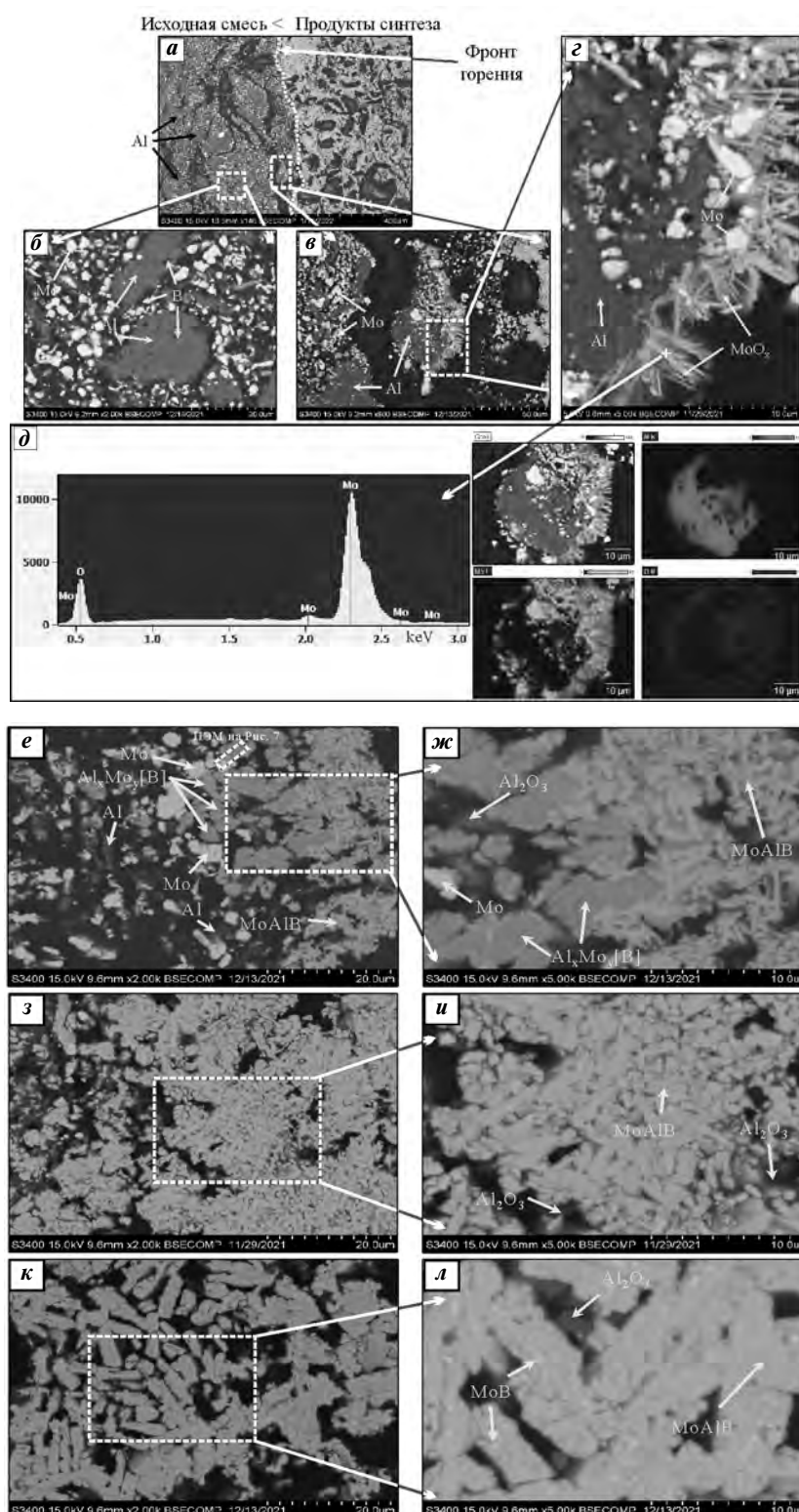


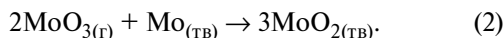
Рис. 5. Микроструктура остановленного фронта горения образца MoAlB

*a* – общий вид; *б* – исходная реакционная смесь; *в–д* – зона прогрева; *е, ж* – зона горения; *з, и* – зона догорания и структурообразования; *к, л* – конечный продукт

Fig. 5. QCF microstructure of the MoAlB sample

*a* – general view; *б* – initial reaction mixture; *в–д* – pre-heating zone; *е, ж* – combustion zone; *з, и* – post-combustion and structure formation zone; *к, л* – final product

кристаллы не имеют субзерен, также отсутствуют точечные и линейные дефекты решетки. Образование фазы  $\text{MoO}_2$  может быть следствием протекания на поверхности частиц  $\text{Mo}$  восстановления летучего триоксида молибдена до низшего оксида по реакции [42]

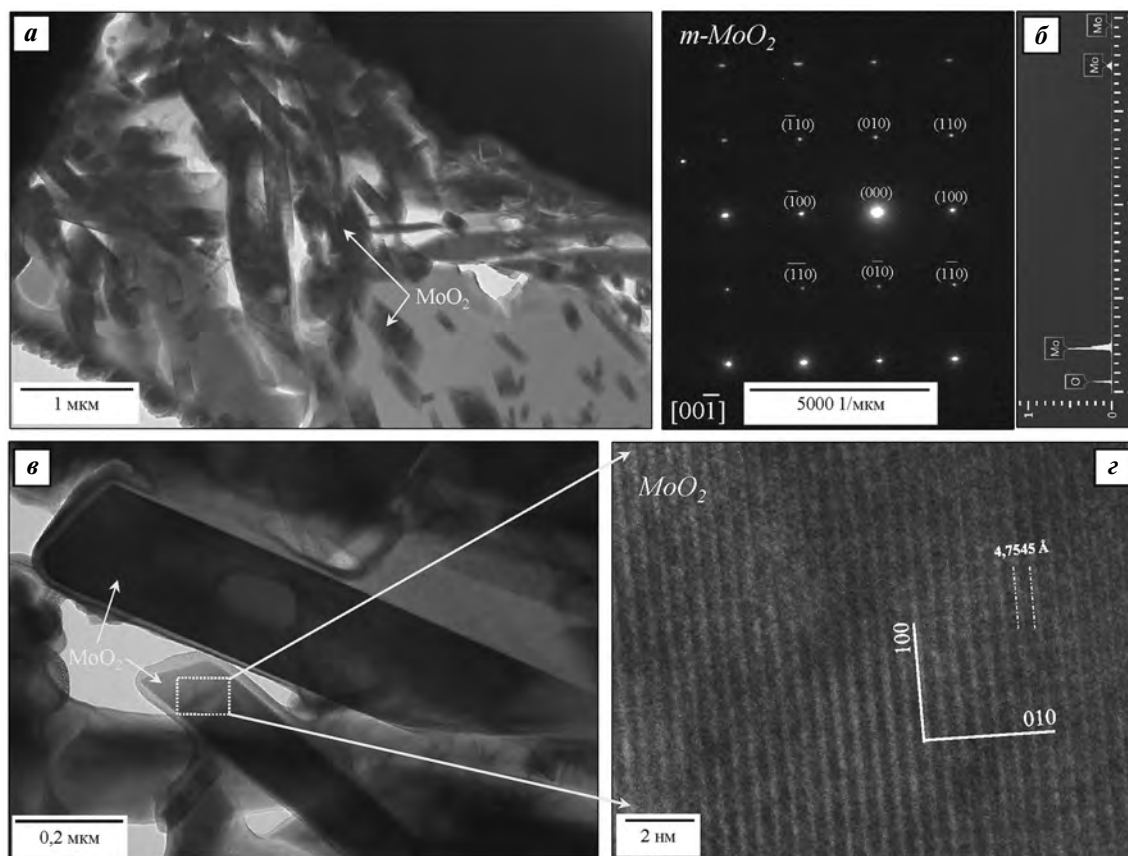


Формирование усов  $\text{MoO}_2$  коррелирует с падением интенсивности молибдена на спектрах, снятых методом ДР. В зоне прогрева они образуются из газовой фазы в результате хемосорбции и восстановления  $\text{MoO}_3$ . После расплавления алюминия происходит алюмотермическое восстановление молибдена по реакции



В зоне горения (см. рис. 5, е) происходят образование алюминиевого расплава и капиллярная пропитка порошковой смеси  $\text{Mo} + \text{В}$ . На общем

виде микроструктуры ОФГ видно, что крупные черные пустоты в зоне догорания сопоставимы с размером частиц исходного порошка  $\text{Al}$  (см. рис. 5, а). После плавления алюминия наблюдается растворение бора в расплаве и растекание расплава по поверхности тугоплавких частиц молибдена. Оценочно характерное время растворения частицы бора в  $\text{Al}$ -расплаве можно определить по формуле  $\tau_{\text{В}} \sim r_{\text{В}}^2/D_{\text{В} \rightarrow \text{Al}}$ . При среднем размере частиц  $r_{\text{В}} = 0,2 \text{ мкм}$  и коэффициенте диффузии бора в  $\text{Al}$ -расплаве  $D_{\text{В} \rightarrow \text{Al}} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$  оно составляет  $\tau_{\text{В}} \sim 3 \cdot 10^{-7} \text{ с}$ , что на 4 порядка меньше характерного времени ( $\tau_{\text{Мо}}$ ) растворения частицы молибдена  $r_{\text{Мо}} = 4,3 \text{ мкм}$  в расплаве алюминия. При коэффициенте диффузии  $D_{\text{Мо} \rightarrow \text{Al}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$  значение  $\tau_{\text{Мо}} \sim r_{\text{Мо}}^2/D_{\text{Мо} \rightarrow \text{Al}} = 9,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}$ . Это означает, что молибден фактически растворяется в расплаве  $\text{Al}[\text{В}]$ , насыщенном бором, с последующей кристаллизацией из расплава МАВ-фазы  $\text{MoAlB}$ .



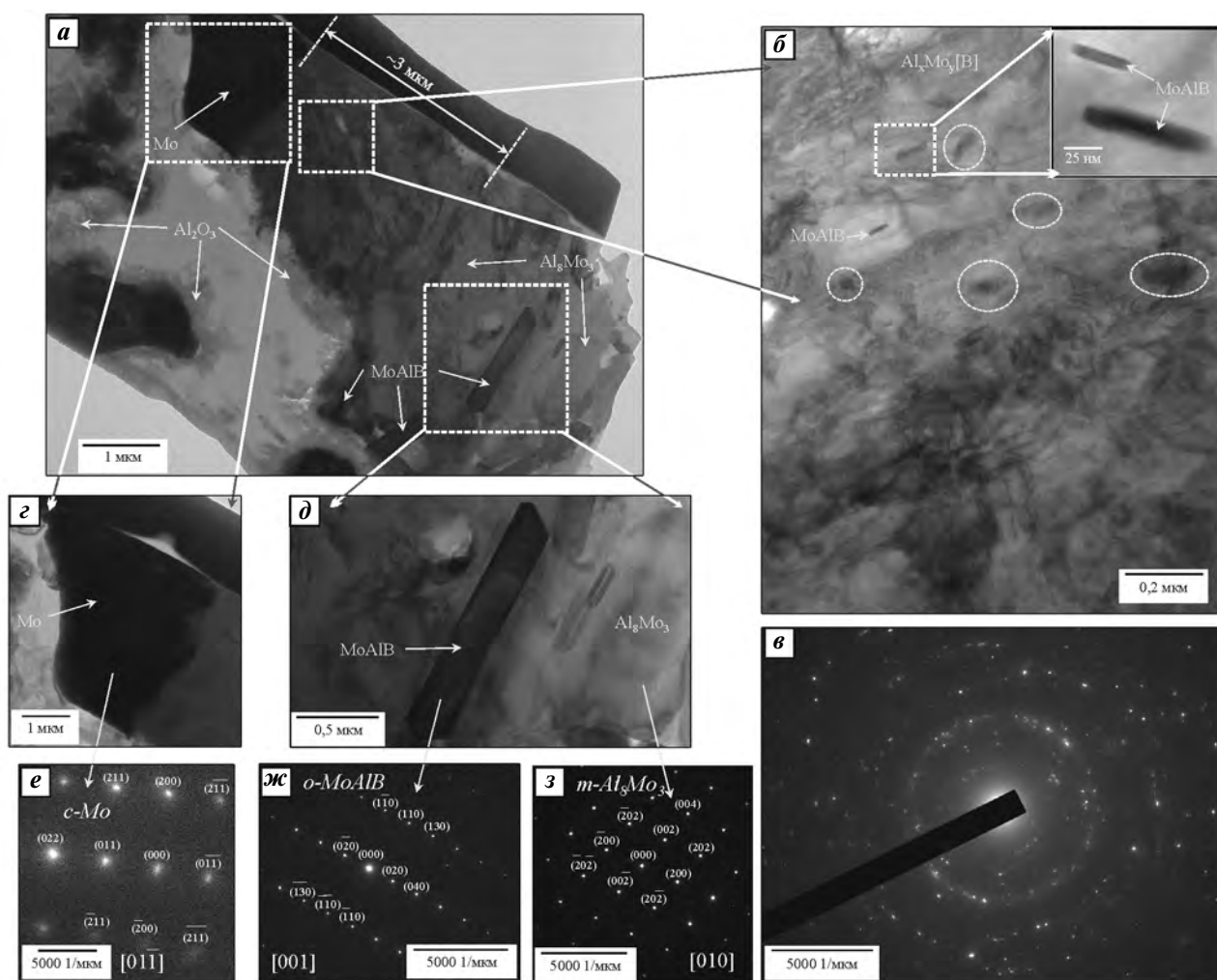
**Рис. 6.** Особенности структуры нитевидных кристаллов на поверхности частиц молибдена в зоне прогрева  
 а, в – ПЭМ-изображения кристаллов  $\text{MoO}_2$ ; б – дифракция и ЭДС с кристалла  $\text{MoO}_2$ ;  
 г – ПЭМ ВР-изображение кристалла  $\text{MoO}_2$

**Fig. 6.** Features of whisker structure on the surface of molybdenum particles in the pre-heating zone  
 а, в – TEM image of  $\text{MoO}_2$  crystals; б – diffraction and EDS from  $\text{MoO}_2$  crystal; г –  $\text{MoO}_2$  crystal HRTEM image

На остановленном фронте в зоне горения (см. рис. 5, ж) можно наблюдать борсодержащую металлическую матрицу  $\text{Al}_x\text{Mo}_y[\text{B}]$  и зерна  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . На рис. 7 приведены результаты ПЭМ-исследований ламели, изготовленной из участка ОФГ в зоне горения (место указано на рис. 5, е). На поверхности частиц Мо имеется многофазная область толщиной  $\sim 3$  мкм, состоящая из борсодержащей матрицы  $\text{Al}_x\text{Mo}_y[\text{B}]$ , в которой можно наблюдать нуклеацию зерен  $\text{MoAlB}$  с характерным размером  $\sim 25\div 50$  нм. Снятая с данной области ОФГ дифракция имеет кольцевой характер, что указывает на

захват проходящим пучком электронов большого количества хаотично ориентированных нанокристаллитов разных фаз. По мере удаления от Мо появляется двухфазная область из интерметаллида  $\text{Al}_8\text{Mo}_3$ , идентифицированного по электронной дифракции и ЭДС, и зерен  $\text{MoAlB}$ .

При переходе от зоны горения к зоне дореагирования размер зерен  $\text{MoAlB}$  возрастает до  $2\text{--}3$  мкм (см. рис. 5, з, и), а в зоне конечных продуктов внутри зерен  $\text{MoAlB}$  можно наблюдать светлые выделения до  $1$  мкм, обогащенные по молибдену (рис. 5, к, л). Согласно фазовой диаграмме  $\text{Mo—Al—B}$  [4] они

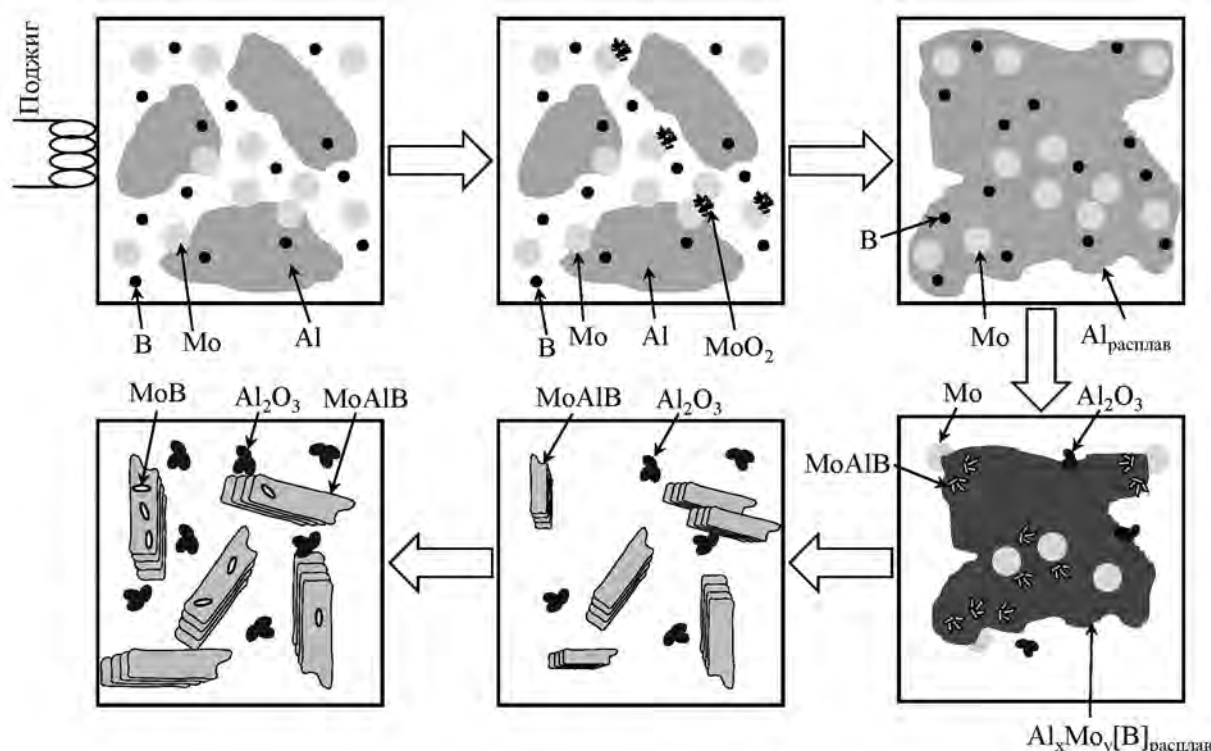


**Рис. 7.** Результаты ПЭМ-исследований структуры ОФГ образца  $\text{MoAlB}$  в зоне горения

**а** — микроструктура, формирующаяся в зоне горения на поверхности частицы молибдена;  
**б, в** — поликристаллическая область вблизи зерна Мо и дифракция; **г** — зерно Мо; **д** — зерно  $\text{MoAlB}$  в матрице  $\text{Al}_8\text{Mo}_3$ ;  
**е–ж** — дифракция с зерен Мо,  $\text{MoAlB}$  и  $\text{Al}_8\text{Mo}_3$  соответственно

**Fig. 7.** Results of TEM studies of the  $\text{MoAlB}$  sample QCF structure in the combustion zone

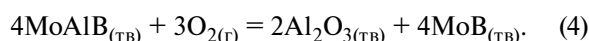
**а** — microstructure formed in the combustion zone on the molybdenum particle surface;  
**б, в** — polycrystalline region near the Mo grain and diffraction; **г** — Mo grain; **д** —  $\text{MoAlB}$  grain in  $\text{Al}_8\text{Mo}_3$  matrix;  
**е–ж** — diffraction from Mo,  $\text{MoAlB}$ , and  $\text{Al}_8\text{Mo}_3$  grains, respectively



**Рис. 8.** Схематическое изображение стадийности структурно-фазовых превращений в волне горения смеси системы Мо–Аl–В

**Fig. 8.** Schematic representation of structure and phase transformation stages in the Mo–Аl–В mixture combustion wave

представляют собой моноборид МоВ. Причиной их образования является недостаток свободного алюминия для связывания примесного кислорода, и состав продуктов смещается в двухфазную область МоАlВ + МоВ. Наиболее вероятным механизмом образования дисперсных выделений МоВ является окисление фазы МоАlВ в зоне догорания по реакции



Данное предположение подтверждается преимущественным расположением  $\text{Al}_2\text{O}_3$  по границам, а не внутри зерен МоАlВ. Результаты микроструктурных исследований ОФГ образца в зоне конечного продукта хорошо согласуются с данными РФА (см. рис. 4).

Таким образом, при послойном горении смеси системы Мо–Аl–В первичными фазами являются  $\text{MoO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а МоАlВ выделяется из алюминиевого расплава, насыщенного бором и молибденом. Согласно вышеприведенным наблюдениям механизм и стадийность структурообразования фазы МоАlВ можно представить в виде феноменологической схемы, приведенной на рис. 8.

## Выводы

1. С применением баз данных AFLOW и Materials Project построены фазовые диаграммы трехкомпонентной системы Мо–Аl–В, из которых следует возможность образования единственного тройного соединения состава МоАlВ с орторомбической структурой.

2. В режиме послойного горения получена керамика на основе МАВ-фазы МоАlВ. С ростом начальной температуры в интервале  $T_0 = 290\div 690$  К зависимости от нее  $T_r$  и  $U_r$  близки к линейным, а значения  $T_r$  слабо зависят от  $T_0$ . При  $T_0$  выше 780 К происходит смена механизма горения от послойного к тепловому взрыву. Движущей силой процесса СВС является растворение молибдена и бора в расплаве алюминия, что подтверждается низким значением энергии активации, равным 130 кДж/моль.

3. Изучена стадийность структурно-фазовых превращений в волне горения смеси Мо–Аl–В. Снижение интенсивности линии Мо в зоне прогрева обусловлено формированием из газовой фазы усов  $\text{MoO}_2$ , а фаза МоАlВ образуется из

насыщенного бором и молибденом алюминиевого расплава спустя менее 2 с после начала фазовых изменений. Субмикронные дисперсные выделения моноборида молибдена MoB внутри зерен MoAlB формируются в зоне дореагирования в результате окисления связанного алюминия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 21-79-10103.

**Acknowledgments:** The research was funded by the Russian Science Foundation as part of Project No. 21-79-10103.

## Литература/References

- Golla B.R., Mukhopadhyay A., Basu B., Thimmappa S.K. Review on ultra-high temperature boride ceramics. *Prog. Mater. Sci.* 2020. Vol. 111. P. 100651.
- Rosli N.F., Nasir M.Z.M., Antonatos N., Sofer Z., Dash A., Gonzalez-Julian J., Fisher A.C., Webster R.D., Pumera M. MAX and MAB phases: Two-dimensional layered carbide and boride nanomaterials for electrochemical applications. *ACS Appl. Nano Mater.* 2019. Vol. 2. Iss. 9. P. 6010—6021.
- Dahlqvist M., Tao Q., Zhou J., Palisaitis J., Persson P.O.Å., Rosen J. Theoretical prediction and synthesis of a family of atomic laminate metal borides with in-plane chemical ordering. *J. Amer. Chem. Soc.* 2020. Vol. 142. Iss. 43. P. 18583—18591.
- Kota S., Sokol M., Barsoum M.W. A progress report on the MAB phases: atomically laminated, ternary transition metal borides. *Int. Mater. Rev.* 2020. Vol. 65. Iss. 4. P. 226—255.
- Halla F., Thury W. Über boride von molybdän und wolfram. *Zeitschrift für Anorg und Allg Chemie.* 1942. Bd. 249. No. 3. S. 229—237.
- Jeitschko W. Die Kristallstruktur von MoAlB. *Mh. Chem.* 1966. Bd. 97. S. 1472—1476.
- Kota S., Zapata-Solvas E., Ly A., Lu J., Elkassabany O., Huon A., Lee W.E., Hultman L., May S.J., Barsoum M.W. Synthesis and characterization of an alumina forming nanolaminated boride: MoAlB. *Sci. Rep.* 2016. Vol. 6. P. 26475.
- Yan H., Chen L., Peng J., Chang X., Li P., Zhang M., Wei Q. High-pressure monoclinic phase of MoAlB. *Results Phys.* 2021. Vol. 31. P. 104980.
- Natu V., Kota S.S., Barsoum M.W. X-ray photoelectron spectroscopy of the MAB phases, MoAlB,  $M_2AlB_2$  ( $M = Cr, Fe$ ),  $Cr_3AlB_4$  and their binary monoborides. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. Vol. 40. Iss. 2. P. 305—314.
- Bai Y., Qi X., Duff A., Li N., Kong F., He X., Wang R., Lee W.E. Density functional theory insights into ternary layered boride MoAlB. *Acta Mater.* 2017. Vol. 132. P. 69—81.
- Verger L., Kota S., Roussel H., Ouisse T., Barsoum M.W. Anisotropic thermal expansions of select layered ternary transition metal borides: MoAlB,  $Cr_2AlB_2$ ,  $Mn_2AlB_2$ , and  $Fe_2AlB_2$ . *J. Appl. Phys.* 2018. Vol. 124. Iss. 20. P. 205108.
- Rieger W., Nowotny H., Benesovsky F. Über einige Komplexboride von Übergangsmetallen. *Mh. Chem.* 1965. Bd. 96. No. 3. P. 844—851.
- Shi O., Xu L., Jiang A., Xu Q., Xiao Y., Zhu D., Grasso S., Hu C. Synthesis and oxidation resistance of MoAlB single crystals. *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45. Iss. 2. P. 2446—2450.
- Xu L., Shi O., Liu C., Zhu D., Grasso S., Hu C. Synthesis, microstructure and properties of MoAlB ceramics. *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44. Iss. 11. P. 13396—13401.
- Su X., Dong J., Chu L., Sun H., Grasso S., Hu C. Synthesis, microstructure and properties of MoAlB ceramics prepared by in situ reactive spark plasma sintering. *Ceram. Int.* 2020. Vol. 46. Iss. 10. P. 15214—15221.
- Ade M., Hillebrecht H. Ternary borides  $Cr_2AlB_2$ ,  $Cr_3AlB_4$ , and  $Cr_4AlB_6$ : The first members of the series  $(CrB_2)_nCrAl$  with  $n = 1, 2, 3$  and a unifying concept for ternary borides as MAB-phases. *Inorg. Chem.* 2015. Vol. 54. P. 6122—6135.
- Borovinskaya I.P., Gromov A.A., Levashov E.A., Maksimov Y.M., Mukasyan A.S., Rogachev A.S. Concise encyclopedia of self-propagating high-temperature synthesis: History, theory, technology, and products. Oxford: Elsevier, 2017.
- Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Shtansky D.V. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings. *Int. Mater. Rev.* 2017. Vol. 62. Iss. 4. P. 203—239.
- Gonzalez-Julian J. Processing of MAX phases: From synthesis to applications. *J. Amer. Chem. Soc.* 2021. Vol. 104. Iss. 2. P. 659—690.
- Zhang Z., Duan X., Jia D., Zhou Y., Zwaag S. On the formation mechanisms and properties of MAX phases: A review. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. Vol. 41. Iss. 7. P. 3851—3878.
- Akhlaghi M., Tayebifard S.A., Salahi E., Shahedi A.M., Schmidt G. Self-propagating high-temperature synthesis of  $Ti_3AlC_2$  MAX phase from mechanically-activated Ti/Al/graphite powder mixture. *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44. Iss. 8. P. 9671—9678.
- Hendaoui A., Vrel D., Amara A., Langlois P., Andasmas M., Guerioune M. Synthesis of high-purity polycrystalline MAX phases in Ti—Al—C system through mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2010. Vol. 30. Iss. 4. P. 1049—1057.

23. Thomas T., Bowen C.R. Effect of particle size on the formation of  $Ti_2AlC$  using combustion synthesis. *Ceram. Int.* 2016. Vol. 42. Iss. 3. P. 4150—4157.
24. Chlubny L., Lis J., Chabior K., Chachlowska P., Kapusta C. Processing and properties of MAX phases-based materials using SHS technique. *Arch. Metall. Mater.* 2015. Vol. 60. Iss. 2. P. 859—863.
25. Potanin A.Yu., Loginov P.A., Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Patsera E.I., Kochetov N.A. Effect of mechanical activation on  $Ti_3AlC_2$  max phase formation under self-propagating high-temperature synthesis. *Eurasian Chem. Technol. J.* 2015. Vol. 17. Iss. 3. P. 233—242.
26. Amosov A.P., Latukhin E.I., Petrov P.A., Amosov E.A., Novikov V.A., Illarionov A.Yu. Self-propagating high-temperature synthesis of boron-containing MAX-phase. *Key Eng. Mater.* 2017. Vol. 746. P. 207—213.
27. Liang B., Dai Z., Zhang W., Li Q., Niu D., Jiao M., Yang L., Guan X. Rapid synthesis of  $MoAlB$  ceramic via thermal explosion. *J. Mater. Res. Technol.* 2021. Vol. 14. P. 2954—2961.
28. Merz J., Richardson P., Cuskelly D. Formation of  $Mn_2AlB_2$  by induction-assisted self-propagating high-temperature synthesis. *Open Ceram.* 2021. Vol. 8. P. 100190.
29. Oses C., Gossett E., Hicks D., Rose F., Mehl M.J., Perim E., Takeuchi I., Sanvito S., Scheffler M., Lederer Y., Levy O., Toher C., Curtarolo S. AFLOW-CHULL: Cloud-oriented platform for autonomous phase stability analysis. *J. Chem. Inf. Model.* 2018. Vol. 58. Iss. 12. P. 2477—2490.
30. Kas J.J., Vila F.D., Pemmaraju C.D., Prange M.P., Persson K.A., Yang R.X., Rehr J.J. Full spectrum optical constant interface to the Materials Project. *Comput. Mater. Sci.* 2022. Vol. 201. P. 110904.
31. Kovalev D.Y., Ponomarev V.I. Time-resolved X-ray diffraction in SHS research and related areas: An overview. *Int. J. Self-Propag. High-Temp Synth.* 2019. Vol. 28. Iss. 2. P. 114—123.
32. Rogachev A.S., Mukasyan A.S., Varma A. Quenching of combustion waves in heterogeneous reaction systems: Time-resolved thermal vision studies. *Combust. Sci. Technol.* 2003. Vol. 175. Iss. 2. P. 357—372.
33. Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Potanin A.Yu., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu., Shvyndina N.V., Sviridova T.A. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced ceramics in the  $Mo-Si-B$  system: Kinetics and mechanism of combustion and structure formation. *Ceram. Int.* 2014. Vol. 40. Iss. 5. P. 6541—6552.
34. Pogozhev Yu.S., Potanin A.Yu., Levashov E.A., Kovalev D.Yu. The features of combustion and structure formation of ceramic materials in the  $Cr-Al-Si-B$  system. *Ceram. Int.* 2014. Vol. 40. Iss. 10. P. 16299—16308.
35. Mukasyan A.S., Shuck C.E. Kinetics of SHS reactions: A review. *Int. J. Self-Propag. High-Temp Synth.* 2017. Vol. 26. Iss. 3. P. 145—165.
36. Egishyan A.V., Manukyan Kh.V., Harutyunyan A.B., Kharytyan S.L. Influence of molybdenum and boron oxides on combustion in the  $Mo-B$  gasless system. *Int. J. Self-Propag. High-Temp Synth.* 2006. Vol. 15. Iss. 1. P. 33—40.
37. Babkin S.B., Bloshenko V.N., Borovinskaya I.P. Mechanism of mass transfer with combustion of the SHS-system  $Mo + B$ . *Combust. Explos. Shock Waves.* 1991. Vol. 27. Iss. 3. P. 333—338.
38. Eremina E.N., Kurbatkina V.V., Levashov E.A., Rogachev A.S., Kochetov N.A. Obtaining the composite  $MoB$  material by means of force SHS compacting with preliminary mechanical activation of  $Mo-10\%B$  mixture. *Chem. Sustainable Dev.* 2005. Vol. 13. Iss. 2. P. 197—204.
39. Ковалев Д.Ю., Аверичев О.А., Лугинина М.А., Бажин П.М. Фазообразование в системе  $Ti-Al-C$  при СВС. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2017. No. 4. С. 11—18.
40. Kovalev D.Yu., Averichev O.A., Luginina M.A., Bazhin P.M. Phase formation in the  $Ti-Al-C$  system during SHS. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2019. Vol. 60. Iss. 1. P. 61—67.
41. Bazhin P.M., Kovalev D.Yu., Luginina M.A., Averichev O.A. Combustion of  $Ti-Al-C$  compacts in air and helium: A TRXRD study. *Int. J. Self-Propag. High-Temp Synth.* 2016. Vol. 25. Iss. 1. P. 30—34.
42. Vadchenko S.G., Sytshev A.E., Kovalev D.Yu., Shchurkin A.S., Konovalikhin S.V. Self-propagating high-temperature synthesis in the  $Ti-Si-C$  system: Features of product patterning. *Nanotechnol. Russ.* 2015. Vol. 10. P. 67—74.
43. Wang L., Zhang G.-H., Chou K.-C. Study on oxidation mechanism and kinetics of  $MoO_2$  to  $MoO_3$  in air atmosphere. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2016. Vol. 57. P. 115—124.

УДК 541.546.78.261

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-2-52-60

## Энергия активации фазовых превращений при высокотемпературном синтезе карбида вольфрама методом электротеплового взрыва под давлением

© 2022 г. В.Т. Телепа, М.И. Алымов, А.В. Щербаков

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

Статья поступила в редакцию 24.05.21 г., доработана 29.12.21 г., подписана в печать 17.01.22 г.

**Аннотация:** Методом электротеплового взрыва (ЭТВ) под давлением исследовано влияние энергии активации на фазовые превращения (переходы) в системе W–C при стимулированном синтезе внешним источником тепла. Технология ЭТВ объединяет процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) с дополнительным нагревом образца джоулевым теплом – прохождением электрического тока через синтезируемую смесь, и позволяет определять скорость химической реакции, которая очень чувствительна к внешним воздействиям: давлению, концентрации, форме образца, наличию пленки на продуктах горения и т.д. Изменяя энергию активации, возможно управлять скоростью химической реакции, т.е. током внешнего источника. Исследование проводилось в следующих условиях: температура  $T = 293\text{--}3700\text{ K}$ ; концентрация углерода 49,8–50,2 ат.%; квазиизостатическое сжатие под давлением 96 МПа; напряжение и плотность тока внешнего источника – 10 В и 20 МА/м<sup>2</sup> соответственно; образцы диаметром 8 мм и массой 6 г. С помощью термограммы  $T$ – $t$  системы W–C определены: четырехстадийность процесса синтеза, температуры особых точек фазовых превращений, температурные границы фаз и энергия активации процесса. Термограммы промежуточных состояний системы представлены в виде изотермических плато фазовых превращений. Анализ экспериментальных результатов и физическое представление процесса позволяют утверждать, что параметры температурного плато являются эффективной величиной энергии активации для продолжения режима синтеза. Описана каждая из 4 стадий синтеза смеси W–C. Предвзрывная стадия I – нагрев образца в температурной области  $T = 293\text{--}563\text{ K}$ , реакция эндотермическая, эффективная величина энергии активации для продолжения режима синтеза  $Q = 2,96\text{ кДж}$ , а с учетом 1-молярной массы  $E_a = 111,6\text{ кДж/моль}$ . Низкотемпературная (563–1190 K) стадия II – воспламенение,  $Q = 5,46\text{ кДж}$ ,  $E_a = 109,2\text{ кДж/моль}$ . Высокотемпературная стадия (III) в интервале  $T = 1190\text{--}2695\text{ K}$ , превращение порядок–беспорядок,  $Q = 14,25\text{ кДж}$ ,  $E_a = 424\text{ кДж/моль}$ . И наконец, стадия IV протекает в интервале  $T = 2695\text{--}3695\text{ K}$ ,  $Q = 14,31\text{ кДж}$ ,  $E_a = 143,2\text{ кДж/моль}$ . Показано, что лимитирующей стадией с наибольшей энергией активации является процесс плавления.

**Ключевые слова:** электротепловой взрыв (ЭТВ), энергия активации, фазовые превращения (переходы), изотермическое плато, карбид вольфрама.

**Телепа В.Т.** – докт. физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник лаборатории энергетического стимулирования физико-химических процессов ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, 8). E-mail: magnetic@ism.ac.ru.

**Алымов М.И.** – докт. техн. наук, чл.–кор. РАН, директор ИСМАН. E-mail: alymov@ism.ac.ru.

**Щербаков А.В.** – науч. сотрудник лаборатории энергетического стимулирования физико-химических процессов ИСМАН. E-mail: ismandrew@ism.ac.ru.

**Для цитирования:** Телепа В.Т., Алымов М.И., Щербаков А.В. Энергия активации фазовых превращений при высокотемпературном синтезе карбида вольфрама методом электротеплового взрыва под давлением. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2022. Т. 16. № 2. С. 52–60. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-2-52-60.

## Activation energy of phase transformations at high-temperature synthesis of tungsten carbide by electrothermal explosion under pressure

V.T. Telepa, M.I. Alymov, A.V. Shcherbakov

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

Received 24.01.2022, revised 21.02.2022, accepted for publication 28.02.2022

**Abstract:** The effect of activation energy on phase transformations (transitions) in the W–C system during the synthesis induced by an external heat source was investigated by electrothermal explosion (ETE) under pressure. The ETE technology combines

self-propagating high-temperature synthesis (SHS) with additional sample heating by Joule heat – electric current passing through the synthesized mixture, and it makes it possible to determine the chemical reaction rate that is highly susceptible to external impacts such as pressure, concentration, sample shape, any film present on combustion products, etc. The chemical reaction rate, i.e. external source current, may be controlled by changing the activation energy. The study was conducted in the following conditions: temperature  $T = 293\div3700$  K; carbon concentration of 49.8–50.2 at.%; quasi-static compression at  $P = 96$  MPa; external source voltage and current density  $V = 10$  V,  $I = 20$  MA/m<sup>2</sup>, respectively; samples 8 mm in diameter weighing 6 g. The  $T$ – $\tau$  thermogram of the W–C system was used to determine the following parameters: four stages of the synthesis process, temperatures of special points of phase transformations, temperature boundaries of phases and process activation energy. Thermograms of intermediate states are presented as isothermal plateaus of phase transformations. The analysis of experimental results and the physical representation of the process make it possible to assert that temperature plateau parameters are the effective value of activation energy for synthesis mode maintenance. Each of the 4 W–C mixture synthesis stages is described. Pre-explosion stage I – sample heating in the temperature range of  $T = 293\div563$  K, endothermic reaction, effective activation energy for synthesis mode maintenance  $Q = 2.96$  kJ, and taking into account 1-mole mass  $E_a = 111.6$  kJ/mol. Low-temperature (563–1190 K) stage II – ignition,  $Q = 5.46$  kJ,  $E_a = 109.2$  kJ/mol. High-temperature stage (III) in the range of  $T = 1190\div2695$  K, order–disorder transformation,  $Q = 14.25$  kJ,  $E_a = 424$  kJ/mol. Finally, Stage IV occurs in the range of  $T = 2695\div3695$  K,  $Q = 14.31$  kJ,  $E_a = 143.2$  kJ/mol. It was shown that the limiting stage with the highest activation energy is the melting process.

**Keywords:** electrothermal explosion (ETE), activation energy, phase transformations (transitions), isothermal plateau, tungsten carbide

**Telepa V.T.** – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Leading researcher of the Laboratory of energy stimulation of physical and chemical process, Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow reg., Chernogolovka, Academician Osipyan str., 8). E-mail: magnetic@ism.ac.ru.

**Alymov M.I.** – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Corresponding Member of the RAS, Director of ISMAN. E-mail: alymov@ism.ac.ru.

**Shcherbakov A.V.** – Researcher of the Laboratory of energy stimulation of physical and chemical process, ISMAN. E-mail: ismandrew@ism.ac.ru.

**For citation:** Telepa V.T., Alymov M.I., Shcherbakov A.V. Activation energy of phase transformations at high-temperature synthesis of tungsten carbide by electrothermal explosion under pressure. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2022. Vol. 16. No. 2. P. 52–60 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-2-52-60.

## Введение

Карбиды переходных металлов IV–VI групп Периодической системы известны как самые тугоплавкие и твердые из всех соединений, способных работать в агрессивных средах при высокой температуре и в условиях больших статических и ударных нагрузок. Теоретические и экспериментальные работы по данной тематике ведутся в направлениях совершенства технологий и повышения эксплуатационных характеристик материалов. Одним из наиболее востребованных из этой группы материалов является карбид вольфрама (WC), который по сравнению с карбидами других металлов обладает набором уникальных свойств: высоким модулем упругости, низким коэффициентом термического расширения, стабильностью эксплуатационных параметров при высоких температурах (до 1300 K) и др.

Среди многочисленных технологий получения WC представляет интерес метод электротеплового взрыва (ЭТВ), который позволяет обеспечить высокие температуры смеси ( $\approx 4000$  K) при скорости нагрева до 1300 K/с. Высокая плотность выделяющейся энергии, быстрота и непрерывность проте-

кания синтеза, сочетание быстрого нагрева с быстрым охлаждением — режим, необходимый при синтезе высокотемпературных материалов.

Для некоторых карбидов ( $B_4C$ , SiC, WC), адiabатическая температура которых мала, возможность горения соответствующих смесей весьма проблематична, что вызывает необходимость энергетического стимулирования эндотермических процессов, для которых не реализуется режим самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в «чистом» виде [1–5]. Для проведения многостадийной реакции при СВС карбида вольфрама необходимо использовать внешний источник тепла для получения достаточной энергии активации процесса, т.е. электротепловой взрыв.

Энергия активации (ЭА) фазовых превращений — это энергия внешнего источника, обеспечивающая протекание высокотемпературного синтеза в системе W–C с образованием промежуточных состояний и фазовых превращений.

При горении смеси W–C в режиме ЭТВ наблюдаются температурные фазовые превращения

(переходы) в виде площадок при  $T = \text{const}$  (особые точки — ОТ) [5]. Изотермическое плато в промежуточной области определяет величину поглощаемой энергии от внешнего источника. Для системы W—C внешняя энергия расходуется на синтез и фазовое превращение (эндотермическая реакция). При синтезе (горением) предложена последовательность структурно-фазовых изменений: распад исходной структуры при химической реакции — промежуточная стадия — образование нового вещества [1]. Регистрация фазовых превращений позволяет процесс карбидизации W—C представить в виде четырехстадийного высокотемпературного синтеза с определением величины ЭА по изотермическому плато фазового превращения. Согласно [6, 7] «теплота, поглощенная или выделенная во время фазового превращения, представляет скрытую теплоту (энергию) активации химической реакции».

Таким образом, метод ЭТВ позволяет контролировать процесс протекания синтеза: определять температурные области фаз и последовательность фазовых превращений и с высокой достоверностью в режиме реального времени оценивать скорость реакции и другие параметры процесса [7–10].

Цель настоящей работы — исследование фазовых превращений системы W—C при высокотемпературном синтезе методом ЭТВ, стимулированных энергией активации внешнего источника тока:

- определение температурных границ упорядоченных фаз;
- получение термограмм промежуточного состояния системы в режиме многостадийного синтеза;
- разработка электротеплового измерения энергии активации;
- определение энергии активации ( $E_a$ ) молекул в активном состоянии при фазовых превращениях.

## Методика эксперимента

Эксперименты по исследованию фазовых превращений системы W—C проводили на установке, описанной в работах [5, 8]. Синтез проходил в специальной пресс-форме при  $T \sim 4000$  К, давлении до 100 МПа, скорости нагрева 100–1300 К/с.

В работе использовали стехиометрическую смесь порошков вольфрама марки ПВН (размер частиц  $d < 25$  мкм, удельная поверхность  $S_{\text{уд}} =$

$= 5 \pm 10$  м<sup>2</sup>/г) и сажи марки П804Т ( $d < 0,2$  мкм,  $S_{\text{уд}} = 13 \pm 15$  м<sup>2</sup>/г). Содержание сажи в смеси составляло 6,10 мас.% (точность взвешивания  $10^{-4}$  г). Выбор указанного количества углерода проводился, исходя из стехиометрии WC, опытного подбора массы и литературных данных [2, 3, 5].

Подготовка эксперимента включала: приготовление смеси, сушку, смешивание, засыпку в пресс-форму, синтез при давлении 96 МПа. Максимальная плотность тока при синтезе достигала  $J = 20$  МА/м<sup>2</sup>, скорость нагрева  $v = 1300$  К/с. Температуру в центре образца измеряли вольфрам-рениевой термопарой толщиной 100 мкм с частотой слежения 10 кГц. Рентгенофазовый анализ проводили с помощью дифрактометра ДРОН-3М с применением  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения. При расшифровке рентгенограмм использовали банк данных Power Diffraction File (PDF-2).

С целью снижения сопротивления электрической цепи и устранения дефектов в образце, образующихся в процессе синтеза, непрерывно отслеживали давление пуансона, обеспечивая его стабильность.

Стадийный рентгеноструктурный анализ проводили на образцах при остановке синтеза — отключении источника тока по заданной программе. Методика эксперимента подробно изложена в работе [8].

## Экспериментальные результаты и их обсуждение

Методом ЭТВ проведен синтез системы W—C в следующих условиях: концентрация углерода 49,8–50,2 ат.%;  $T = 293 \pm 3700$  К; квазиизостатическое давление  $P = 96$  МПа; максимальная плотность тока  $J = 20$  МА/м<sup>2</sup>; напряжение 10 и 5 В; образцы диаметром 8 мм и массой 6 г. Выбор концентрационного интервала по углероду связан с возможностью получения стехиометрического конечного продукта — карбида вольфрама. Процесс карбидизации рассматривается как «чисто химический» многостадийный синтез высокотемпературного материала с активационными процессами, сопровождаемый фазовыми превращениями. Система W—C состоит из вольфрама, углерода и устойчивых фаз  $\epsilon\text{-W}_2\text{C}$  и  $\beta\text{-W}_2\text{C}$  (упорядоченная низкотемпературная и неупорядоченная высокотемпературная модификации низшего карбида вольфрама), а также  $\delta\text{-WC}$  (высший стехиометрический гексагональный монокарбид).

Синтез осуществляли в течение 20 с. Полученная термограмма соответствует температурному диапазону фазовой диаграммы системы W—C ( $T = 1250\div3700$  К) [2, 5, 8], охватывая низкотемпературную область 293—563 К. Ее параметры (рис. 1, а, кр. 1) определяют: условия инициирования ЭТВ; максимальную температуру реакции синтеза; промежуточные области фазовых превращений; температурные фазовые границы четырехстадийной химической реакции системы W—C в виде особых точек (ОТ I—IV).

В ходе эксперимента вместо точки фазового перехода образуется временной интервал фазового превращения при  $T = \text{const}$  (промежуточное состояние). Каждая точка термограммы имеет строго физико-химический смысл, так как характеризует определенное состояние системы — давление ( $P$ ), объем ( $V$ ) и температуру ( $T$ ). Особые точки позволяют определять границы существующих фаз смеси и регламентируют процесс синтеза в виде химических температурных стадий (I—IV) (см. рис. 1, а).

При уменьшении мощности дополнительного источника до 50 % синтез протекал без теплового взрыва (рис. 1, а, кр. 2).

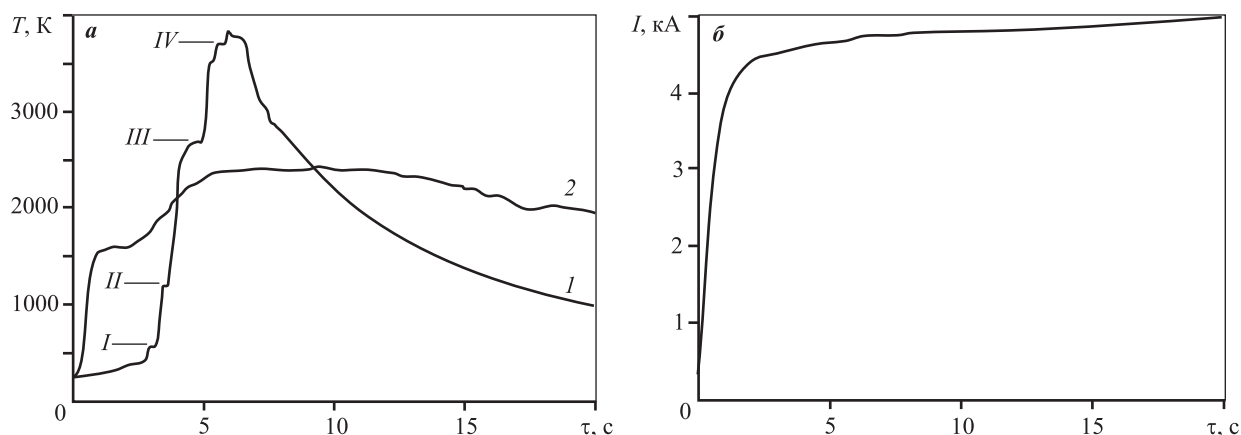
После теплового взрыва источник тока отключали и образец охлаждали при комнатной температуре.

На рис. 1, б показано изменение тока в образце при постоянном напряжении  $U = 10$  В. От ха-

рактера изменения сопротивления зависит изменение тока образца, обусловленное поглощением тепловой энергии внешнего источника, влиянием давления на контактную поверхность порошка и изменением фазового состава (W,  $W_2C$ , WC). Процесс прохождения тока непрерывный: его «броски» не наблюдались. Величина электрического сопротивления образца варьировалась в пределах  $10^{-3}\text{--}10^{-2}$  Ом. После теплового взрыва источник тока не отключался, и кривая  $I\text{--}\tau$  практически выходит на токовое плато. Время протекания синтеза составило 20 с.

Исследование многостадийной химической реакции системы W—C в температурном диапазоне 293—3700 К предусматривает рассмотрение ее основных параметров, таких как фазовый состав, границы промежуточных фаз, температуры фазовых превращений и т.д. [11—15]. Для решения этой задачи получены рентгенограммы температурных фаз указанной системы (рис. 2) [5].

В предвзрывной стадии нагрева ОТ I ( $T = 293\div563$  К) происходят нагрев и воспламенение смеси W—C, приводящие к ускорению реакции синтеза с аккумулярованием энергии для образования последующей области ОТ II. Скорость нагрева возрастает со 100 до 1300 К/с (скачок скорости реакции), и наблюдается фазовое превращение — переход 1-го рода, реакция эндотермическая — интенсивное поглощение тепла от внеш-



**Рис. 1.** Термо- (а) и электрограмма (б) гетерогенной смеси W—C при ЭТВ под давлением 96 МПа

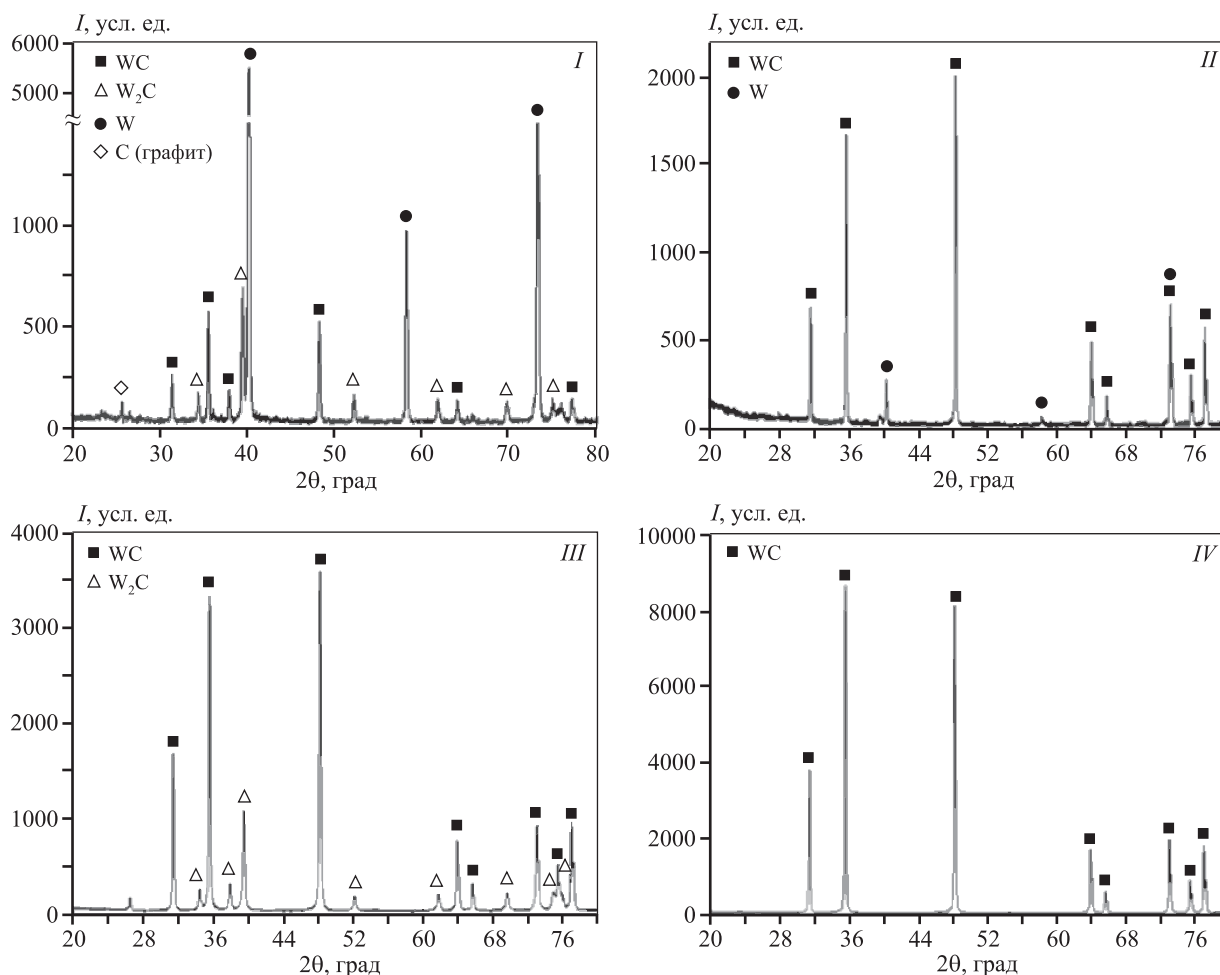
1 — напряжение внешнего источника  $U > 10$  В; 2 —  $U < 5$  В

Особые точки фазовых превращений: I — предвзрывной нагрев,  $T = 563$  К; II — низкотемпературное воспламенение,  $T = 1190$  К; III — высокотемпературная точка,  $T = 2695$  К; IV — плавление,  $T = 3695$  К

**Fig. 1.** Thermogram (a) and electrogram (б) of W—C heterogeneous mixture during ETE at 96 МПа

1 — external source voltage  $U > 10$  V; 2 —  $U < 5$  V

Special phase transformation points: I — pre-explosion heating,  $T = 563$  K; II — low-temperature ignition,  $T = 1190$  K; III — high-temperature point,  $T = 2695$  K; IV — melting,  $T = 3695$  K



**Рис. 2.** Рентгенограммы стадийных фаз системы W–C при ЭТВ [5]

*I* – предвзрывная стадия (нагрев),  $T = 293\div 563$  К; *II* – низкотемпературная, воспламенение,  $T = 563\div 1190$  К; *III* – высокотемпературная, эвтектичный распад,  $T = 1190\div 2695$  К; *IV* – плавление,  $T = 2695\div 3695$  К

**Fig. 2.** X-ray patterns of W–C system sequential stages during ETE [5]

*I* – pre-explosion stage (heating),  $T = 293\div 563$  K; *II* – low-temperature, ignition,  $T = 563\div 1190$  K; *III* – high-temperature, eutectoid decomposition,  $T = 1190\div 2695$  K; *IV* – melting,  $T = 2695\div 3695$  K

него источника [16–20]. Полученный состав предвзрывной фазы следующий, мас. %:  $\epsilon$ -W<sub>2</sub>C – 11,2, WC – 10,2, W – 78,6, C – 1,2 (см. рис. 2, *I*). Начальная стадия синтеза регламентирована тепловым режимом ЭТВ. Физический процесс в этой области можно рассматривать как одновременное протекание химических реакций, поглощения тепловой энергии от внешнего источника, спекания порошка при  $J = 3,63$  МА/м<sup>2</sup> ( $I = 1139$  А). Верхняя температурная граница области предвзрывного нагрева ( $T = 563$  К) определена по термограмме ЭТВ (см. рис. 1, *a*, ОТ *I*) [21–23].

Границы четырехстадийного процесса карбидизации WC определяются особыми *T*-точками.

**ОТ I** – предвзрывная фаза (293–563 К). С уче-

том минимизации интенсивности сигналов  $\epsilon$ -W<sub>2</sub>C и WC получена нижняя температурная граница низшего карбида  $\epsilon$ -W<sub>2</sub>C, равная 450 К, определенная методом ЭТВ с 10 %-ной точностью.

**ОТ II** – область низкотемпературной фазы (563–1190 К), воспламенение – точка фазового превращения (1190 К), протекание реакции  $\epsilon$ -W<sub>2</sub>C + WC + W → W + WC (см. рис. 1, *a*, ОТ *II*).

**ОТ III** – высокотемпературная фаза ( $1190 \leq T \leq 2695$  К). Согласно фазовой диаграмме происходит распад W + WC →  $\epsilon$ -W<sub>2</sub>C + WC [9], т.е. фазовый переход от упорядоченной структуры к неупорядоченной – фазовое превращение низшего карбида вольфрама  $\beta$ -W<sub>2</sub>C с образованием его высокотемпературной фазы.

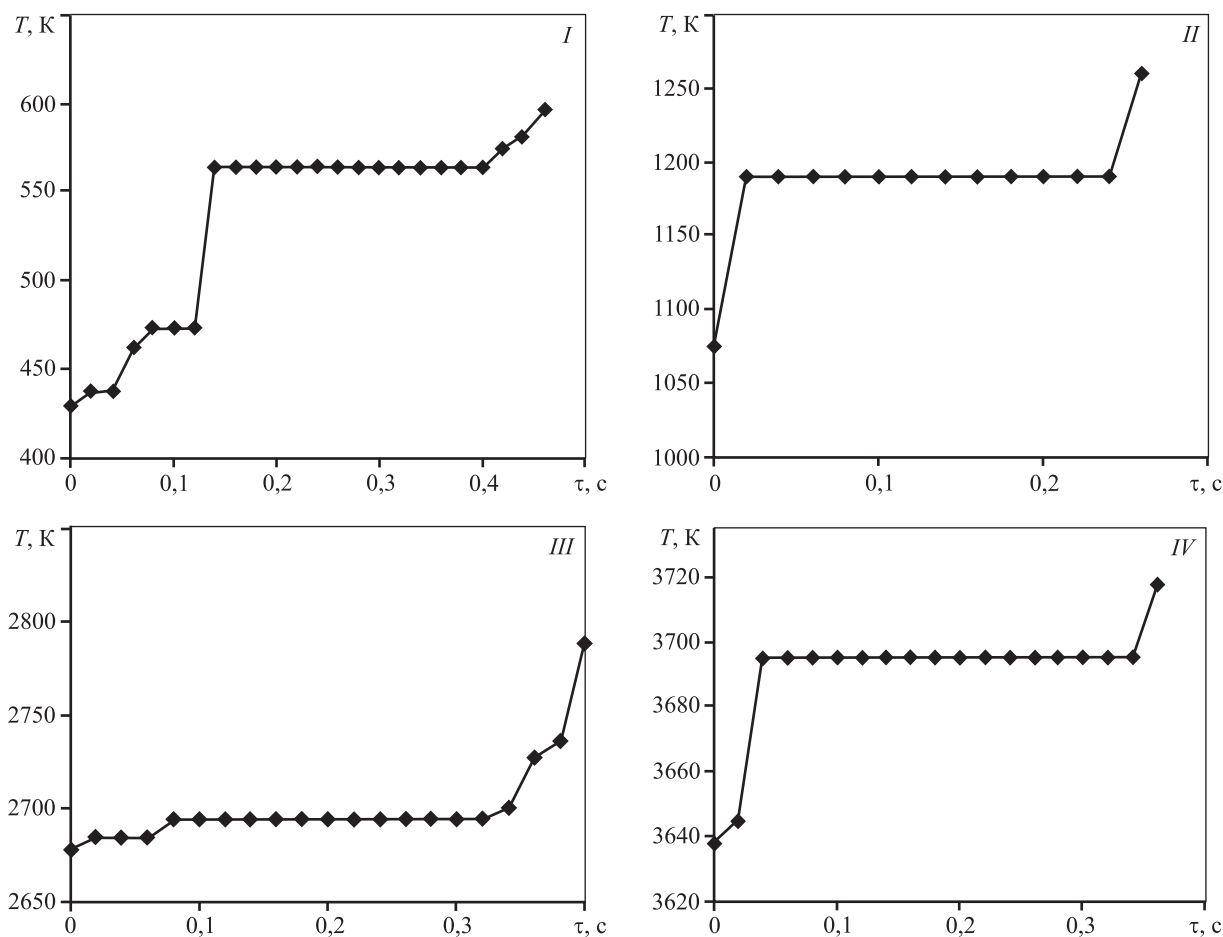
**ОТ IV** ( $2695 \leq T \leq 3695$  К) соответствует фазе плавления смеси. При содержании в смеси  $\approx 50,2$  ат.% углерода температурный интервал ее плавления составляет 3350—3695 К. Получен плавный стехиометрический гексагональный высший монокристалл вольфрама [8]. Имеет место фазовый переход (плавление) 1-го рода.

На рис. 3 представлены термограммы изотермических плато промежуточных стадий фазовых превращений ОТ I—IV системы W—C в режиме синтеза с активационными процессами. Анализ эксперимента позволяет утверждать, что полученные температурные плато представляют эффективную величину энергии активации химической реакции (фазовых превращений) для продолжения синтеза [6, 7].

Характер изотермического плато — независимость температуры от поступающей энергии (про-

текание тока) за период протекания фазового перехода (см. рис. 3). При этом происходят атомарное поглощение тепловой энергии, увеличение интенсивности колебаний атомов внутри решетки, достаточной для преодоления потенциального барьера, разделяющего исходное и конечное состояния системы [24—27].

После прохождения током области фазового превращения ( $T = 563$  К) процесс продолжился, горение и внешний источник тока активизировали дальнейшее протекание химической реакции. Параметры изотермического плато ( $U = 10$  В,  $I = 1139$  А,  $\tau = 0,26$  с) определяют эффективную энергию активации на реальную массу образца (6 г)  $Q = UI\tau = 2,96$  кДж, где  $U$ ,  $I$ ,  $\tau$  — напряжение, ток и время, а с переводом на 1 моль  $E_a = 116$  кДж/моль (см. рис. 3, I).



**Рис. 3.** Изотермические плато фазовых превращений

*I* — предвзрывная (нагрев); *II* — воспламенение, низкотемпературная стадия;  
*III* — эвтектидный распад, высокотемпературная стадия; *IV* — плавление

**Fig. 3.** Isothermal plateaus of phase transformations

*I* — pre-explosion (heating); *II* — ignition, low-temperature stage; *III* — eutectoid decomposition, high-temperature stage; *IV* — melting

**Технологический режим высокотемпературного синтеза карбида вольфрама**

Process conditions of tungsten carbide high-temperature synthesis

| Стадия | T, К      | Состав                     |        | J, МА/м <sup>2</sup> | I, А | Продолжительность<br>τ, с |         | Энергетические<br>параметры |                           |
|--------|-----------|----------------------------|--------|----------------------|------|---------------------------|---------|-----------------------------|---------------------------|
|        |           | Фаза                       | мас. % |                      |      | плато                     | синтеза | Q, кДж                      | E <sub>a</sub> , кДж/моль |
| I      | 273–563   | W                          | 78,6   | 3,63                 | 1139 | 0,26                      | 3,08    | 2,96                        | 111,6                     |
|        |           | ε-W <sub>2</sub> C         | 11,2   |                      |      |                           |         |                             |                           |
|        |           | WC                         | 10,2   |                      |      |                           |         |                             |                           |
| II     | 563–1190  | WC                         | 65,3   | 7,57                 | 2376 | 0,23                      | 3,6     | 5,46                        | 109,2                     |
|        |           | W                          | 34,7   |                      |      |                           |         |                             |                           |
| III    | 1190–2695 | β-W <sub>2</sub> C         | 29,6   | 18,4                 | 5777 | 0,25                      | 4,9     | 14,25                       | 424,4                     |
|        |           | WC                         | 70,3   |                      |      |                           |         |                             |                           |
| IV     | 2695–3058 | β-W <sub>2</sub> C+WC [20] | 99     | 15,2                 | 4772 | 0,30                      | 5,72    | 14,31                       | 143,2                     |
|        | 3058–3695 | WC                         |        |                      |      |                           |         |                             |                           |

Метод определения энергии активации электротепловым способом позволяет учесть многочисленные факторы, которые влияют на ее значения, рассматривая реальный материал с учетом его массы и концентрации компонентов, а также влияние исходных параметров системы на конечный продукт.

Результаты анализа температурных границ фазовой диаграммы и значения энергии активации промежуточных стадий (I–IV) сведены в таблицу технологического режима высокотемпературного синтеза карбида вольфрама.

**Выводы**

В процессе высокотемпературного синтеза системы W–C электротепловым взрывом получены следующие результаты.

1. Разработана электротепловая методика оценки величины энергии активации и параметров активационного процесса ( $U$ ,  $J$ ,  $\tau$ ), определяемых при фазовом превращении.

2. Показан четырехстадийный процесс фазовых превращений с активационными параметрами, разделивший систему W–C на упорядоченную низкотемпературную ( $T = 273\div1190$  К) и неупорядоченную высокотемпературную (1190–3695 К) области (модификации низшего карбида вольфрама  $\epsilon$ -W<sub>2</sub>C и  $\beta$ -W<sub>2</sub>C соответственно) [2, 3, 8].

3. Получены термограммы промежуточного состояния фаз при низкой температуре горения, определяемые кажущейся энергией ак-

тивации (111,6 и 109 кДж/моль). Представлена лимитирующая фаза с наибольшим значением  $E_a = 424$  кДж/моль — плавление.

4. Установлена нижняя температурная граница низшего карбида вольфрама ( $\epsilon$ -W<sub>2</sub>C), составившая ~450 К.

5. По результатам проведенного анализа предложен технологический режим высокотемпературного синтеза карбида вольфрама.

Таким образом, предлагаемый метод ЭТВ позволяет проводить карбидизацию системы (эндотермическая реакция) в условиях, максимально приближенных к технологическим рекомендациям получения высококачественного материала: высокие температуры, непрерывный синтез, технологически «экологический» чистый процесс. Исследование детального механизма образования карбидов методом ЭТВ открывает путь к получению управляемого синтеза композиционных материалов и изделий на их основе с заданными физико-механическими свойствами.

**Литература/References**

1. Мержанов А.Г. Процессы горения и синтез материалов. Черноголовка: ИСМАН, 1998.  
Merzhanov A.G. Combustion processes and synthesis of materials. Chernogolovka: ISMAN, 1998 (In Russ.).
2. Курлов А.С., Гусев А.И. Физика и химия карбидов вольфрама. М.: Физматлит, 2013.  
Kurlov A.S., Gusev A.I. Physics and chemical of tungsten carbide. Moscow: Fizmatlit, 2013 (In Russ.).

3. Зеликман А.Н., Никитина Л.С. Вольфрам. М.: Металлургия, 1978.  
*Zelikman A.N., Nikitina L.S. Volfram (tungsten). Moscow: Metallurgiya, 1978 (In Russ.).*
4. Rempel A.A., Wbrschum R., Schaefer H.-E. Atomic defects in hexagonal tungsten carbide studied by positron annihilation. *Phys. Rev. B*. 2000. Vol. 61. No. 9. P. 5945—5948. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.5945.
5. Telepa V.T., Alymov M.I., Shcherbakov V.A., Shcherbakov A.V., Kovalev I.D. Observation of transition in the W—C system during electrothermal explosion under pressure. *Jnt. J. SHS*. 2019. Vol. 28. No. 3. P. 204—206. DOI: 10.3103/S1061386219030166.
6. Уэрт Ч.А., Томсон Р.М. Физика твердого тела. М.: Мир, 1969.  
*Wert C.A., Thomson R.M. Physics of solids. N.Y., Toronto. 1964.*
7. Левашов А.Е., Рогачев А.С., Юхвид В.И., Боровинская И.П. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: БИНОМ, 1999.  
*Levashov E.A., Rogachev A.S., Yukhvid V.I., Borovinskaya I.P. Physico-chemical and technological bases of self-propagating high-temperature synthesis. Moscow: BINOM, 1999.*
8. Телена В.Т., Алымов М.И., Щербаков В.А., Щербаков А.В., Вершинников В.И. Синтез композита WC—W<sub>2</sub>C методом электротеплового взрыва под давлением. *Письма о материалах*. 2018. Т. 8. No. 2. С. 119—122. DOI: 10.22226/2410-3535-2018-2-119-122.  
*Telepa V.T., Alymov M.I., Shcherbakov V.A., Shcherbakov A.V., Vershinnikov V.I. Synthesis of the WC—W<sub>2</sub>C composit by electro-thermal explosion under. Pis'ma o materialakh. 2018. Vol. 8. No. 2. P. 119—122 (In Russ.).*
9. Курлов А.С., Гусев А.И. Фазовые равновесия в системе W—C и карбиды вольфрама. *Успехи химии*. 2006. Т. 75. No. 7. С. 687—708. DOI:10.1002/chin.200701226.  
*Kurlov A.S., Gusev A.I. Phase equilibria in the W—C system and tungsten carbides. Uspekhi khimii. 2006. Vol. 75. No. 7. P. 687—708 (In Russ.).*
10. Baikolova Yu.V., Lomousky O.I. Solid state synthesis of tungsten carbide in an inert copper matrix. *J. Alloys Compd.* 2000. Vol. 297. No. 1. P. 87—91. DOI: 10.1016/S0925-8388(99)00579-4.
11. Berger S., Porat R. Nanocrystalline materials: A study of WC-based hard metals. *Progr. Mater. Sci.* 1997. Vol. 42. No. 1-4. P. 311—320.
12. Wu X.Y., Zhang W., Wang W., Yang F., Min J.Y., Wang B.Q., Guo J.D. Ultrafine WC—10Co cemented carbides fabricated by electric-discharge compaction. *J. Mater. Research*. 2004. Vol. 19. No. 8. P. 2240—2244. DOI: 10.1557/JMR.2004.0324.
13. Orru R., Licheri R., Locci A.M., Cincotti A., Cao G. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering. *Mater. Sci. End.* 2009. Vol. 127-287. P. 158—166.
14. Shcherbakov V.A., Telepa V.T., Shcherbakov A.V. Fuset TiC dy elektrothermal explosion under pressure. *Jnt. J. SHS*. 2015. Vol. 24. No. 4. P. 251—252. DOI: 10.3103/S1061386215040111.
15. Корчагин М.А., Булина Н.В. Сверхадиабатический режим теплового взрыва с механически активированной смесью вольфрама с сажей. *Физика горения и взрыва*. 2016. Т. 52. No. 2. С. 112—119. DOI: 10.15372/FGV20160213.  
*Korchagin M.A. Bulina N.V. Superadiabatic mode of thermal explosion with a mechanically activated mixture of tungsten and soot. Fizika goreniya i vzryva. 2016. Vol. 52. No. 2. P. 112—119 (In Russ.).*
16. Белоусов В.Я., Пилипенко А.В., Луцак Л.Д. Некоторые закономерности инициирования СВ-синтеза при прямом электронагреве. *Порошковая металлургия*. 1988. No. 10. С. 65—68.  
*Belousov V.Ya., Pilipchenko A.V., Lutsak L.A. Some regularities of sh-synthesis initiation during direct electric heating. Poroshkovaya metallurgiya. 1988. No. 10. P. 65—68 (In Russ.).*
17. Курлов А.С., Гусев А.И. Размеры частиц нанокристаллических порошков как функция параметров механического размола. *Письма ЖТФ*. 2007. Т. 33. No. 19. С. 46—54.  
*Kurlov A.S., Gusev A.I. Particle sizes of nanocrystalline powders as a function of mechanical grinding parameters. Pis'ma ZHTF. 2007. Vol. 33. No. 19. P. 46—54 (In Russ.).*
18. Князык В.А., Штейнберг А.С. Закономерности теплового взрыва в системе с дополнительным (нехимическим) источником тепла. *Докл. Академии наук*. 1993. Т. 328. No. 5. С. 580—584.  
*Knyazik V.A., Shteinberg A.S. Regularities of thermal explosion in a system with an additional (non-chemical) heat source. Doklady Akademii Nauk. 1993. Vol. 328. No. 5. P. 580—584 (In Russ.).*
19. Григорьев О.И., Кушхов Х.Б., Шатохин А.М., Хоменко Г.Е., Тищенко А.А. Свойства высокодисперсных порошков карбида вольфрама, полученных методом высокотемпературного электрохимического синтеза. *Порошковая металлургия*. 1991. No. 8. С. 1—4.  
*Grigor'ev O.I., Kushkhov Kh.E., Shatokhin A.A., Khomen-*

- ko G.E., Tishchenko A.A. Properties of highly dispersed tungsten carbide powders obtained by high-temperature electrochemical synthesis. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1991. No. 8. P. 1–3 (In Russ.).
20. Телена В.Т., Щербakov В.А., Щербakov А.В. Получение композита Ti—C 30 вес.% Fe методом электротеплового взрыва под давлением. *Письма о материалах*. 2016. Т. 6. No. 4. С. 286–289. DOI: 10.22226/2410-3535-2016-4-286-289.  
Telepa V.T., Shcherbakov V.A., Shcherbakov A.V. TiC—30 wt. Fe composit by pressure-assisted electrothermal explosion. *Pis'ma o materialach*. 2016. Vol. 6. No. 4. P. 286–289 (In Russ.).
21. Sadangi R.K., Voronov O.A., Kear B.H. WC—Co-diamond nanocomposites. *Nanostruct. Mater.* 1999. Vol. 12. No. 5-8. P. 1031–1034. DOI: 10.1016/S0965-9773(99)00293-7.
22. Jain M., Sadangi R.K., Cannon W.R., Kear B.H. Processing of functional grabed WC/Co/diamond nanocomposites. *Scripta Mater.* 2001. Vol. 44. No. 8-9. P. 2099–2103. DOI: 10.1016/S1359-6462(01)00882-X.
23. Lünnerberg B., Lundström T., Tellgren R. A neutron powder diffraction study of Ta<sub>2</sub>C and W<sub>2</sub>C. *J. Less-Common Metals*. 1986. Vol. 120. No. 2. P. 239–245. DOI: 10.1016/0022-5088(86)90648-X.
24. Epicier T., Dubois J., Esnouf C., Fantozzi G., Convert P. Neutron powder diffraction studies of transition metal hemicarbides M<sub>2</sub>C<sub>1-x</sub>. II. In situ high temperature study of W<sub>2</sub>C<sub>1-x</sub> and Mo<sub>2</sub>C<sub>1-x</sub>. *Acta Metallurg.* 1988. Vol. 36. No. 8. P. 1903–1921. DOI: 10.1016/0001-6160(88)90293-3.
25. Kurlov A.S., Gusev A.I. Pecualirities of vacuum annealing of nanocrystalline WC powders. *Int. J. Refr. Met. Hard Mater.* 2012. Vol. 32. No. 5. P. 51–60. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2012.01.009.
26. Kurlov A.S., Gusev A.I. Neutron and x-ray diffraction study and symmetry analysis of phase transformations in lower tungsten carbide W<sub>2</sub>C. *Phys. Rev. B*. 2007. Vol. 76. No. 17. Art. 174115. DOI: 10.1103/PhysRevB.76.174115.
27. Rudy E., Windisch S. Evidence to zeta Fe<sub>2</sub>N-type sublattice order in W<sub>2</sub>C at intermediate temperatures. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1967. Vol. 50. No. 5. P. 272–273. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1967.tb15105.x.

УДК 620.18

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-2-61-69

## Структура и свойства покрытий Mo–Hf–Si–B, полученных методом магнетронного распыления с использованием мозаичной мишени MoSiB/Hf

© 2022 г. А.Д. Сытченко, Е.А. Левашов, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев

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

Статья поступила в редакцию 20.05.22 г., доработана 23.05.22 г., подписана в печать 25.05.22 г.

**Аннотация:** Покрытия Mo–Si–B и Mo–Hf–Si–B были получены методом магнетронного распыления керамической мишени MoSiB, оснащенной 2 или 4 сегментами Hf. Их структура и состав исследовались методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии, рентгенофазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Механические свойства определялись путем наноиндентирования при нагрузке 4 Н. Трещиностойкость покрытий исследовалась на микротвердомере при нагрузках 0,25–1,0 Н. Кинетика окисления изучалась при температуре 1000 °С на воздухе с суммарной выдержкой 300 мин. Жаростойкость покрытий определялась в результате кратковременных отжигов при температуре 1500 °С. Электрохимические испытания проводились методом вольтамперометрии в 1N растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Результаты показали, что покрытие Mo–Si–B и покрытие Mo–Hf–Si–B, полученное с использованием 2 сегментов Hf, характеризуются столбчатой структурой. Применение 4 сегментов Hf при осаждении покрытий привело к увеличению плотности и подавлению образования нежелательной столбчатой структуры. Показано, что введение гафния в состав покрытий увеличивает скорость роста на 20 % и на порядок снижает размер зерен основной составляющей фазы h-MoSi<sub>2</sub>, одновременно способствуя образованию HfB<sub>2</sub>. Максимальные твердость (27 ГПа), модуль Юнга (370 ГПа) и упругое восстановление (62 %) были достигнуты для покрытия Mo–Si–B. Твердость покрытий, полученных с использованием 2 и 4 сегментов Hf, снизилась в 1,9 и 1,6 раза соответственно. При микроиндентировании покрытий Mo–Si–B и Mo–Hf–Si–B (2Hf) наблюдалось образование радиальных трещин. Образец, полученный с максимальной концентрацией гафния, обладал лучшей трещиностойкостью. Электрохимические испытания выявили, что коррозионная стойкость покрытий возрастает в ряду Mo–Hf–Si–B (2Hf) → Mo–Si–B → Mo–Hf–Si–B (4Hf). Все они показали хорошую стойкость к окислению при температурах 1000 и 1500 °С. Однако на поверхности образцов Mo–Si–B и Mo–Hf–Si–B (2Hf) наблюдались участки отслоения покрытия. Покрытие Mo–Hf–Si–B (4Hf) продемонстрировало меньшую толщину оксидного слоя и лучшую стойкость к окислению из-за образования плотного защитного слоя SiO<sub>2</sub> + HfO<sub>x</sub>.

**Ключевые слова:** Mo–Hf–Si–B, магнетронное напыление, покрытия, трещиностойкость, жаростойкость, коррозионная стойкость.

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

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

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

**Для цитирования:** Сытченко А.Д., Левашов Е.А., Кирюханцев-Корнеев Ф.В. Структура и свойства покрытий Mo–Hf–Si–B, полученных методом магнетронного распыления с использованием мозаичной мишени MoSiB/Hf. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2022. Т. 16. № 2. С. 61–69.  
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-2-61-69.

## Structure and properties of Mo–Hf–Si–B coatings obtained by magnetron sputtering using MoSiB/Hf mosaic target

A.D. Sytchenko, E.A. Levashov, Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev

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

Received 20.05.2022, revised 23.05.2022, accepted for publication 25.05.2022

**Abstract:** Mo–Si–B and Mo–Hf–Si–B coatings were produced by magnetron sputtering of a MoSiB ceramic target equipped with 2 or 4 Hf segments. Their structure and composition were studied by scanning electron microscopy, energy dispersive spectro-

scopy, X-ray diffraction analysis, and Raman spectroscopy. Mechanical properties were determined by nanoindentation at a load of 4 N. The crack resistance of coatings was studied on a microhardness tester at loads of 0.25–1.0 N. The oxidation kinetics was studied at 1000 °C in air with a total exposure of 300 min. The heat resistance of coatings was determined as a result of short-term annealing at 1500 °C. Electrochemical tests were carried out by voltammetry in the 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. The results showed that the Mo–Si–B coating and Mo–Hf–Si–B coating obtained using 2 Hf segments feature by a columnar structure. The use of 4Hf segments in coating deposition led to an increase in density and suppression of the undesirable columnar structure formation. It was shown that hafnium introduction into the coating composition increases the growth rate by 20% and reduces the grain size of the main component of the *h*-MoSi<sub>2</sub> phase by an order of magnitude, while simultaneously promoting HfB<sub>2</sub> formation. Maximum hardness (27 GPa), Young's modulus (370 GPa) and elastic recovery (62 %) were achieved for the Mo–Si–B coating. The hardness of coatings obtained using 2 and 4 Hf segments decreases by 1.9 and 1.6 times, respectively. During the Mo–Si–B and Mo–Hf–Si–B (2Hf) coating microindentation, radial cracking was observed. The sample obtained with the maximum concentration of hafnium featured by the best crack resistance. Electrochemical tests showed that the corrosion resistance of coatings increases in the Mo–Hf–Si–B (2Hf) → Mo–Si–B → Mo–Hf–Si–B (4Hf) series. All coatings showed good oxidation resistance at 1000 and 1500 °C. However, coating delamination areas were observed on the surface of Mo–Si–B and Mo–Hf–Si–B (2Hf) samples. The Mo–Hf–Si–B (4Hf) coating showed a lower oxide layer thickness and better oxidation resistance due to the dense SiO<sub>2</sub> + HfO<sub>x</sub> protective layer formation.

**Keywords:** Mo–Hf–Si–B, magnetron sputtering, coatings, crack resistance, oxidation resistance, corrosion resistance.

**Sytchenko A.D.** – Junior research scientist, Scientific-Educational Center of SHS of MISIS–ISMAN (119991, Russia, Leninskii pr., 4). E-mail: alina-sytchenko@yandex.ru.

**Levashov E.A.** – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Acad. of Russian Academy of Natural Science, Head of Scientific-Educational Center of SHS of MISIS–ISMAN, Head of the Department of powder metallurgy and functional coatings (PM&FC), NUST «MISIS». E-mail: levashov@shs.misis.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 of Center SHS, MISIS–ISMAN. E-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru.

**For citation:** Sytchenko A.D., Levashov E.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. Structure and properties of Mo–Hf–Si–B coatings obtained by magnetron sputtering using MoSiB/Hf mosaic target. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2022. Vol. 16. No. 2. P. 61–69 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-2-61-69.

## Введение

Для высокотемпературных применений разрабатываются объемные материалы и покрытия на основе тугоплавких соединений переходных металлов (Hf, Mo, Zr, Ti и др.). Особое внимание уделяется дисилициду молибдена MoSi<sub>2</sub>, который обладает сочетанием высоких механических свойств и жаростойкости [1, 2]. Также ведутся работы по улучшению функциональных характеристик материалов на основе MoSi<sub>2</sub>. Композиты MoSi<sub>2</sub>–Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и MoSi<sub>2</sub>–HfO<sub>2</sub> показывают хорошую жаростойкость при температуре 1500 °C и выдержке 20 ч за счет образования плотных оксидов SiO<sub>2</sub> + Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и SiO<sub>2</sub> + HfSiO<sub>4</sub> [3]. В свою очередь, легирование MoSi<sub>2</sub> бором способствует увеличению жаростойкости при высоких температурах (1100–1400 °C) благодаря образованию плотного боросиликатного слоя [4, 5]. Разработаны покрытия системы Mo–Si–B, которые выдерживают кратковременное воздействие высоких температур в интервале 1700–2100 °C [6, 7]. Большой интерес представляет введение дополнительных легирующих элементов в покрытия Mo–Si–B, таких как Al, Ti, N, Ni и Cr [7–9].

В предыдущей работе [10] были исследованы покрытия, полученные при распылении мишеней составов, мас. %: 90MoSi<sub>2</sub> + 10MoB и (90MoSi<sub>2</sub> + 10MoB) + 20HfB<sub>2</sub>. Было показано, что покрытия, легированные HfB<sub>2</sub>, обладают более высокими трибологическими характеристиками и жаростойкостью при *t* = 1500 °C за счет образования оксидного слоя на основе HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. Однако увеличение содержания бора в покрытии привело к снижению механических свойств.

Интересным является введение металлического гафния в состав покрытий Mo–Si–B, что может исключить негативное влияние избыточного содержания бора на их механические свойства и жаростойкость. Это и было целью настоящей работы.

## Материалы и методы исследований

Покрытия Mo–(Hf)–Si–B были получены магнетронным распылением мишени MoSiB (60 ат. % Si), изготовленной методом горячего прессования. При этом сегменты Hf в количестве 2 и 4 штук

помещались на поверхность мишени, и занимаемая ими площадь составляла ~3,5 и 7,1 см<sup>2</sup> соответственно. Осаждение проводилось на установке УВН-2М в среде Ar (99,9995 %) при общем давлении ~0,1 Па. Ток, напряжение и мощность составляли 2 А, 500 В и 1 кВт. Покрытия наносились на подложки из поликристаллического алюминия, которые предварительно подвергались ультразвуковой очистке в изопропиловом спирте в течение 5 мин. Для удаления оксидов с поверхности подложек перед осаждением проводилась ионная очистка (Ar<sup>+</sup>) в течение 10 мин. Время осаждения покрытий составляло 40 мин.

Морфология покрытий оценивалась с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) S3400 («Hitachi», Япония), оснащенного приставкой Noran-7 Thermo для энергодисперсионного анализа (ЭДС). Фазовый состав определялся с помощью рентгеновского дифрактометра Phaser D2 («Bruker», США) с использованием излучения CuK<sub>α</sub>. Механические свойства покрытий измерялись на нанотвердомере Nanohardness Tester («CSM Instruments», Швейцария) при нагрузке 4 мН. Трещиностойкость покрытий исследовалась на микротвердомере DuraScan-70 («Emco-Test», Австрия) при нагрузках 0,25—1,0 Н.

Электрохимические испытания покрытий осуществляли с использованием трехэлектродной ячейки с потенциостатом «Voltalab PST050» (Radiometer Analytical, Франция) в 1N растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при температуре 25 °С. Все потенциалы были пересчитаны и приведены для стандартного водородного электрода сравнения. Для расчета токов коррозии использовали методику, основанную на графическом представлении уравнения Тафеля. Кинетику окисления исследовали весовым методом после отжига в муфельной печи SNOL 7.2/1200 («AB UMEGA-GROUP», Литва) при температуре 1000 °С и максимальной выдержке 300 мин. Изменение массы образцов определяли на аналитиче-

ских весах Kern 770 (Германия) с точностью 10<sup>-4</sup> г. Для исследования жаростойкости покрытий проводили неизотермический отжиг в муфельной печи ТК 15.1800.ДМ.1Ф (ООО «Термокерамика», Россия) на воздухе при температуре 1500 °С и выдержке 10 мин. После отжига образцы исследовали методами СЭМ и ЭДС.

## Результаты и их обсуждение

### Состав и структура покрытий

Характеристики исследуемых покрытий и концентрации основных элементов, определенные методом ЭДС, сведены в табл. 1. Отметим, что содержание кремния во всех образцах близко к его концентрации в мишени (60 ат.%).

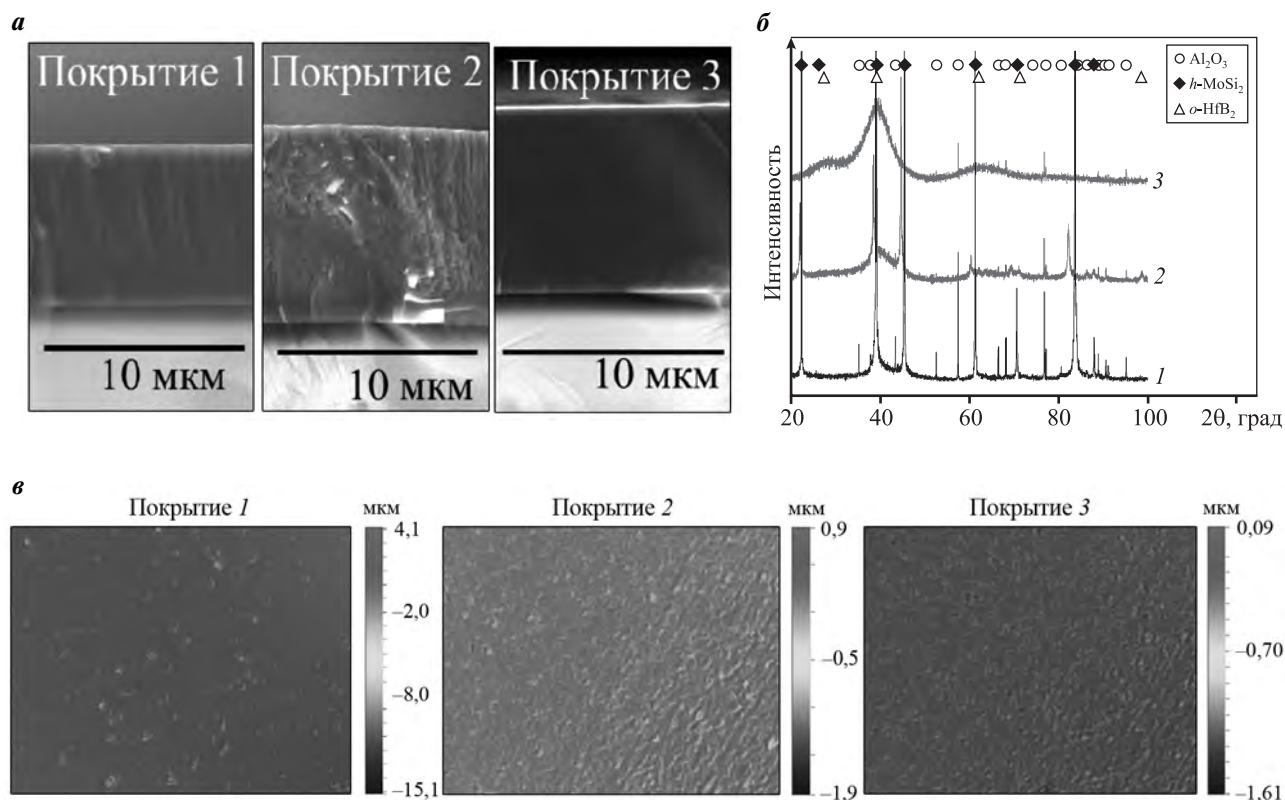
Соотношение Si/Mo в покрытии 1 составляло 1,8, что близко к стехиометрии. У образцов 1 и 2 близкие значения концентраций Mo и Si. Для покрытия 3 увеличение количества сегментов гафния при распылении привело к снижению концентрации Mo в 1,2 раза и росту концентрации Hf в ~3 раза, а содержание Si практически не изменилось. Бора в нем не обнаружено, что может быть связано с ошибкой метода ЭДС, возникающей при измерении легких элементов. Отметим, что наличие гафния в образцах 2 и 3 привело к отклонению от стехиометрического состава: Si/(Mo + Hf) = 1,5 и 1,3 соответственно.

Анализ микроскопических изображений поперечных изломов (рис. 1) показал, что покрытия 1 и 2 обладают столбчатой микроструктурой, а у образца 3 она, наоборот, плотная и гладкая без выраженных столбчатых зерен. Наблюдалось увеличение скорости роста покрытий, полученных с использованием сегментов гафния, что может быть связано с разницей значений скорости распыления и удельной электропроводности между металлическим Hf (250 кОм<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>) и MoSi<sub>2</sub> (46,3 кОм<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>) [11] (см. табл. 1). Шерохова-

Таблица 1. Элементный состав и характеристики покрытий

Table 1. Elemental composition and properties of coatings

| № обр. | Количество сегментов Hf | Содержание, ат.% |    |    |   | Толщина, мкм | Скорость роста, нм/мин | R <sub>a</sub> , нм |
|--------|-------------------------|------------------|----|----|---|--------------|------------------------|---------------------|
|        |                         | Mo               | Hf | Si | B |              |                        |                     |
| 1      | 0                       | 34               | 0  | 61 | 5 | 8            | 200                    | 35                  |
| 2      | 2                       | 32               | 6  | 57 | 5 | 9            | 225                    | 10                  |
| 3      | 4                       | 27               | 17 | 56 | — | 9            | 225                    | 7                   |



**Рис. 1.** СЭМ-изображения поперечных изломов (а), рентгенограммы (б) и изображения поверхности покрытий, полученные методом оптической профилометрии (в)

**Fig. 1.** Cross-sectional SEM images (а), XRD patterns (б) and coating surface images obtained by optical profilometry (в)

тость покрытий (рис. 1, в) снижалась в ряду: обр. 1 (35 нм) → обр. 2 (10 нм) → обр. 3 (7 нм), что можно связать с подавлением столбчатого роста и уплотнением структуры при введении гафния.

Для покрытия 1 на рентгенограмме (рис. 1, б) наблюдались острые пики подложки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ICDD 46-1212) и высокоинтенсивные пики  $h\text{-MoSi}_2$  (ICDD 80-4771). Размер зерна  $h\text{-MoSi}_2$ , определенный по формуле Дебая—Шеррера по самой интенсивной линии (110), составил ~130 нм. Для покрытия 2 помимо пиков  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $h\text{-MoSi}_2$  выявлялся уширенный пик в положении  $2\theta = 35^\circ\div 45^\circ$ , связанный с образованием фазы  $\text{HfB}_2$  (ICDD 30-0612). Размер кристаллитов  $h\text{-MoSi}_2$  (110) снизился при введении Hf в состав покрытий и составил ~55 нм. В случае образца 3 выявлены уширенные пики, которые можно трактовать как принадлежащие аморфной фазе. Если допустить, что покрытие имеет нанокристаллическую структуру, то такая форма пиков может быть обусловлена уменьшением размеров кристаллитов  $h\text{-MoSi}_2$  до ~2 нм.

Параметры решетки  $h\text{-MoSi}_2$  для покрытия 1 не отличались от значений, полученных для порошкового эталона  $h\text{-MoSi}_2$  ( $a = 0,460$  и  $c = 0,657$  нм), в то время как для образца 2 наблюдалось повышение величины  $a$  до 0,466 нм, что может быть связано с растворением Hf в  $\text{MoSi}_2$ , а также с отклонением от стехиометрии и наличием внутренних напряжений.

### Механические свойства и трещиностойкость покрытий

Покрытие 1 характеризовалось максимальными твердостью ( $H = 27$  ГПа), упругим восстановлением ( $W = 62\%$ ) и модулем Юнга ( $E = 370$  ГПа), что может быть связано с его нанокompозитной структурой (табл. 2). Введение гафния привело к падению всех этих показателей. Твердость образцов 2 и 3 снизилась на 50 и 40 % соответственно по сравнению с базовым. В случае покрытия 2 это может быть связано с отклонением от оптимального размера зерна и частичной аморфизацией структуры [12]. Также нельзя исключать

Таблица 2. Механические и электрохимические свойства покрытий

Table 2. Mechanical and electrochemical properties of coatings

| № обр. | $H$ , ГПа | $W$ , % | $E$ , ГПа | $H/E$ | $H^3/E^2$ , ГПа | $K_{Ic}$ , МПа·м <sup>0,5</sup> | $\varphi$ , мВ | $i_{corr}$ мкА/см <sup>2</sup> |
|--------|-----------|---------|-----------|-------|-----------------|---------------------------------|----------------|--------------------------------|
| 1      | 27        | 62      | 370       | 0,072 | 0,144           | 3,26                            | +275           | 0,1                            |
| 2      | 14        | 41      | 264       | 0,053 | 0,039           | 0,26                            | +245           | 3,5                            |
| 3      | 17        | 51      | 225       | 0,075 | 0,097           | —                               | +275           | 0,08                           |

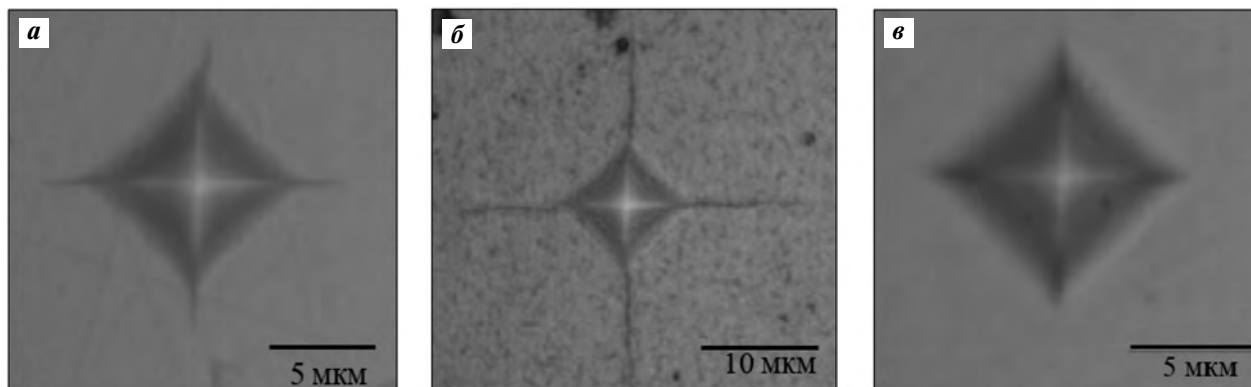


Рис. 2. Микрофотографии отпечатков после микроиндентирования при нагрузке 1 Н для покрытий 1 (а), 2 (б) и 3 (в)

Fig. 2. Micrographs of failure zones after microindentation at a load of 1 N for coatings 1 (a), 2 (b) and 3 (v)

влияние увеличения объема межзеренных границ на твердость покрытий [13]. Базовый образец 1 обладал крупнозернистой структурой с выраженными границами столбчатых зерен, при этом их доля относительно невысока. Уменьшение размера зерна и формирование второй фазы (обр. 2) привело к росту объема межзеренных границ, облегчающих разрушение по механизму зернограницного скольжения дислокаций, что, в свою очередь, способствует снижению механических характеристик. Покрытие 3 показало уровень твердости, характерный для аморфных материалов [14, 15].

Согласно микрофотографиям поверхности после микроиндентирования базового покрытия 1 при нагрузке 0,25 Н, трещин по границам и внутри отпечатка не обнаружено, для образца 2 наблюдалось образование радиальных трещин длиной 2,0—3,3 мкм, а поведение образца 3 с максимальной концентрацией гафния аналогично базовому покрытию. Увеличение нагрузки до 0,5 Н привело к образованию радиальных трещин длиной ~0,9 мкм по границам отпечатка покрытия 1, для образца 2 размер трещин увеличился до 4,5—

6,0 мкм, а на поверхности покрытия 3 они не были обнаружены. Микрофотографии отпечатков после микроиндентирования при нагрузке 1 Н показаны на рис. 2. Для образцов 1 и 2 длины радиальных трещин составили ~2,5 и 8,7—13,0 мкм соответственно.

Вязкость разрушения (табл. 2), рассчитанная по длине радиальных трещин [16], для образцов 1 и 2 составила  $K_{Ic} = 3,26$  и  $0,26$  МПа·м<sup>0,5</sup>. В покрытии 3 радиальные трещины не наблюдались, что свидетельствует о его наилучшей трещиностойкости. Это может быть связано с подавлением столбчатого роста зерен, уменьшением межзеренной пористости и формированием структуры с низким уровнем дефектов. Согласно литературным данным вязкость разрушения объемного MoSi<sub>2</sub> составляет 3,0 МПа·м<sup>0,5</sup> [17, 18]. Для сплавов Mo—Si—В с содержанием 5 ат.% бора параметр  $K_{Ic}$  составляет 7,3 МПа·м<sup>0,5</sup> [19].

### Коррозионная стойкость

Потенциал свободной коррозии покрытия 1 в серной кислоте составил  $\varphi = +275$  мВ (см. табл. 2), добавка гафния (обр. 2) привела к его снижению до

245 мВ, а у покрытия 3 значение  $\phi$  было аналогично полученному для базового образца.

Плотность тока коррозии образца 1 составляла  $i_{\text{корр}} = 0,1$  мкА/см<sup>2</sup>. Максимальную ее величину  $i_{\text{корр}} = 3,5$  мкА/см<sup>2</sup> показало покрытие, осажденное с использованием 2 сегментов Hf. Плотность тока коррозии покрытия 3 несколько снизилась по сравнению с базовым образцом и составила 0,08 мкА/см<sup>2</sup>.

Различия в коррозионной стойкости могут быть связаны как со структурными особенностями, так и с уровнем шероховатости поверхности покрытий. Так, образцы 1 и 2, обладающие столбчатой структурой и высокой шероховатостью поверхности, показали пониженную коррозионную стойкость, а покрытие 3, характеризующееся минимальным уровнем шероховатости ( $R_a = 7$  нм) и аморфной структурой с отсутствием межзеренных границ, обладало лучшей стойкостью к коррозии.

### Жаростойкость

Графики кинетики окисления покрытий представлены на рис. 3. Для образцов 1 и 2 наблюдалось резкое падение массы  $\Delta m/s = -0,0022$  и  $-0,0055$  г/см<sup>2</sup> вследствие постепенного отслоения покрытий вплоть до 60 мин выдержки. После полного отслоения их масса практически не изменялась. Отслоение образцов может быть обусловлено столбчатой структурой, по границам зерен которой кислород диффундирует вглубь покрытия [20]. Отметим, что потеря массы по пара-

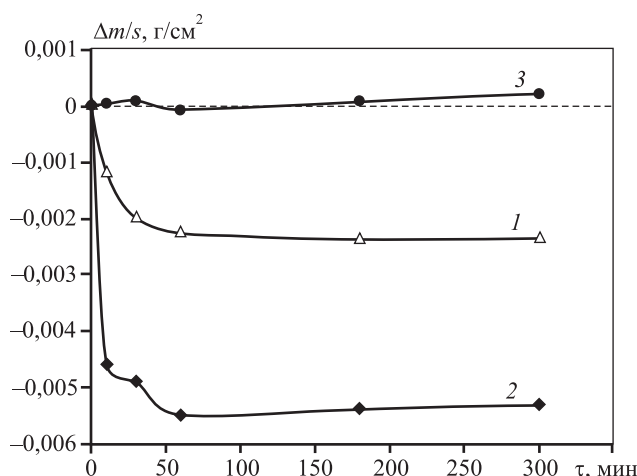


Рис. 3. Зависимость изменения массы покрытий (1–3) от времени отжига при  $t = 1000$  °C

Fig. 3. Specific mass change versus annealing time for coatings (1–3) at  $t = 1000$  °C

болическому закону, наблюдаемая для образцов 1 и 2, характерна для покрытий состава Mo—Si—B [21]. Для образца 3 кривая зависимости изменения массы от времени отжига имела линейный характер, при этом скорость окисления составляла 0,05 мг/(см<sup>2</sup>·мин). Масса этого покрытия практически не изменялась в ходе всего испытания ( $\Delta m/s = +0,0002$  г/см<sup>2</sup> при  $\tau = 300$  мин).

Так как покрытия Mo—Si—B и Mo—Hf—Si—B, изученные ранее [8, 10], показали хорошую стойкость вплоть до  $t = 1500$  °C, в настоящей работе были проведены отжиги именно при данной температуре с выдержкой 10 мин.

Результаты СЭМ поверхности покрытий (рис. 4) показали, что базовый образец Mo—Si—B окисляется с образованием SiO<sub>2</sub>. На микрофотографиях видны темные участки, соответствующие по составу материалу подложки, что говорит о частичном отслоении покрытия. Толщина оксидного слоя базового покрытия составила  $h = 4,4$  мкм. Также на границе подложка—покрытие наблюдался оксидный слой ( $h \sim 1,5$  мкм) на основе SiO<sub>2</sub>, образовавшийся в результате диффузии кислорода по границам столбчатых зерен.

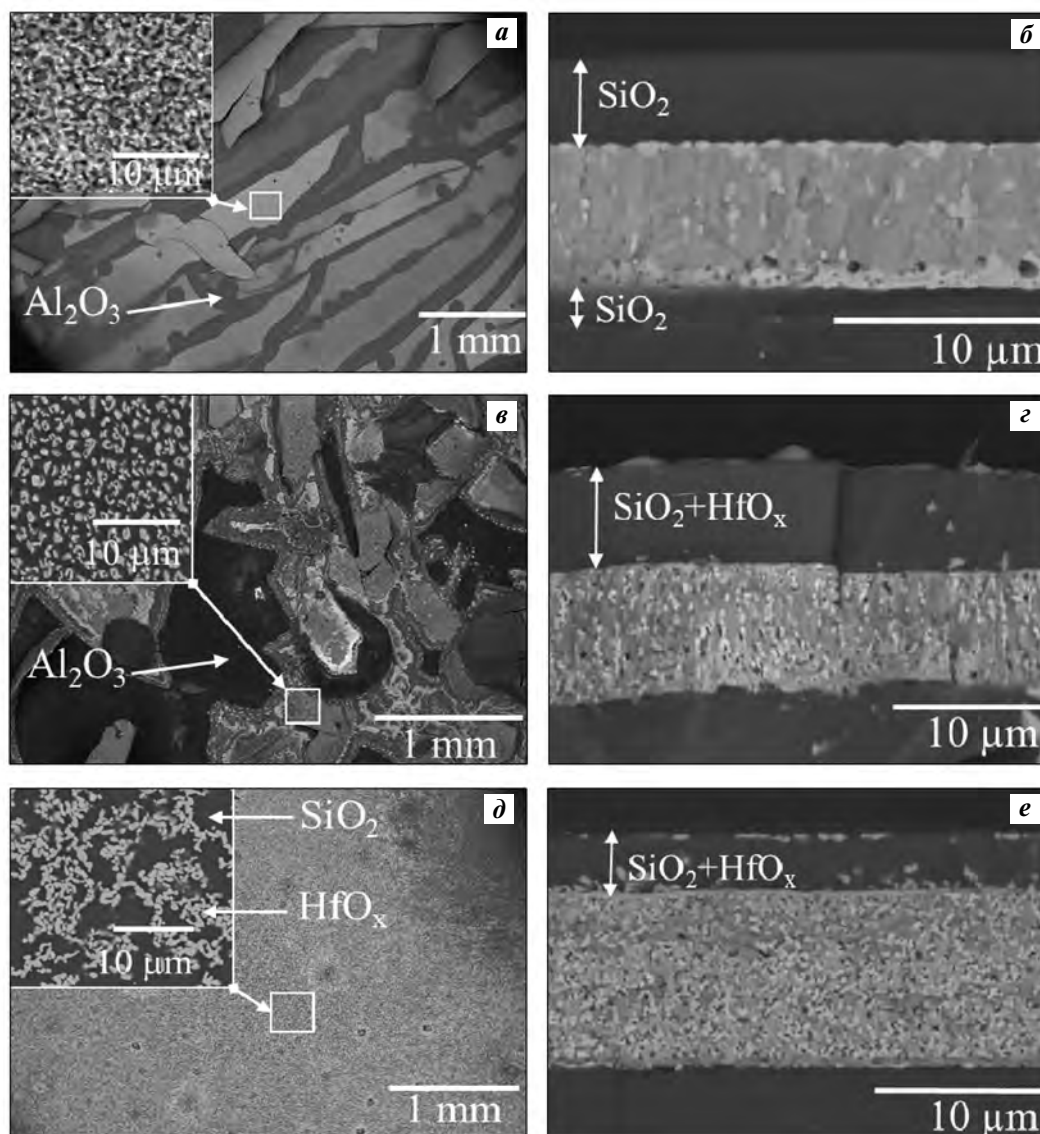
Покрытие 2 также частично отслоилось при  $t = 1500$  °C. Оксидная пленка толщиной 7 мкм состояла из зерен HfO<sub>x</sub>, расположенных в аморфной матрице SiO<sub>2</sub>. На поверхности образца 3 также образовался плотный оксидный слой на основе SiO<sub>2</sub> с минимальной толщиной 3,6 мкм, содержащий зерна HfO<sub>x</sub> эллипсоидной формы.

Отметим, что уменьшение размера зерна и увеличение доли аморфной фазы при введении гафния способствовало росту жаростойкости базового покрытия. Более плотная (обр. 2) и аморфная (обр. 3) структура препятствовала диффузии атомов кислорода вглубь покрытий, о чем свидетельствует отсутствие слоя SiO<sub>2</sub> на границе покрытие—подложка для этих образцов.

Таким образом, покрытия Mo—Si—B и Mo—Hf—Si—B (4Hf) отслаивались при  $t = 1000$  и  $1500$  °C в результате диффузии кислорода по границам столбчатых зерен. Лучшую жаростойкость показал образец Mo—Hf—Si—B (4Hf) за счет плотной аморфной структуры [22]. Это хорошо соотносится с литературными данными [23, 24].

### Заключение

Методом магнетронного распыления с использованием мишени Mo—Si—B, оснащенной 2 или



**Рис. 4.** Вид сверху и поперечный излом покрытий Mo—Si—B (*а, б*), Mo—Hf—Si—B (2Hf) (*в, г*) и Mo—Hf—Si—B (4Hf) (*д, е*) после отжига при  $t = 1500^\circ\text{C}$  в течение 10 мин

**Fig. 4.** Top-view and cross-section SEM images of Mo—Si—B (*a, б*), Mo—Hf—Si—B (2Hf) (*в, г*) and Mo—Hf—Si—B (4Hf) (*д, е*) coatings annealed at  $t = 1500^\circ\text{C}$  for 10 min

4 сегментами Hf, получены покрытия системы Mo—(Hf)—Si—B. Образцы Mo—Si—B и Mo—Hf—Si—B (2Hf) характеризовались столбчатой структурой. Введение гафния в состав покрытий Mo—Si—B привело к увеличению их толщины и скорости роста на 20 %. Установлено, что повышение содержания Hf от 0 до 6 ат.% способствует снижению размера кристаллитов фазы  $h\text{-MoSi}_2$  со 130 до 55 нм, а дальнейшее его повышение до 17 ат.% привело к полной аморфизации покрытий.

Базовый образец Mo—Si—B характеризовался

максимальной твердостью 27 ГПа, а добавка 6 и 17 ат.% Hf снизила ее в 1,9 и 1,6 раза соответственно. В покрытиях Mo—Si—B и Mo—Hf—Si—B (2Hf) наблюдалось образование радиальных трещин при максимальной нагрузке 1Н, в то время как образец Mo—Hf—Si—B (4Hf) показал наилучшую трещиностойкость за счет бездефектной аморфной структуры.

По результатам электрохимических испытаний установлено, что коррозионная стойкость покрытий возрастает в ряду Mo—Hf—Si—B (2Hf) → Mo—Si—B → Mo—Hf—Si—B (4Hf).

Исследование кинетики окисления при температуре 1000 °С показало, что базовое покрытие и покрытие с минимальным содержанием Hf окисляются по параболическому закону, при этом максимальная потеря массы составляла  $-0,0022$  и  $-0,0055$  г/см<sup>2</sup> соответственно. Покрытие с максимальным содержанием Hf окислялось по линейному закону со скоростью 0,05 мг/(см<sup>2</sup>·мин) и характеризовалось наименьшей потерей массы ( $-0,0002$  г/см<sup>2</sup>). Лучшую жаростойкость при  $t = 1500$  °С также показал образец Mo—Hf—Si—B (4Hf) за счет плотной бездефектной структуры и образования оксидного слоя SiO<sub>2</sub> + HfO<sub>x</sub>.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-19-00117-П).

Авторы признательны сотрудникам НУЦ СВС МИСиС—ИСМАН — Н.В. Швындиной за помощь в проведении структурных исследований покрытий и М.И. Петржику за проведение испытаний методами наноиндентирования.

**Acknowledgments:** The research was funded by the Russian Science Foundation (Project № 19-19-00117-П).

The authors thank researchers of the MISIS—ISMAN SHS Research and Education Center — N.V. Shvyndina for assistance in structural studies of coatings and M.I. Petrzhik for nanoindentation studies.

## Литература/References

1. Wen S.H., Sha J.B. Isothermal and cyclic oxidation behaviours of MoSi<sub>2</sub> with additions of B at 1250°C prepared by spark plasma sintering. *Mater. Charact.* 2018. Vol. 139. P. 134—143.
2. Gao P., Zhao, Cheng L., Yuan Z., Liu X., Pan, Xiao H., Ning. High temperature mechanical retention characteristics and oxidation behaviors of the MoSi<sub>2</sub>(Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>)—RSiC composites prepared via a PIP—AAMI combined process. *J. Adv. Ceram.* 2019. Vol. 8. P. 196—208.
3. Zhu L., Wang X., Mao C., Ren X., Feng P. Influence of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on the micromorphology and high-temperature oxidation resistance of MoSi<sub>2</sub>-based composite coating for protecting niobium. *Mater. Charact.* 2021. Vol. 179. Art. 111328.
4. Schneibel J.H., Ritchie R.O., Kruzic J.J., Tortorelli P.F. Optimization of Mo—Si—B intermetallic alloys. undefined. *Miner., Metal. Mater. Soc.* 2005. Vol. 36 (3). P. 525—531.
5. Parthasarathy T.A., Mendiratta M.G., Dimiduk D.M. Oxidation mechanisms in Mo-reinforced Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub>(T2)—Mo<sub>3</sub>Si alloys. *Acta Mater. Pergamon.* 2002. Vol. 50 (7). P. 1857—1868.
6. Zhestkov B.E., Terent'eva V.S. Multifunctional coating MAI D5 intended for the protection of refractory materials. *Russ. Metall.* 2020. Vol. 2010 (1). P. 33—40.
7. Kiryukhantsev-Korneev P.V., Iatsyuk I.V., Shvindina N.V., Levashov E.A., Shtansky D.V. Comparative investigation of structure, mechanical properties, and oxidation resistance of Mo—Si—B and Mo—Al—Si—B coatings. *Corros. Sci.* 2017. Vol. 123. P. 319—327.
8. Kiryukhantsev-Korneev P.V., Bondarev A.V., Shtansky D.V., Levashov E.A. Structure and properties of nanocomposite Mo—Si—B—(N) coatings. *Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces.* 2015. Vol. 51 (5). P. 794—802.
9. Shrestha S., Hodgkiss T., Neville A. Erosion—corrosion behaviour of high-velocity oxy-fuel Ni—Cr—Mo—Si—B coatings under high-velocity seawater jet impingement. *Wear.* 2005. Vol. 259. No. 1–6. P. 208—218.
10. Kiryukhantsev-Korneev P.V., Sytchenko A.D., Potanin A.Y., Vorotilo S.A., Levashov E.A. Mechanical properties and oxidation resistance of Mo—Si—B and Mo—Hf—Si—B coatings obtained by magnetron sputtering in DC and pulsed DC modes. *Surf. Coat. Technol.* 2020. Vol. 403. Art.126373.
11. Филянд М.А., Семенова Е.И. Свойства редких элементов: Справочник. М.: Металлургиздат, 1953. Filyand M.A., Semenova E.I. Properties of rare elements: Handbook. Moscow: Metallurgizdat, 1953 (In Russ.).
12. Mayrhofer P.H., Music D., Schneider J.M. Influence of the Al distribution on the structure, elastic properties, and phase stability of supersaturated Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N. *J. Appl. Phys.* 2006. Vol.100 (9). Art. 094906.
13. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурированные материалы: Учеб. пос. для вузов. М.: Академия, 2005. Andrievsky R.A., Ragulya A.V. Nanostructured materials. Moscow: Academy, 2005 (In Russ.).
14. Musil J., Kunc F., Zeman H., Poláková H. Relationships between hardness, Young's modulus and elastic recovery in hard nanocomposite coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2002. Vol. 154. No. 2–3. P. 304—313.
15. Tkadletz M., Schalk N., Lechner A., Hatzenbichler L., Holec D., Hofer C., Deluca M., Sartory B., Lyapin A., Julin J., Czettl C. Influence of B content on microstructure, phase composition and mechanical properties of CVD Ti(B,N) coatings. *Materialia.* 2022. Vol. 21. Art. 101323.
16. Cheng C.H., Lee J.W., Ho L.W., Chen H.W., Chan Y.C., Duh J.G. Microstructure and mechanical property evaluation of pulsed DC magnetron sputtered Cr—B and Cr—B—N films. *Surf. Coat. Technol.* 2011. Vol. 206 (7). P. 1711—1719.

17. Xiong Z., Wang G., Jiang W. The Fracture Toughness and DBTT of MoB particle-reinforced MoSi<sub>2</sub> composites. *Key Eng. Mater.* 2007. Vol. 280-283. P. 1471—1474.
18. Uzunonut Y., Üzgür S., Diltemiz S.F., Kuşhan M.C., Ölmez R. MoSi<sub>2</sub> composites for high temperature structural applications. *Adv. Mater. Res.* 2011. Vol. 214. P. 103—107.
19. Jin M., He D., Shao W., Tan Z., Guo X., Zhou Z., Wang G., Wu X., Cui L., Zhou L. Influence of B contents on the microstructure, fracture toughness and oxidation resistance of Mo—Si—B alloys. *J. Alloys Compd.* 2022. Vol. 890. Art. 161829.
20. Huang Y., Zhu L., Ye Y., Zhang H., Bai S. Iridium coatings with various grain structures prepared by electrodeposition from molten salts: Growth mechanism and high temperature oxidation resistance. *Surf. Coat. Technol.* 2017. Vol. 325. P. 190—199.
21. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sytchenko A.D., Sviridova T.A., Sidorenko D.A., Andreev N.V., Klechkovskaya V.V., Polčák J., Levashov E.A. Effects of doping with Zr and Hf on the structure and properties of Mo—Si—B coatings obtained by magnetron sputtering of composite targets. *Surf. Coat. Technol.* 2022. Art. 128141.
22. Bai S., Zhu L., Zhang H., Ye Y., Gao W. High-temperature diffusion in couple of chemical vapor deposited rhenium and electrodeposited iridium. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. Vol. 41. P. 563—570.
23. Li Z.K., Yu J.L., Zheng X., Zhang J.J., Liu H., Bai R., Wang H., Wang D.H., Wang W.S. Superplasticity of a multiphase fine-grained Mo—Si—B alloy. *Powder Technol.* 2011. Vol. 214 (1) P. 54—56.
24. Yu J.L., Li Z.K., Zheng X., Zhang J.J., Liu H., Bai R., Wang H. Tensile properties of multiphase Mo—Si—B refractory alloys at elevated temperatures. *Mater. Sci. Eng. A.* 2012. Vol. 532. P. 392—395.

УДК 669.018.25.017

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-2-70-78

## Использование нагружения взрывом для получения покрытий из смесей порошков карбида хрома и титана в режиме наплавки

© 2022 г. А.В. Крохалев, В.О. Харламов, Д.Р. Черников, С.В. Кузьмин, В.И. Лысак

Волгоградский государственный технический университет (ВолГТУ), Россия

Статья поступила в редакцию 01.03.22 г., доработана 27.04.22 г., подписана в печать 10.05.22 г.

**Аннотация:** Представлены результаты исследований микроструктуры, химического и фазового составов покрытий, наплавленных на стальную подложку с использованием скользящего взрывного нагружения смесей порошков карбида хрома ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ) и титана. Равновесный фазовый состав покрытий рассчитывали путем численного термодинамического моделирования с использованием программного комплекса Thermo-Calc. Исследование структуры и элементного состава проводили с помощью растрового электронного микроскопа FEI Versa 3D с интегрированной системой микрорентгено-спектрального энергодисперсионного анализа EDAX Apollo X. Для проведения рентгеноструктурного фазового анализа использовали дифрактометр Bruker D8 Advance. Показано, что при нагружении порошкового слоя скользящей детонационной волной может быть реализован его сдвиг по поверхности подложки за счет горизонтальной составляющей массовой скорости частиц спрессованного материала. Сдвиг приводит к оплавлению внутреннего слоя спрессованного порошка и поверхностного слоя подложки в результате трения. Наличие жидкой фазы препятствует торможению спрессованного порошкового слоя, в результате чего большая его часть выносится с поверхности подложки. Оставшаяся на поверхности жидкая фаза претерпевает быструю закалку за счет теплоотвода в подложку и образует наплавленное покрытие, содержащее в своем составе компоненты как исходной порошковой смеси, так и покрываемой подложки. Установлено, что структура наплавленного слоя отличается крайне высокой дисперсностью (размер зерна не превышает 250 нм), а его фазовый состав оказывается близким к термодинамически равновесному. При использовании порошковых смесей карбида хрома с 40 % титана формируется покрытие, состоящее из карбида титана с металлической связкой на основе твердых растворов железа и титана в хrome.

**Ключевые слова:** карбид хрома, титан, карбид титана, хром, взрывное прессование, наплавка взрывом.

**Крохалев А.В.** – докт. техн. наук, декан факультета технологии конструкционных материалов, ВолГТУ (400005, Волгоград, пр-т Ленина, 28). E-mail: kroch58@yandex.ru.

**Харламов В.О.** – канд. техн. наук, вед. инженер Центра коллективного пользования «Физико-химические методы исследования», ВолГТУ. E-mail: harlamov\_vo@mail.ru.

**Черников Д.Р.** – аспирант кафедры «Оборудование и технология сварочного производства» (ОТСП), ВолГТУ. E-mail: chernikovdr@yandex.ru.

**Кузьмин С.В.** – докт. техн. наук, профессор кафедры ОТСП, проректор ВолГТУ. E-mail: weld@vstu.ru.

**Лысак В.И.** – докт. техн. наук, академик РАН, проф., зав. кафедрой ОТСП, науч. руководитель ВолГТУ. E-mail: lysak@vstu.ru.

**Для цитирования:** Крохалев А.В., Харламов В.О., Черников Д.Р., Кузьмин С.В., Лысак В.И. Использование нагружения взрывом для получения покрытий из смесей порошков карбида хрома и титана в режиме наплавки. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2022. Т. 16. No. 2. С. 70–78.  
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-2-70-78.

## Using explosion loading to obtain coatings of chromium carbide and titanium mixtures in deposition mode

A.V. Krokhaliev, V.O. Kharlamov, D.R. Chernikov, S.V. Kuz'min, V.I. Lysak

Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

Received 01.03.2022, revised 27.04.2022, accepted for publication 10.05.2022

**Abstract:** The paper presents the results of studies into the microstructure, chemical and phase composition of coatings deposited on a steel substrate using the sliding explosive loading of  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  chromium carbide and titanium powder mixtures. The equilib-

rium phase composition of coatings was calculated by computational thermodynamic modeling using the Thermo-Calc software package. The structure and elemental composition were studied using a FEI Versa 3D scanning electron microscope with an integrated EDAX Apollo X system for energy dispersive X-ray microprobe analysis. A Bruker D8 Advance diffractometer was used for X-ray phase analysis. It was shown that when the powder layer is loaded by a sliding detonation wave, it can be shifted along the substrate surface due to the horizontal mass velocity component of compacted material particles. This shift causes the inner layer of the compacted powder and the surface layer of the substrate to melt as a result of friction. The presence of a liquid phase prevents the compacted powder layer deceleration so that the major part of it is removed from the substrate surface. The liquid phase remaining on the surface undergoes rapid quenching due to heat removal into the substrate and forms a deposited coating containing both the components of the initial powder mixture and the components of the substrate to be coated. It was established that the deposited layer structure features by extremely high dispersion (grain size does not exceed 250 nm), and its phase composition turns out to be close to a thermodynamically equilibrium one. When using powder mixtures of chromium carbide with 40% titanium, a coating is formed consisting of titanium carbide with a metal binder based on solid solutions of iron and titanium in chromium.

**Keywords:** chromium carbide, titanium, titanium carbide, chromium, explosive pressing, coating by explosion.

**Krokhalev A.V.** – Dr. Sci. (Eng.). Dean of the Faculty of technology of structural materials, Volgograd State Technical University (VSTU) (400005, Russia, Volgograd, Lenina ave., 28). E-mail: kroch58@yandex.ru.

**Kharlamov V.O.** – Cand. Sci. (Eng.), Engineer of the Center for collective use «Physico-chemical methods research», VSTU. E-mail: harlamov\_vo@mail.ru.

**Chernikov D.R.** – Postgraduate student, Department «Equipment and technology of welding production» (ETWP), VSTU. E-mail: chernikovdr@yandex.ru.

**Kuz'min S.V.** – Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department of ETWP, Vice-rector of VSTU. E-mail: weld@vstu.ru.

**Lysak V.I.** – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Acad. of RAS, Head of the Department of ETWP, Scientific adviser of VSTU. E-mail: lysak@vstu.ru.

**For citation:** Krokhalev A.V., Kharlamov V.O., Chernikov D.R., Kuz'min S.V., Lysak V.I. Using explosion loading to obtain coatings of chromium carbide and titanium mixtures in deposition mode. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2022. Vol. 16. No. 2. P. 70–78 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-2-70-78.

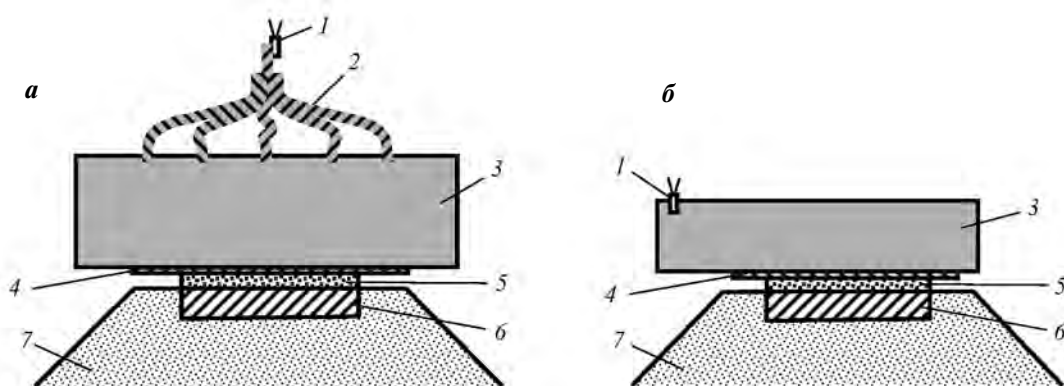
## Введение

В настоящее время в промышленности достаточно широко применяются износостойкие порошковые покрытия, получаемые из смесей порошков карбидов тугоплавких металлов ( $WC$ ,  $TiC$ ,  $Cr_3C_2$  и т.п.) с металлической связкой ( $Co$ ,  $Ni$ ,  $нихром$  и др.) [1–6]. При этом используются различные технологии их нанесения, в числе которых особое место занимает метод получения порошковых покрытий взрывом [7]. Он позволяет реализовать экстремально высокий уровень давлений и добиться уплотнения порошковых смесей карбидов с металлами до практически беспористого состояния на стадии прессования [8–13] без использования последующего спекания [14–17].

При нанесении порошковых покрытий взрывным методом наиболее часто применяется и в наибольшей степени исследована схема взрывной обработки, предусматривающая размещение исходной порошковой смеси непосредственно на поверхности плакируемой заготовки и ее нагружение плоской нормально падающей детонационной волной через промежуточную прокладку, отделяющую продукты взрыва от порошка (рис. 1, а).

При использовании этой схемы обрабатываемый порошковый слой остается неподвижным относительно покрываемой поверхности, разогревается за счет адиабатического сжатия, консолидируется и соединяется с поверхностью заготовки по механизму сварки давлением в твердой фазе [7, 9, 13]. При этом необходимым условием образования прочных границ между структурными составляющими покрытия является достижение температурой разогрева порошка значений, превышающих 0,35–0,40 абсолютной температуры плавления основного карбида материала покрытия, что сравнительно легко [7] реализуется на практике в случае применения  $Cr_3C_2$ , но может вызвать большие трудности при использовании более тугоплавких карбидов (например,  $TiC$ ) вследствие необходимости применения более мощных зарядов взрывчатого вещества, способных вызвать эффект аномального сжатия и появления пенообразных структур [7, 18].

Одним из путей решения указанной проблемы может быть переход к скользящему нагружению (см. рис. 1, б), широко применяющемуся в прак-



**Рис. 1.** Схема нагружения порошка плоской нормально падающей (*а*) и скользящей (*б*) детонационной волной  
 1 – электродетонатор, 2 – детонирующий шнур, 3 – заряд ВВ, 4 – промежуточная прокладка, 5 – порошок, 6 – стальное основание, 7 – песчаная подушка

**Fig. 1.** Scheme of powder loading by a plane normally incident (*a*) and sliding (*b*) detonation wave

1 – electric detonator, 2 – detonating cord, 3 – explosive charge, 4 – intermediate gasket, 5 – powder, 6 – steel base, 7 – sand cushion

тике сварки взрывом [28], а также при высокотемпературном ударном синтезе [29]. В этом случае за счет горизонтальной составляющей массовой скорости за фронтомдвигающейся по порошку ударной волны при сравнительно небольших высотах заряда взрывчатого вещества (ВВ) возможен сдвиг порошкового слоя по поверхности подложки, который ведет к дополнительному разогреву за счет трения и появлению жидкой фазы на поверхности их раздела. В этих условиях будет реализован режим наплавки порошкового покрытия [19–22].

Образование жидкости приведет к изменению фазового состава материала, а интенсивный теплоотвод в подложку обеспечит высокую скорость охлаждения и, как следствие, формирование мелкодисперсной структуры полученного покрытия. Последнее предположение требует, однако, экспериментальной проверки, что и явилось основной целью данного исследования.

## Материалы и методика исследований

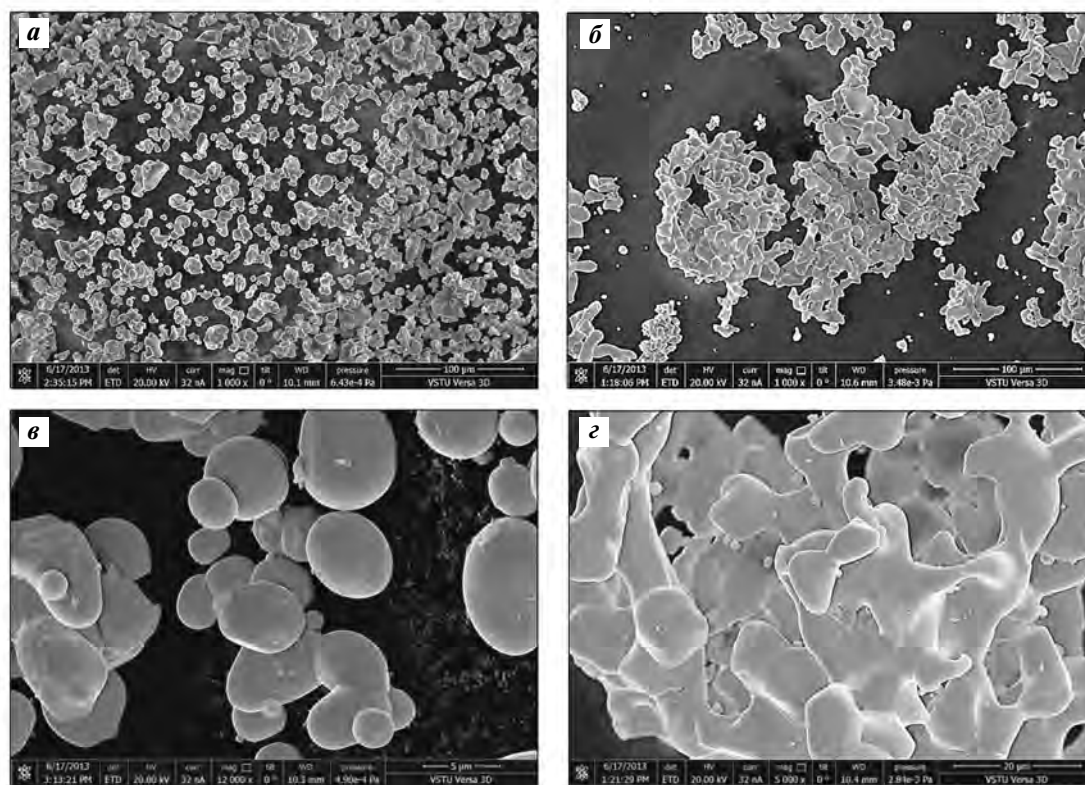
При проведении исследований использовали смеси порошков карбида хрома и титана. Порошок  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  состоял из частиц округлой формы со средним размером 3,5 мкм (рис. 2, *а, в*). Частицы Ti имели неправильную губчатую форму и максимальный размер до 70 мкм (рис. 2, *б, г*).

Подобный выбор химического и гранулометрического составов исходной порошковой смеси был связан с имеющимися данными [7] о возможности протекания в ней при взрывном прессовании хи-

мического взаимодействия между компонентами, приводящего к появлению новых фаз.

Для выбора содержания титана в исходной смеси с использованием пакета термодинамического моделирования фазовых равновесий Thermo-Calc был построен квазибинарный политемпературный разрез системы  $\text{Cr}-\text{C}-\text{Ti}$ , соответствующий различным соотношениям  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  и Ti (рис. 3). Его анализ показал, что полное исчезновение исходных фаз в результате химического реагирования компонентов в рассматриваемой системе возможно при содержании Ti > 16–17 мас.%. При этом термодинамически равновесными продуктами взаимодействия являются кабид титана (TiC) и обедненные углеродом карбиды хрома ( $\text{Cr}_7\text{C}_3$  и  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ). Начиная с содержания Ti в пределах 25–27 мас.% среди равновесных фаз в системе появляется Cr (точнее — твердый раствор титана в хrome). Исходя из этого, количество титана в исходной смеси порошков было выбрано равным 40 мас.%, что должно было создать предпосылки для получения двухфазной структуры TiC–Cr и формирования покрытия из соответствующего твердого сплава, подобного получаемым с тем или иным успехом другими методами [23–24].

Взрывную обработку проводили с использованием схемы ударно-волнового прессования, приведенной на рис. 1, *б*. В качестве ВВ применяли традиционные для сварки взрывом смесевые аммиачно-селитренные вещества на основе аммонита № 6ЖВ со скоростью детонации от 1,7 до 4,0 км/с. Высота заряда составляла 40 мм, толщина

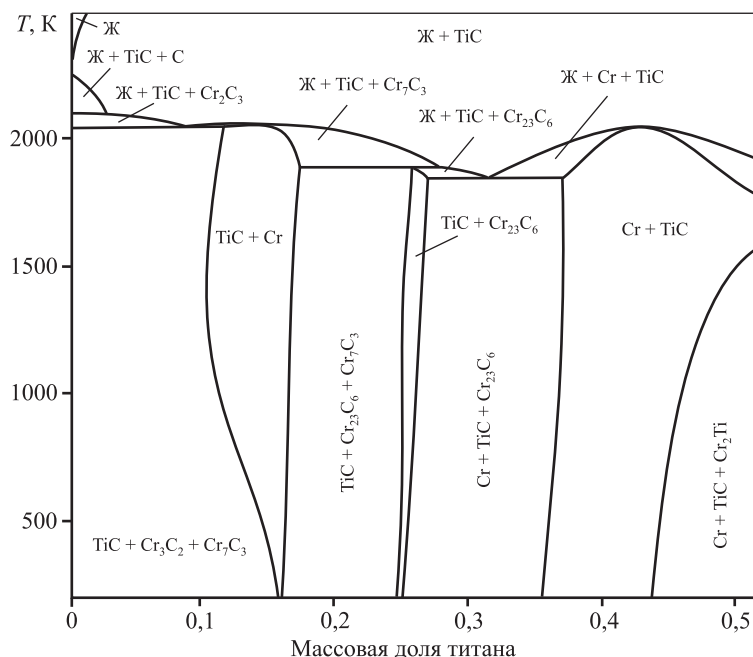


**Рис. 2.** Размер и форма частиц используемых порошков  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  (а, б) и Ti (в, г)

Растровый электронный микроскоп (РЭМ) Versa 3D, FEI, Чехия

**Fig. 2.** Size and shape of the particles of the powders used  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  (a, б) and Ti (в, г)

Scanning electron microscope (SEM) Versa 3D, FEI, Czech Republic



**Рис. 3.** Квазибинарное сечение  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ –Ti системы Cr–C–Ti

**Fig. 3.** Quasi-binary section  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ –Ti of the Cr–C–Ti system

исходного слоя порошка — 7 мм, а стальной промежуточной прокладки между ВВ и порошком — 0,75 мм. Расчет реализуемых в процессе прессования параметров сжатия осуществляли путем компьютерного анализа ударно-волновых взаимодействий между элементами схемы нагружения методом  $(p, u)$ -диаграмм. Температуру разогрева порошка в падающей ударной волне определяли исходя из найденного по значениям массовой скорости частиц порошка приращения его внутренней энергии [25].

Исследование структуры и химического состава фаз исходных порошковых смесей и полученных в результате ударно-волнового нагружения консолидированных материалов проводили с помощью многофункционального растрового электронного микроскопа Versa 3D (FEI, Чехия) с интегрированной системой фокусированного ионного пучка для изготовления фольги и системой микрорентгеноспектрального энергодисперсионного анали-

за Apollo X (EDAX, США). Для проведения рентгеноструктурного фазового анализа использовали дифрактометр D8 Advance («Bruker», Германия).

## Результаты исследований и их обсуждение

Результаты опытов показали, что реализация режима наплавки при скользящем взрывном нагружении порошковой смеси выбранного состава возможна только при использовании в качестве взрывчатого вещества аммонита № 6ЖВ без добавок аммиачной селитры (см. таблицу).

Достижимая при этом массовая скорость частиц порошка за фронтом падающей ударной волны обеспечивает разогрев порошкового материала за счет адиабатического сжатия на 509 °С, что явно недостаточно для его оплавления. Это указывает на тот факт, что формирование наплавленного слоя в рассматриваемых условиях действительно происхо-



**Рис. 4.** Проявление сдвига и выноса спрессованного порошкового слоя  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ —Ti при скользящем нагружении  
*a* — общий вид образцов, *б* — сохранение порошкового слоя на начальном участке

**Fig. 4.** Manifestation of shear and removal of the compressed  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ —Ti powder layer under sliding loading  
*a* — general view of the samples, *b* — preservation of the powder layer in the initial section

## Влияние используемого взрывчатого вещества на параметры ударно-волнового нагружения и режим формирования покрытия

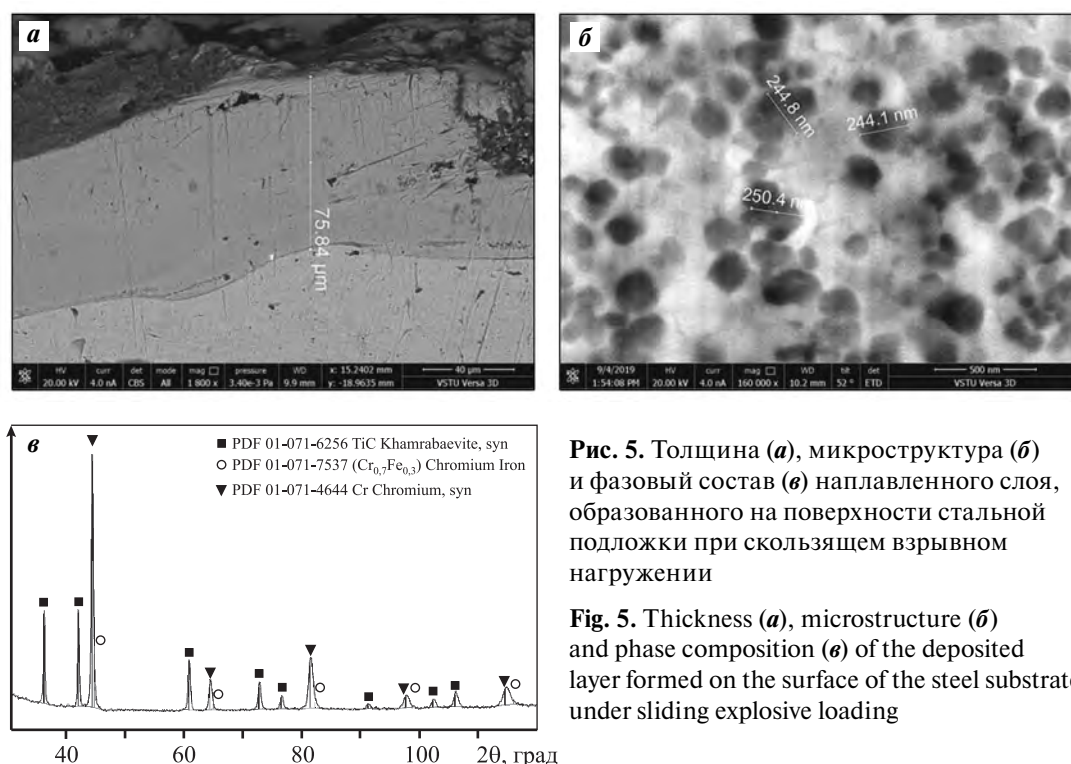
Effect of the explosive used on shock-wave loading parameters and coating formation conditions

| Состав ВВ<br>(аммонит/<br>аммиачная<br>селитра), % | Параметры ударно-волнового сжатия                             |                                                                 |                                                         | Режим<br>формирования<br>покрытия |
|----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------|
|                                                    | Скорость перемещения<br>ударной волны вдоль<br>подложки, км/с | Массовая скорость<br>за фронтом падающей<br>ударной волны, км/с | Температура разогрева<br>порошка в ударной<br>волне, °С |                                   |
| 6ЖВ                                                | 4,0                                                           | 0,867                                                           | 509                                                     | Наплавка                          |
| 50/50                                              | 2,7                                                           | 0,583                                                           | 230                                                     | Напрессовка                       |
| 33/66                                              | 2,3                                                           | 0,496                                                           | 166                                                     | Напрессовка                       |
| 25/75                                              | 1,7                                                           | 0,365                                                           | 90                                                      | Напрессовка                       |

дит в процессе сдвига спрессованного порошкового слоя по поверхности подложки. Внешний вид заготовки с покрытием (рис. 4) также свидетельствует о справедливости данного предположения.

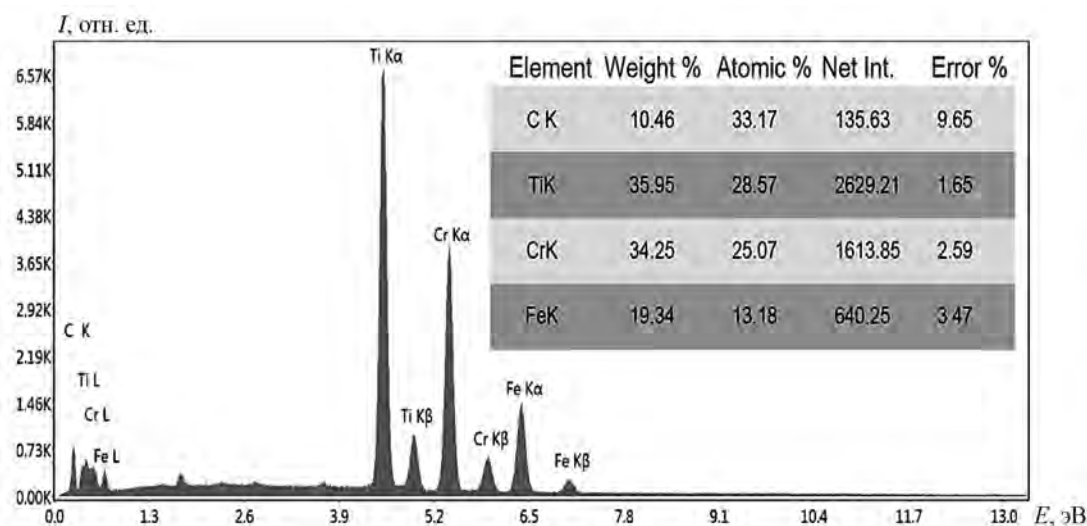
Толщина наплавленного слоя составляет порядка 75 мкм (рис. 5, а), а его фазовый состав (рис. 5, в) близок к предсказанному термодина-

мически равновесному для сплава  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{—Ti}$  с выбранным 40 %-ным содержанием титана (см. рис. 3) с тем отличием, что в нем кроме TiC и Cr присутствует фаза  $\text{Cr}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$ , имеющая кубическую решетку и образующаяся обычно в сплавах, содержащих Cr и Fe в присутствии азота [26, 27]. Все фазовые составляющие отчетливо различимы



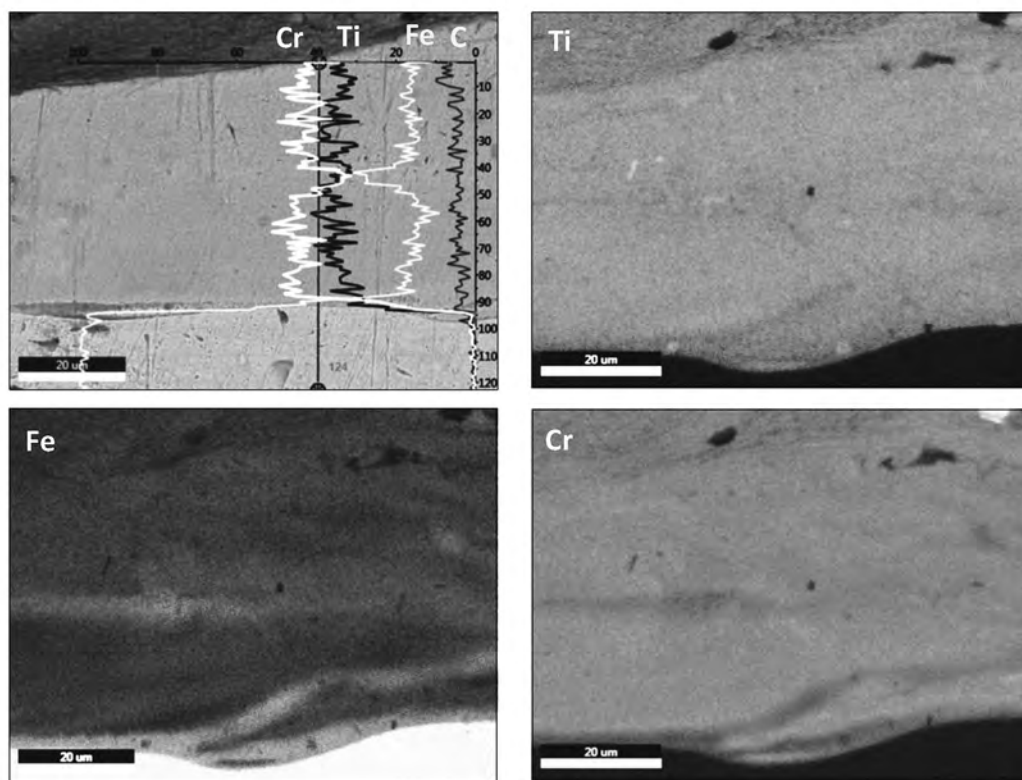
**Рис. 5.** Толщина (а), микроструктура (б) и фазовый состав (в) наплавленного слоя, образованного на поверхности стальной подложки при скользящем взрывном нагружении

**Fig. 5.** Thickness (a), microstructure (b) and phase composition (v) of the deposited layer formed on the surface of the steel substrate under sliding explosive loading



**Рис. 6.** Химический состав слоя, образовавшегося на поверхности стальной подложки в результате наплавки взрывом

**Fig. 6.** Chemical composition of the layer formed on the surface of the steel substrate as a result of surfacing by explosion



**Рис. 7.** Распределение элементов по толщине наплавленного слоя

**Fig. 7.** Distribution of elements by the thickness of the deposited layer

в структуре слоя (рис. 5, б) и отличаются высокой дисперсностью (0,15–0,25 мкм), что, в свою очередь, свидетельствует о больших скоростях охлаждения расплава за счет интенсивного отвода тепла в подложку.

Исследование химического состава наплавленного слоя подтвердило, что он действительно содержит не только элементы исходной порошковой смеси (Ti, Cr, C), но и Fe (рис. 6). Распределение элементов по толщине слоя отличается выраженной неоднородностью (рис. 7), что исключает возможность использования (для объяснения присутствия в нем железа) гипотезы о диффузионном взаимодействии компонентов порошковой пресовки и стального основания и свидетельствует об оплавлении материала подложки и его механическом перемешивании с оплавленной частью порошкового слоя.

## Выводы

1. На примере смесей порошков карбида хрома и титана показано, что при нагружении порошкового слоя скользящей детонационной волной мо-

жет быть реализован его сдвиг по поверхности подложки за счет горизонтальной составляющей массовой скорости частиц спрессованного материала.

2. Сдвиг приводит к оплавлению внутреннего слоя спрессованного порошка и поверхностного слоя подложки в результате трения. Наличие жидкой фазы препятствует торможению спрессованного порошкового слоя, в результате чего большая его часть выносится с поверхности подложки.

3. Оставшаяся на поверхности жидкая фаза претерпевает быструю закалку за счет теплоотвода в подложку и образует наплавленное покрытие, содержащее компоненты как исходной порошковой смеси, так и покрываемой подложки.

4. Структура наплавленного слоя отличается крайне высокой дисперсностью (размер зерна не превышает 250 нм), а его фазовый состав оказывается близким к термодинамически равновесному. При использовании порошковых смесей карбида хрома с 40 мас.% титана формируется покрытие, состоящее из карбида титана с металлической связкой на основе твердых растворов железа и титана в хrome.

## Литература/References

- Kear B.H., Skandan G., Sadangi R.K. Factors controlling decarburization in HVOF sprayed nano-WC/Co hard coatings. *Scripta Mater.* 2001. Vol. 44. No. 8-9. P. 1703–1707.
- Калита В.И., Радюк А.А., Комлев Д.И., Иванников А.Ю., Благовещенский Ю.В., Григорович К.В., Шибаева Т.В., Умнова Н.В., Молоканов В.В., Умнов П.П., Мельник Ю.И. Плазменные покрытия WC—Co из механически легированного порошка. *Физика и химия обработки материалов*. 2014. No. 5. С. 22–29.  
Kalita V.I., Radyuk A.A., Komlev D.I., Ivannikov A.Yu., Blagoveshchenskii Yu.V., Grigorovich K.V., Shibaeva T.V., Umnova N.V., Molokanov V.V., Umnov P.P., Mel'nik Yu.I. Mechanically Alloy Powder Plasma WC—Co Coatings. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*. 2014. No. 5. P. 22–29 (In Russ.).
- Mrdak M.R. Mechanical properties and microstructure of vacuum plasma sprayed Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-25 (Ni<sub>20</sub>Cr) coatings. *Vojnotehnički glasnik*. 2015. Vol. 63. No. 2. P. 47–63.
- Bogatov Y.V., Shcherbakov V.A. TiC—20% Cr(Ni) Composites by forced SHS compaction: Influence of mechanical activation mode. *Int. J. SHS*. 2021. No. 30(1). P. 58–59
- Kalita V.I., Radyuk A.A., Komlev D.I., Ivannikov A.Yu., Mikhailova A.B., Alpatov A.V. Cermet plasma coating TiC—Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>—NiCr—MoC. *J. Phys. Conf. Ser.* 2018. No. 1121(1). Art. 012015.
- Yang X., Pang H., Zhang H., Wang Q., Zhao C., Li Z., Zheng H. Microstructure and oxidation of Mo alloys by spark plasma sintering. *Mater. Sci. Forum*. 2018. 936 MSF. P. 164–170.
- Крохалев А.В., Харламов В.О., Кузьмин С.В., Лысак В.И. Основы технологии получения износостойких покрытий из смесей порошков карбида хрома с металлической связкой взрывным прессованием. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2018. No. 3. С. 68–83.  
Krokhalev A.V., Kharlamov V.O., Kuz'min S.V., Lysak V.I. Foundations of the fabrication technology of wear-resistant coatings made of mixtures of chromium carbide powders with a metallic binder by explosive pressing. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2018. Vol. 59. Iss. 4. P. 419–432.
- Prummer R. Explosive compaction of powders and composites. Boca Raton: CRC Press, 2006.
- Крохалев А.В., Харламов В.О., Кузьмин С.В., Лысак В.И., Пай В.В. Уплотнение смесей порошков карбида хрома и металлической связки при взрывном прессовании. *Физика горения и взрыва*. 2019 Т. 55 No. 4. С. 129–137.  
Krokhalev A.V., Kharlamov V.O., Kuz'min S.V., Lysak V.I., Pai V.V. Explosive compaction of chromium carbide powders with a metallic binder. *Combustion, Explosion and Shock Waves*. 2019. Vol. 55. No. 4. P. 491–499.
- Lee S.H., Hokamoto K. WC/Co coating on a mild steel substrate through underwater shock compaction using a self combustible material layer (WC/Co coating through underwater shock compaction). *Mater. Trans.* 2007. Vol. 48. No. 1. P. 80–83.
- Яковлев И.В., Оголихин В.М., Шемелин С.Д. Взрывное изготовление металлокерамических защитных контейнеров. *Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение*. 2012. Т. 14. С. 55–60.  
Yakovlev I.V., Ogolikhin V.M., Shemelin S.D. Explosive manufacturing of ceramic-metal protective containers. *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Mashinostroyeniye, materialovedeniye*. 2012. Vol. 14. P. 55–60 (In Russ.).
- Buzurkin A.E., Kraus E.I., Lukyanov Y.L. Explosive compaction of WC + Co mixture by axisymmetric scheme. *J. Phys. Conf. Ser.* 2015. Vol. 653. No. 1. Art. 012036.
- Крохалев А.В., Харламов В.О., Тупицын М.А., Кузьмин С.В., Лысак В.И. О возможности получения твердых сплавов из смесей порошков карбидов с металлами взрывным прессованием без спекания. *Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2017. No. 2. С. 22–30.  
Krokhalev A.V., Kharlamov V.O., Tupitsin M.A., Kuz'min S.V., Lysak V.I. Revisiting the possibility of formation of hard alloys from powder mixtures of carbides with metals by explosive compacting without sintering. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2018. Vol. 59. No. 5. P. 550–556.
- Агеев Е.В., Латыпов Р.А., Агеева Е.В. Исследование свойств электроэрозионных порошков и твердого сплава, полученного из них изостатическим прессованием и спеканием. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2014. No. 6. С. 51–55.  
Ageev E.V., Latypov R.A., Ageeva E.V. Investigation into the properties of electroerosion powders and hard alloy fabricated from them by isostatic pressing and sintering. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya*. 2014. No. 6. P. 51–55 (In Russ.).
- Панов В.С., Зайцев А.А. Тенденции развития технологии ультрадисперсных и наноразмерных твердых сплавов WC—Co. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2014. No. 3. С. 38–48.  
Panov V.S., Zaitsev A.A. Development trends of technology of ultrafine and nanosized hard alloys WC—Co. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya*. 2014. No. 3. P. 38–48 (In Russ.).
- Pirso J., Viljus M. Structure formation of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-based cermets during sintering. *Proceedings of Powder Metal-*

- lurgy World Congress. Kyoto, Japan. 2000. P. 1265—1268.
17. Duran C., Eroglu S. Liquid-phase sintering and properties of  $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{NiCr}$  cermets. *J. Mater. Process. Technol.* 1998. Vol. 74. No. 1-3. P. 69—73.
18. Rogozin B.D. Взрывная обработка порошковых материалов. Волгоград: Политехник, 2002.  
Rogozin V.D. Explosive treatment of powder materials. Volgograd: Politekhnik, 2002 (In Russ.).
19. Каунов А.М., Шамрей А.В. О механизме формирования металлизационных слоев при высокоскоростном метании порошков на металлические подложки. *Физика и техника высоких давлений*. 1982. No. 8. С. 38—41.  
Kaunov A.M., Shamrey A.V. On the mechanism of formation of metallization layers during high-speed throwing of powders on metallic substrates. *Fizika i tekhnika vysokikh davlenii*. 1982. No. 8. P. 38—41 (In Russ.).
20. Каунов А.М. О роли макропластических течений в формировании металлизационных слоев при высокоскоростном соударении порошка с металлической подложкой. *Физика и химия обработки материалов*. 1984. No. 12. С. 28—34.  
Kaunov A.M. On the role of macroplastic flows in the formation of metallization layers during high-speed collision of a powder with a metallic substrate. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*. 1984. No. 12. С. 28—34 (In Russ.).
21. Kaunov A.M., Burminskaya L.N., Bukin V.M., Ryadinskaya I.M. Formation of the structure of powder-metallurgy coatings obtained by the impact wave method. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 1986. Vol. 25 (5). P. 402—405.
22. Kaunov A.M., Bukin V.M. Explosive application of coatings. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 1984. Vol. 23 (1). P. 42—45.
23. Jing Wang, Wen-Zhi Li, Heng-De Li. Mechanical properties of TiC/metal multilayers synthesized by ion beam sputtering technique. *J. Vacuum Sci. Technol. B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement and Phenomena*. 2001. Vol. 9. P. 250—254. DOI: 10.1116/1.1343098.
24. Shi K., Hu S., Liang L. Effect of tempering treatment on microstructure and fatigue life of TiC—Cr overlay, produced by plasma transferred arc alloying. *J. Mater. Sci.* 2012. Vol. 47. P. 720—729. DOI: 10.1007/s10853-011-5845-5.
25. Харламов В.О., Крохалев А.В., Тупицин М.А., Кузьмин С.В., Лысак В.И. Методика расчетной оценки физических условий сжатия при взрывном прессовании порошкового материала на стальном основании. *Известия ВолгГТУ. Сер. Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении*. 2015. No. 5. С. 57—61.  
Kharlamov V.O., Krokhalev A.V., Tupitsin M.A., Kuz'min S.V., Lysak V.I. Methodology for estimating the physical conditions of observation in explosive compression of powder material on a steel base. *Izvestiya VolgGTU. Ser. Problemy materialovedeniya, svarki i prochnosti v mashinostroyenii*. 2015. No. 5. С. 57—61 (In Russ.).
26. Еремин Е.Н., Лосев А.С., Бородихин С.А., Пономарев И.А., Маталасова А.Е. Влияние старения на структуру и свойства металла 30Н8Х6МЗСТЮ, полученного наплавкой. В сб. Проблемы машиноведения: *Матер. III Междунар. науч.-техн. конф.* (Омск, 23—24 апреля 2019 г.). С. 29—35. eLIBRARY ID: 37541796.  
Eremin E.N., Losev A.S., Borodikhin S.A., Ponomarev I.A., Matalasova A.E. The Influence of aging on the structure and properties of metal 30N8Kh6M3STYu obtained by surfacing. In: *Problems of machine science: Proc. of the III Inter. Sci. Tech. Conf.* (Omsk, Russia, April 23—24, 2019). P. 29—35. eLIBRARY ID: 37541796.
27. Fukunaga T., Ishikawa E., Mizutani U. Structural observations during amorphization process of the  $(\text{Cr}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})\text{—N}$  system by MA. *Mater. Sci. J. Japan Soc. of Powder and Powder Metallurgy. Publ.* 25 Sept. 1991. DOI: 10.2497/JJSPM.38.940.
28. Лысак В.И., Кузьмин С.В. Сварка взрывом. М.: Машиностроение-1, 2005.  
Lysak V.I., Kuz'min S.V. Explosion welding. Moscow: Mashinostroyenie-1, 2005. (In Russ.).
29. Гурьев Д.Л., Гордолопов Ю.А., Запунов Н.Г., Кабилов Р.Р. Ударный синтез и микроструктура сплава Ti—Al. *Физика горения и взрыва*. 2009. Т. 45. No. 1. С. 117—124.  
Gur'ev D.L., Gordoplov Y.A., Zaripov N.G., Kabirov R.R. Shock synthesis and microstructure of Ti—Al alloy. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 2009. Vol. 45(1). P. 104—110.

## Памяти Станислава Степановича Набойченко (25.03.1942–20.04.2022)

20 апреля 2022 г. на 81-м году жизни после тяжелой болезни скончался Станислав Степанович Набойченко. Вся жизнь Станислава Степановича была связана с Уральским политехническим институтом (УПИ, г. Екатеринбург). Ректор, декан, заведующий кафедрой, член-корреспондент РАН, доктор технических наук, профессор — его вклад в науку и образование сложно переоценить. С.С. Набойченко много сил отдал воспитанию студентов, вел огромную общественную работу. Лучшим результатом его деятельности стали его многочисленные ученики, друзья и коллеги. Остались его книги и научные статьи. Станислав Степанович много лет возглавлял ведущую научную школу «Металлургия цветных металлов». Его идеи лежат в основе технологических процессов, используемых на ведущих металлургических предприятиях России.

Станислав Степанович родился 25 марта 1942 г. в г. Симферополе. В 1963 г. он окончил Уральский политехнический институт по специальности «Металлургия цветных металлов». В 1986–2007 гг. С.С. Набойченко возглавлял УПИ–УГТУ, с 1988 по 2018 г. заведовал кафедрой металлургии тяжелых цветных металлов этого вуза, а также являлся председателем Совета ректоров вузов Свердловской области (1992–2013 гг.) и Уральского федерального округа (2001–2013 гг.), вице-президентом Российского союза ректоров (2005–2013 гг.).

Годы его руководства крупнейшим уральским вузом выпали на лихолетье 1990-х годов и непростое начало нового тысячелетия. При С.С. Набойченко УГТУ–УПИ (ныне УрФУ) не только приумножил славу ведущего центра инженерной подготовки, но и окреп на пути к становлению федеральным университетом.

Станислав Степанович Набойченко — член-корреспондент РАН по специальности «Физико-химия и технология неорганических материалов»



(2000 г.), дважды лауреат премии Правительства Российской Федерации в области образования за 2000 и 2005 гг., заслуженный деятель науки и техники РФ (1992 г.), почетный работник науки и высшего образования (Монголия, 1988 г.), академик 8 общественно-научных международных и российских академий, член Американского общества инженеров-металлургов (с 1995 г.), заслуженный металлург РФ (2001 г.), почетный доктор Монгольского (1992 г.) и Оренбургского (1998 г.) технических университетов, почетный профессор химико-металлургического института НАН (г. Караганда, Казахстан), почетный профессор Уральского федерального университета (2018 г.). Он был членом редакционных коллегий общероссийских журналов «Студенчество: диалоги о воспитании», «Университетское управление», «Высшее образование в России», а также профильных: «Известия вузов. Цветная металлургия» (с 1986 г.), «Комплексное использование минерального сырья» (Казахстан, с 1999 г.), «Цветные металлы» (с 1997 г.), «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия» (с 2007 г.).

С.С. Набойченко награжден орденами «За заслуги перед Отечеством» III, IV степеней, медалью «За научный вклад в образование России» (2013 г.), золотым знаком Почета за заслуги перед УГМК (2015 г.). Он — лауреат Всероссийской премии П.П. Бажова (2013 г.), премии РАН им. И.П. Бардина (2016 г.), премии губернатора Свердловской области в номинации «За особые заслуги в развитии высшего образования Свердловской области» (2016 г.).

Друзья, коллеги и тысячи выпускников по всему миру всегда будут помнить Станислава Степановича как доброго наставника, авторитетного ученого, выдающегося организатора и мудрого руководителя. Светлая память...

## ИНСТРУКЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ

Статья, направляемая в редакцию, должна содержать оригинальные авторские научные результаты и соответствовать тематическим разделам журнала «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия»:

- Процессы получения и свойства порошков
- Теория и процессы формирования 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

Авторы статьи отвечают за отсутствие в ней плагиата, а также любой информации, которая может быть отнесена к государственной или коммерческой тайне, гарантируют достоверность и воспроизводимость результатов исследований по приведенным в публикации методикам.

Авторы принимают на себя обязательство не направлять одну и ту же или близкую по содержанию рукопись в редакции других журналов до получения окончательного заключения от редакции нашего журнала.

### К статье прилагаются:

1) лицензионный договор, подписанный всеми авторами и заверенный в организации, в которой проводилась работа, в отсканированном виде (форму договора см. на сайте <https://powder.misis.ru/index.php/jour>);

2) данные об авторах на русском и английском языках, которые содержат ФИО полностью, сведения об ученой степени, ученом звании, должности; наименование структурного подразделения в организации, почтовый адрес организации, включая индекс; контактные телефоны, электронные адреса авторов, **жирным шрифтом выделяется ответственный автор** (указывается его мобильный телефон), с которым редакция будет контактировать.

3) аннотация (не менее 200 слов, или 20–25 строк) и ключевые слова (не более 15 слов и сочетаний) на русском и английском языках.

4) экспертное заключение о возможности публикации от аффилированной организации в отсканированном виде.

Статья и сопроводительные документы направляются в редакцию через online-форму на сайте журнала <https://powder.misis.ru/index.php/jour> (в этом случае необходимо зарегистрироваться и следовать инструкции-подсказке). При возникновении проблем с загрузкой материалы можно отправить на электронный адрес редакции [izv.vuz@misis.ru](mailto:izv.vuz@misis.ru).

### ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЬИ

Максимальный объем рукописи при стандартном оформлении (14-й размер шрифта через 2 интервала), включая иллюстрации и таблицы в тексте, должен быть не более 25 страниц. Используется редактор MS Word (желательно до 2003 г.), RTF, рисунки выполняются в форматах CDR, TIF, JPEG.

«Шапка» статьи должна включать УДК, заглавие, полный список авторов с указанием фамилий и инициалов, полные названия организаций с указанием города и страны.

Структурированный основной текст с размещенными внутри него рисунками и таблицами должен содержать следующие разделы (их названия могут варьироваться): **Введение** (с выделенной целью работы), **Методика исследований**, **Результаты и их обсуждение**, **Выводы** или **Заключение**.

Рекомендуются следующие **шрифты**: Times New Roman — для текста, Symbol — для греческих букв.

Используются физические единицы и обозначения, принятые в международной системе единиц СИ (ГОСТ 9867-61), относительные атомные массы элементов — по шкале I2C, названия химических соединений — согласно терминологии ИЮПАК (IUPAC).

**Формулы** и схемы располагаются по месту в тексте статьи. Знаки \*, ü, ±, одиночные буквы греческого алфавита, единицы измерения, цифры в тексте, а также простые математические или химические формулы должны набираться в текстовом режиме **без использования редактора формул**. Выносные математические формулы (оформляемые отдельной строкой) должны набираться с использованием редактора формул (Equation), причем должны применяться общие установки шрифтов, размера символов и их размещения (их принудительное ручное изменение для отдельных символов или элементов формул не допускается!).

**Таблицы** должны нумероваться в порядке упоминания их в тексте и иметь тематические названия на русском и английском языках. При создании таблиц необходимо использовать возможности MS Word. Таблицы, набранные вручную с помощью пробелов или табуляций, не допускаются. Все графы в таблицах должны иметь заголовки. В «шапке» таблиц по возможности указываются буквенные обозначения параметров и единицы их измерения ( $t$ , °C;  $V$ , об.%;  $HV$ , МПа и т.п.).

**Иллюстрации** нумеруются по порядку упоминания их в тексте арабскими цифрами. В тексте должны быть ссылки на все рисунки. Каждый рисунок сопровождается подписочной подписью на русском и английском языках. На photographиях (например, структур) обязательно должны быть указаны масштаб и увеличение прибора.

**Графики** и диаграммы желательно готовить в векторных графических редакторах. Штриховые иллюстрации должны иметь разрешение не ниже 600 dpi, толщина линий — не меньше 0,5 pt.

**Состав литературных источников** должен отражать современное состояние научных исследований в рассматриваемой области. Количество литературных ссылок должно быть не менее 22 позиций с большей долей (не менее 50 %) зарубежных источников. Приветствуется наличие DOI у публикаций. В случае цитирования статей, опубликованных в журналах «Известия вузов. Цветная металлургия» и «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия», а также в других российских журналах, которые переводятся на английский язык, необходимо приводить в списке «Литература/References» ссылки на русскоязычную и англоязычную версии. Ссылки на диссертации и их авторефераты, а также на патенты и авторские свидетельства допускаются при наличии их доступных электронных версий. Ссылки на учебники, учебные пособия, монографии должны иметь подчиненное значение и не превышать 10–15 % от общего количества источников, т.к. малодоступны широкой научной общественности. Ссылки на неопубликованные работы недопустимы. Самоцитирование не должно превышать 15 % от общего числа источников.

В связи с вхождением журнала в международные базы цитирования для русскоязычных источников необходим перевод информации на английский язык (в том же пункте, но с новой строки). Названия русскоязычных журналов не переводятся на английский язык, а транскрибируются (строго в системе BSI — см. <http://ru.translit.net/?account=bsi>).

Так как базы цитирования не различают некоторые знаки (№, //), то в списке «Литература/References» вместо № пишется на латинице No. (с точкой), вместо двух косых черточек ставится точка, а источник (название журнала или сборника) выделяется курсивом.

Примеры оформления списка лит. источников можно скачать на нашем сайте <https://powder.misis.ru/jour/about/submissions#authorGuidelines>



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.

Избранные статьи переводятся на английский язык и публикуются в журнале «Russian Journal of Non-Ferrous Metals» (RJNFM), включенном в глобальные индексы научного цитирования и базы данных Web of Science (Science Citation Index Expanded (SciSearch)), Journal Citation Reports/Science Edition, Scopus и др. Издаётся 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@mis.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 индексируется в международной базе данных Scopus, в Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science, Ulrich's Periodicals Directory, РИНЦ, а также входит в базу данных (реферативный журнал) ВИНТИ.

Адрес: 119991, Москва, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСИС», редакция журнала «Известия вузов. ПМ и ФП»

Тел./факс: (495) 638-45-35, e-mail: izv.vuz@mis.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)