

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

Известия вузов

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Порошковая металлургия

и функциональные покрытия

2022

Том 16, № 3

Powder Metallurgy
and Functional Coatings
Scientific and Technical Journal

Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2022. Т. 16. № 3



ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

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

Том 16 - № 3 - 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.

Учредитель

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»»

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

Издатель

ООО «Калвис»

Фактический адрес: 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4 (корп. 4г, оф. 405)

Почтовый адрес: 119049, Москва, а/я 28 для ООО «Калвис»
<http://www.kalvis.ru>

Редакция журнала

Фактический адрес: 119049, Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС» (корп. 4г, оф. 203)

Почтовый адрес: 119049, Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС», редакция журнала «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия» (яч. 164)

Тел.: (495) 638-45-35

E-mail: 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. 11

Подписано в печать 13.09.2022 г.

Свидетельство о регистрации № ФС77-27955 от 12.04.2007 г.

Перерегистрация 25.09.2020 г. ПИ № ФС77-79230

© 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.

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

Ковалев Д.Ю. – докт. физ.-мат. наук, ИСМАН, Черноголовка

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

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

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 - № 3 - 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).

Founder

National University of Science and Technology «MISIS»

Address: NUST «MISIS», Leninskiy pr. 4, Moscow, 119049 Russia

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

Publisher

LLC «Kalvis»

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

Address for correspondence: p/o box 28, LLC «Kalvis»,
Moscow, 119049 Russia

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

Editorial Staff

Editorial office address: off. 203, NUST «MISIS», Leninskiy pr. 4g,
Moscow, 119049 Russia

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

Phone: (495) 638-45-35

E-mail: 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 11

Signed print 13.09.2022

Certificate of registration No. FS77-27955 (12.04.2007)

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

© ПИМ 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 RANS, 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 Macrokineics 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

Kovalev D.Yu. – Dr. Sci., Institute of Structural Macrokineics and Materials Sciences,
Chernogolovka, 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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Содержание

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

Агеев М.И., Санин В.В., Швындина Н.В., Капланский Ю.Ю., Левашов Е.А.

Кинетика и механизм окисления никелевых сплавов 4

Амосов А.П., Латухин Е.И., Умеров Э.Р., Давыдов Д.М.

Исследование возможности получения длинномерных образцов МАХ-кермета Ti_3AlC_2-Al методом СВС с самопроизвольной инфильтрацией расплавом алюминия 24

Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы

Песин В.А., Осмаков А.С., Бойков С.Ю.

Зависимость свойств твердых сплавов WC-Co от их состава и характеристик микроструктуры 37

Суворова В.С., Непapushev А.А., Московских Д.О., Кусков К.В.

Получение нестехиометрического тантал-гафниевого карбонитрида и исследование его окислительной стойкости 45

Новоселов Е.С., Альмяшев В.И., Несмелов Д.Д., Данилович Д.П.

Уточнение эвтектического состава в системе LaB_6-VB_2 55

Материалы и покрытия, получаемые методами аддитивных технологий

Кудряшов А.Е., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Муканов С.К., Петржик М.И., Левашов Е.А.

Влияние электроискровой обработки электродами из циркония на структуру и свойства никельсодержащего сплава, полученного селективным лазерным сплавлением 63

Применение порошковых материалов и функциональных покрытий

Жадяев А.А., Захаров Д.А.

Об опыте применения твердых сплавов в производстве буровых шарошечных долот в АО «Волгабурмаш» 78

Хроника

Валерию Ивановичу Костинову – 85 лет 88

Contents

Self-Propagating High-Temperature Synthesis

Aheiev M.I., Sanin V.V., Shvindina N.V., Kaplanskii Yu.Yu., Levashov E.A.

Oxidation kinetics and mechanism of nickel alloys 4

Amosov A.P., Latukhin E.I., Umerov E.R., Davydov D.M.

Investigation of possibility of fabrication of long-length samples of Ti_3AlC_2-Al MAX-cermet by the SHS method with spontaneous infiltration by aluminum melt 24

Refractory, Ceramic and Composite Materials

Pesin V.A., Osmakov A.S., Boykov S.Yu.

Properties of WC-Co hardmetals as a function of their composition and microstructural parameters 37

Suvorova V.S., Nepapushev A.A., Moskovskikh D.O., Kuskov K.V.

Fabrication and oxidation resistance of the non-stoichiometric tantalum-hafnium carbonitride 45

Novoselov E.S., Almjashev V.I., Nesmelov D.D., Danilovich D.P.

Refinement of the eutectic composition in the LaB_6-VB_2 system 55

Materials and Coatings Fabricated Using the Additive Manufacturing Technologies

Kudryashov A.E., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Mukanov S.K., Petrzhik M.I., Levashov E.A.

The effect of electrospark deposition using zirconium electrodes on structure and properties of nickel-containing alloy obtained selective laser melting 63

Application of Powder Materials and Functional Coatings

Zhadyaev A.A., Zakharov D.A.

About the experience of using hardmetals in the production of roller cone bits at Volgaburmash JSC 78

Chronicle

Valery Ivanovich Kostikov celebrates his 85th anniversary 88

УДК 669.245.018.44 : 091.3-977

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-3-4-23

Кинетика и механизм окисления никелевых сплавов

© 2022 г. М.И. Агеев, В.В. Санин, Н.В. Швындина, Ю.Ю. Капланский, Е.А. Левашов

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

Статья поступила в редакцию 16.03.2022 г., доработана 21.03.2022 г., подписана в печать 01.04.2022 г.

Аннотация: Исследовано влияние легирующих элементов на кинетику и механизм окисления при температуре 1150 °С в течение 30 ч жаропрочных никелевых сплавов, полученных по технологиям центробежной СВС-металлургии (СВС-М), вакуумного индукционного переплава (ВИП), элементного синтеза (ЭС) и горячего изостатического прессования (ГИП). Проведен сравнительный анализ сплавов на основе моноалюминиды никеля и стандартных сплавов марок АЖК и ЭП741НП. Выявлено, что кинетические зависимости описываются преимущественно параболической аппроксимацией. Логарифмический закон окисления с быстрым (в течение 3–4 ч) формированием первичного защитного слоя характерен для сплавов, легированных молибденом и гафнием. В случае АЖК и ЭП741НП на начальной стадии (2–3 ч) окисление происходит по параболическому закону, а в дальнейшем – по линейному механизму с объемным окислением и полным разрушением образцов. Диффузия кислорода и азота протекает преимущественно по границам зерен алюминиды никеля и лимитируется образованием защитной пленки состава $Al_2O_3 + Cr_2O_3 + X_nO_m$. Для сплавов, полученных методом СВС-М, характерным является положительное влияние на жаростойкость легирующих добавок циркония и тантала. В межзеренном пространстве образуется фаза Ta_2O_5 , которая снижает скорость и глубину окисления. Цирконийсодержащий верхний слой $Al_2O_3 + Zr_5Al_3O_{0,5}$ блокирует внешнюю диффузию кислорода и азота, тем самым повышая жаростойкость. Легирование гафнием также положительно сказывается на окислительной стойкости сплавов и приводит к образованию субмикронных и наноразмерных включений HfO_2 , которые подавляют зернограничную диффузию кислорода. В образцах с повышенным содержанием молибдена формируются летучие оксиды MoO_3 , Mo_3O_4 , $CoMoO_4$, которые разрушают целостность защитного слоя. Сравнительный анализ кинетики и механизма окисления образцов из базового β -сплава с добавками $Cr + Co + Hf$ показал существенное влияние на жаростойкость способа получения образцов. При снижении доли примесного азота и образования подслоя Cr_2O_3 меняется и механизм окисления.

Ключевые слова: никелевые сплавы, жаростойкость, окисленный слой, центробежная СВС-металлургия, элементный синтез.

Агеев М.И. – мл. науч. сотрудник Научно-учебного центра (НУЦ) СВС, МИСиС–ИСМАН, НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: aheievmi@gmail.com.

Санин В.В. – канд. техн. наук, мл. науч. сотрудник НУЦ СВС, МИСиС–ИСМАН. E-mail: sanin@misis.ru.

Швындина Н.В. – инженер научного проекта 1-й категории, НУЦ СВС, МИСиС–ИСМАН. E-mail: natali19-03@list.ru.

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

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

Для цитирования: Агеев М.И., Санин В.В., Швындина Н.В., Капланский Ю.Ю., Левашов Е.А. Кинетика и механизм окисления никелевых сплавов. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2022. Т. 16. No. 3. С. 4–23. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-3-4-23.

Oxidation kinetics and mechanism of nickel alloys

M.I. Aheiev, V.V. Sanin, N.V. Shvindina, Yu.Yu. Kaplanskii, E.A. Levashov

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

Received 16.03.2022, revised 21.03.2022, accepted for publication 01.04.2022

Abstract: The study covers the effect of alloying elements on the kinetics and mechanism of oxidation at 1150 °C for 30 hours of heat-resistant nickel alloys obtained using such technologies as centrifugal SHS metallurgy (SHS(M)), vacuum induction melting (VIM), elemental synthesis (ES), hot isostatic pressing (HIP). A comparative analysis was carried out for alloys based on nickel

monoaluminide and standard AZhK and EP741NP alloys. It was found that kinetic dependences are described mainly by parabolic approximation. The logarithmic law of oxidation with the rapid (within 3–4 hours) formation of the primary protective layer is typical for alloys doped with molybdenum and hafnium. In the case of AZhK and EP741NP, oxidation proceeds according to a parabolic law at the initial stage (2–3 hours), and then according to a linear mechanism with the voloxidation and complete destruction of samples. Oxygen and nitrogen diffusion proceeds predominantly along the nickel aluminide grain boundaries and it is limited by the $Al_2O_3 + Cr_2O_3 + X_nO_m$ protective film formation. SHS(M) alloys feature by a positive effect of zirconium and tantalum added as dopants on heat resistance. The Ta_2O_5 phase is formed in the intergranular space, which reduces the rate and depth of oxidation. The zirconium-containing top layer $Al_2O_3 + Zr_5Al_3O_{0.5}$ blocks the external diffusion of oxygen and nitrogen, thereby improving heat resistance. Doping with hafnium also has a positive effect on oxidation resistance and leads to the formation of submicron and nanosized HfO_2 inclusions that suppress the grain boundary diffusion of oxygen. MoO_3 , Mo_3O_4 , $CoMoO_4$ volatile oxides are formed in alloys with a high content of molybdenum and compromise the protective layer integrity. A comparative analysis of the oxidation kinetics and mechanism for samples consisting of the base β -alloy with Cr + Co + Hf additives showed a significant effect on the heat resistance of the sample preparation method. As the proportion of impurity nitrogen decreases and the Cr_2O_3 sublayer is formed, the oxidation mechanism also changes.

Keywords: nickel alloys, heat resistance, oxidized layer, centrifugal SHS metallurgy, elemental synthesis.

Aheiev M.I. – Junior research scientist, Scientific-Educational Center of SHS, National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskiy pr., 4).
E-mail: aheievmi@gmail.com.

Sanin V.V. – Cand. Sci. (Eng.), Junior research scientist, Scientific-Educational Center of SHS, MISIS–ISMAN.
E-mail: sanin@isis.ru.

Shvindina N.V. – Scientific project engineer 1st category, Scientific-Educational Center of SHS, MISIS–ISMAN.
E-mail: natali19-03@list.ru.

Kaplanskii Yu.Yu. – Cand. Sci. (Eng.), Research scientist, Scientific-Educational Center of SHS, MISIS–ISMAN.
E-mail: ykaplansky@mail.ru.

Levashov E.A. – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Acad. of Russian Academy of Natural Science, Head of Scientific-Educational Center of SHS, MISIS–ISMAN; Head of the Department of powder metallurgy and functional coating, NUST «MISIS».
E-mail: levashov@shs.misis.ru.

For citation: Aheiev M.I., Sanin V.V., Shvindina N.V., Kaplanskii Yu.Yu., Levashov E.A. Oxidation kinetics and mechanism of nickel alloys. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2022. Vol. 16. No. 3. P. 4–23 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-3-4-23.

Введение

Сплавы на основе моноалюминид никеля являются перспективными для использования в компонентах газотурбинных двигателей. Вместе с тем они имеют низкие прочностные свойства при комнатной температуре, обуславливающие высокий риск разрушения и недостаточную технологичность из-за трудности механической обработки [1–5]. Для повышения вязкости разрушения в такие материалы вводят пластифицирующие добавки хрома, молибдена, редкоземельных элементов [3–7]. Для сплавов горячего тракта значимым параметром является окислительная стойкость при повышенных температурах, усталостных и термоциклических воздействиях, а уровень легирования и состояние поверхности определяют их жаростойкость [8]. Высокотемпературное окисление как разновидность химической коррозии приводит к возникновению дополнительных концентраторов напряжений и снижению механических свойств из-за разупрочнения границ зерен [8–14].

Сопоставление термодинамических расчетов и

экспериментальных данных процесса окисления крупнозернистого моноалюминид никеля, легированного хромом и молибденом, показали, что оксиды Cr_2O_3 и Al_2O_3 образуют на границах раздела фаз защитный слой, препятствующий диффузии кислорода, а молибден способствует форированию летучих субоксидов, которые, испаряясь, оставляют поры в образце [15]. Образование окисленных слоев вблизи поверхности носит избирательный характер, зависит от состава элементов внедрения в β -фазе, температуры и среды окисления [16].

Известны иерархически структурированные β -сплавы, легированные хромом, кобальтом и другими элементами, с высокой жаропрочностью и сопротивлением ползучести. В работах [17–25] показана возможность получения сферических порошков для селективного лазерного сплавления (СЛС) по двум технологическим схемам: (1) центробежное СВС-литье (СВС-М), вакуумный индукционный переплав (ВИП), плазменное центробежное распыление электродов; (2) элемен-

тарный синтез порошков (ЭС) и их плазменная сфероидизация. Авторами [26] исследовано влияние легирующего элемента (X) на сопротивление упругой пластической деформации и энергию активации ползучести (Q). Легирование позволило модифицировать структуру вблизи границ зерен, связать элементы внедрения в дополнительные соединения. Например: молибден обеспечил рост прочности, термической стабильности, сопротивления ползучести и стойкости к сульфидной коррозии; цирконий уменьшил размер структурных составляющих и увеличил жаропрочность; при введении тантала отмечен прирост сопротивления ползучести и усталостной прочности сплава; микродобавки рения при комбинированном легировании с молибденом в сочетании с термообработкой заметно повысили условный предел текучести ($\sigma_{0,2}$), прочности (σ_B) и степень пластической деформации (ϵ) [26]. При этом введение до 15 % Mo и 1,5 % Re по совокупности свойств обеспечило наибольший прирост механических характеристик литых сплавов [26].

При наследовании 3-уровневой структуры β -сплава, легированного хромом, кобальтом и гафнием, отмечена эволюция его структуры на всех этапах получения: ЭС, горячее изостатическое прессование (ГИП), СЛС, СЛС + ГИП + термообработка (ТО) [27]. Испытания сплавов на осадку в интервале температур 600–1100 °C подтвердили необходимость проведения постобработки (ГИП и ТО) [27]. Одновременное выделение упрочняющих наночастиц фаз Лавеса (Cr_2Nb , Co_2Nb), Гейслера (Ni_2AlHf) и карбидов ($\text{Hf}_x\text{Nb}_y\text{C}$) заметно повысило механические свойства сплава с ниобием и гафнием. Легирование хромом, кобальтом и гафнием в состоянии СЛС + ГИП + ТО при комнатной температуре позволило получить следующий уровень свойств: $\sigma_B = 2850$ МПа, $\sigma_{0,2} = 1170$ МПа, $\epsilon = 16$ %, а при $t = 900$ °C — $\sigma_B = 378$ МПа, $\sigma_{0,2} = 300$ МПа, $Q = 380$ кДж/моль. Сплав с 0,9 % Hf превзошел сплав, легированный Cr, Co и 0,25 % Hf, по высокотемпературной прочности и сопротивлению ползучести при $t = 900$ °C: $\sigma_B = 640$ МПа, $\sigma_{0,2} = 495$ МПа, $Q = 775$ кДж/моль, имея при комнатной температуре близкие значения $\sigma_B = 2720$ МПа, $\sigma_{0,2} = 1220$ МПа, $\epsilon = 12$ % [27].

В то же время остается открытым вопрос о влиянии состава и способа получения никелевых сплавов на окислительную стойкость при высоких температурах. Поэтому целью работы являлся сравнительный анализ кинетики и механизма

окисления при $t = 1150$ °C в течение 30 ч никелевых β -сплавов, АЖК и ЭП741НП в состояниях СВС-М, ВИП, ЭС, ГИП и ТО.

Материалы и методы исследований

Для исследований на жаростойкость изготовлены образцы по двум технологическим схемам (см. таблицу): (1) центробежное СВС-литье по методике [18–20, 26], вакуумно-индукционный переплав; (2) элементный синтез порошка + горячее изостатическое прессование [28].

В качестве основы выбран известный сплав [18, 25] с добавками хрома, кобальта и элемента (X) согласно таблице. Для базового сплава, представленного образцами 8, 9 и 12, строились зависимости жаростойкости от способа их получения. Сплавы СВС-М, изготовленные методом центробежного СВС-литья, представляли собой слитки диаметром 80 мм и высотой 25–30 мм. Их получали при оптимальном центробежном ускорении $a = 150 \pm 5$ м/с² [26]. Особенности синтеза подробно описаны в работах [17, 18].

Методом ЭС в режиме послойного горения были получены спеки 5 составов (см. таблицу). Их измельчали до фракции не менее 100 мкм, после чего порошок консолидировали методом ГИП на газостате HIRP10/26-200 («ABRA AG», Швейцария) согласно [27]. Методика ЭС + ГИП описана в работах [22–25].

Образцы диаметром 8 мм и высотой 4 мм вырезали на электроэрозионном станке GX-320L («CHMER EDM», Китай) и шлифовали до шероховатости $R_z = 5$. Окислительные отжиги проводили на воздухе при температуре 1150 °C в течение 30 ч с периодическим взвешиванием образцов. Оценивали изменение их массы, приведенное к единице площади поверхности, за определенный промежуток времени. На основании экспериментальных данных строили кривые окисления и выводили уравнения аппроксимации.

Фазовый состав продуктов окисления определяли методом рентгеноструктурного фазового анализа (РФА) на дифрактометре D2 PHASER («Bruker AXS GmbH», Германия) при использовании $\text{CuK}\alpha$ -излучения в интервале углов $2\theta = 10^\circ \div 140^\circ$.

Морфологию поверхности и границы раздела окисленных образцов изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) S-3400N («Hitachi», Япония) с энергодисперсионным спек-

Содержание легирующих элементов (X) и уравнения аппроксимации функции окисления исследуемых β -сплавов

Content of alloying elements (X) and approximation equations for the oxidation function of the investigated β alloys

№ обр.	Способ получения	Легирующий элемент (X)	X, %, мас./ат.		Уравнение окисления
1	СВС-М	La	La	0,0831 / 0,03	$y = -0,0502x^2 + 3,1978x + 2,6451$
2		Mo	Mo	2,44 / 1,18	$y = -0,0538x^2 + 3,2244x + 4,2907$
3		Zr	Zr	0,48 / 0,24	$y = -0,0204x^2 + 1,2605x + 1,7022$
4		Ta	Ta	2,11 / 1,07	$y = -0,028x^2 + 1,8015x + 2,9724$
5		Re	Re	1,48 / 0,75	$y = -0,0469x^2 + 2,7109x + 4,0148$
6		Mo	Mo	15,20 / 7,84	$y = 21,4\ln(x) + 31,7$
7		Mo, Re	Mo	15,40 / 8,0	$y = 11,5\ln(x) + 41,7$
			Re	1,40 / 0,40	
8		Hf	Hf	0,98 / 0,25	$y = -0,048x^2 + 3,0074x + 4,213$
9	СВС-М + ВИП	Hf	Hf	0,97 / 0,25	$y = 4,87\ln(x) + 3,78$
10	Nb, Hf	Nb	Nb	2,01 / 1,00	$y = 8,89\ln(x) + 9,24$
		Hf	Hf	3,47 / 0,90	
11	Mo, Nb, Hf	Mo	Mo	4,06 / 2,00	$y = 8,27\ln(x) + 11,11$
		Nb	Nb	1,96 / 1,00	
		Hf	Hf	3,39 / 0,90	
12	ЭС + ГИП	Hf	Hf	0,96 / 0,22	$y = 5,33\ln(x) + 4,75$
13		Mo, Nb, Hf	Mo	7,93 / 4,00	$y = -0,2621x^2 + 16,896x + 29,971$
			Nb	1,92 / 1,00	
			Hf	3,32 / 0,90	
14		Mo, Nb, Hf	Mo	11,64 / 6,00	$y = -0,6548x^2 + 44,62x + 17,681$
	Nb		1,88 / 1,00		
	Hf		3,25 / 0,90		
15	ГИП + ТО	ЭП741НП		$y = -2,7111x^2 + 92,107x - 30,405$ $y = 29,95x + 234,17$	
16		АЖК		$y = 8,2829x^2 - 12,77x + 13,403$ $y = 34,27x + 31,89$	

тронетром NORAN System 7 X-ray Microanalysis System («ThermoScientific», США), а также на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2100 («Jeol», Япония) с использованием держателя фольг Gatan 650 Single Tilt Rotation Analytical Specimen Holder («Gatan, Inc.», США). Образцы (ламели) изготавливали из предварительно подготовленной фольги с помощью метода сфокусированного ионного луга (FIB) на приборе Quanta 200 3D FIB («FEI Company», США). Фольги для ПЭМ получали методом ионного травления на установке PIPS II System («Gatan Inc.», США).

Результаты и их обсуждение

Анализ кинетических кривых и состав продуктов окисления характеризуют влияние легирующих добавок на растворимость кислорода, протекание полиморфных превращений и образование летучих субоксидов. В отличие от простых металлов границы раздела окисленных многокомпонентных интерметаллидных сплавов являются более сложными. Это обусловлено различным химическим сродством к кислороду легирующих элементов, образованием множества

оксидных фаз и твердых растворов, а также различной подвижностью атомов в оксидной фазе и сплаве.

На рис. 1 приведены кривые окисления исследованных образцов, а в вышеприведенной таблице — соответствующие им уравнения аппроксимации. Характер кривых соответствует параболическому закону окисления для обр. 1–5, 8, 13–14, логарифмическому — для обр. 6, 7, 9–12 и смешанному — для обр. 15, 16. В последнем случае на начальной стадии (3–4 ч) отмечается параболическая зависимость, а после нарушения целостности образца (рис. 2) характер окисления подчиняется линейному закону и контролируется скоростью химической реакции.

Для обр. 1–5, 8, 13 и 14 наибольшая скорость окисления отмечается в первые 7–10 ч. После формирования защитного оксидного слоя ее значения уменьшаются и приближаются к нулю. Таким образом, контролирующим процессом окисления в данном случае является диффузия в твердой фазе.

Процесс окисления обр. 6 и 7 заметно отличается от остальных и характеризуется действием дополнительных факторов, предположительно связанных с разрушением внешнего оксидного слоя из-за внутренних напряжений. Это подтверждается изменением их цвета и рыхлой поверхностью, что видно на рис. 2. Кинетика окисления обр. 9–12 зависит от содержания молибдена, ни-

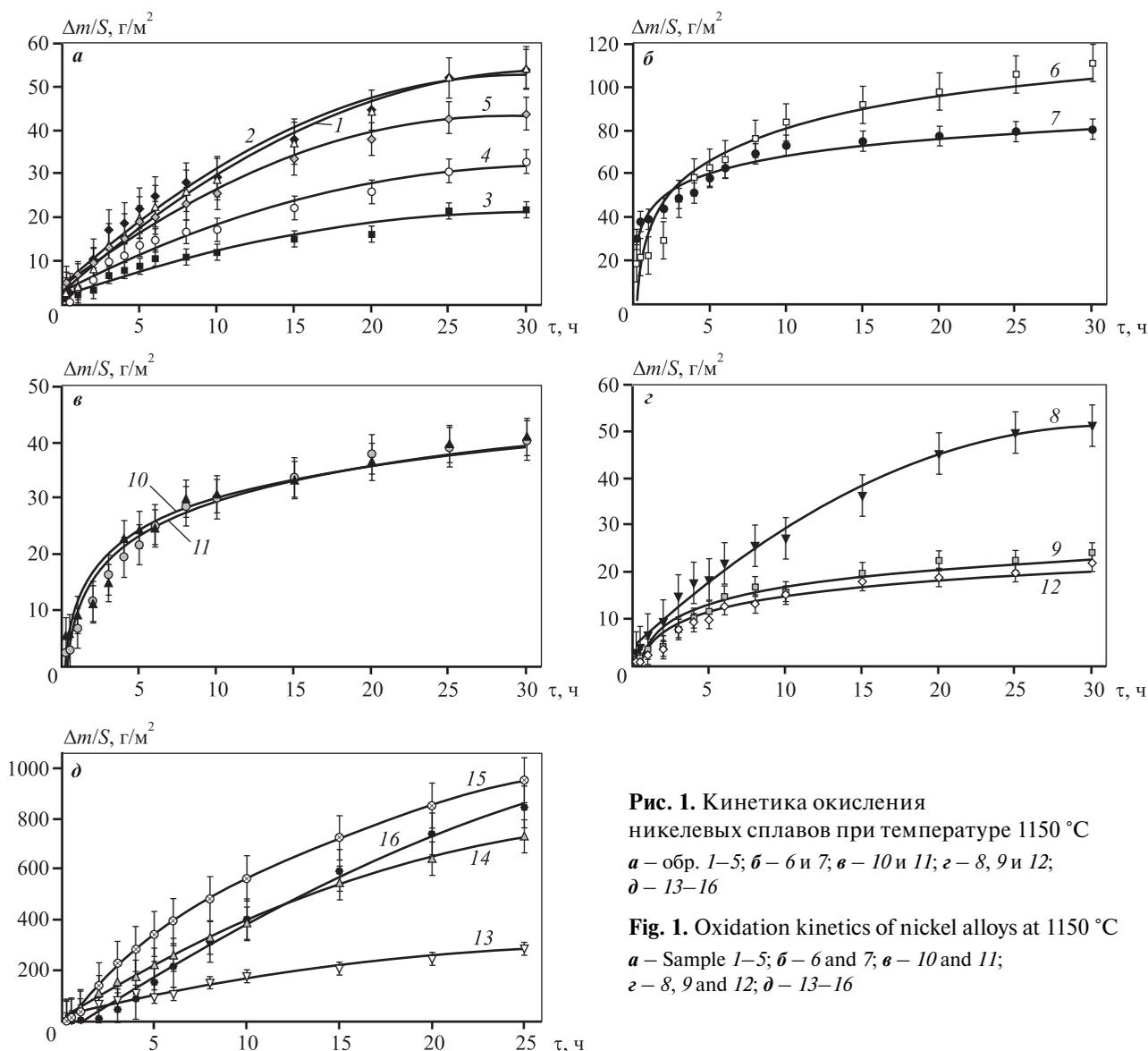


Рис. 1. Кинетика окисления никелевых сплавов при температуре 1150 °С
 а — обр. 1–5; б — 6 и 7; в — 10 и 11; г — 8, 9 и 12;
 д — 13–16

Fig. 1. Oxidation kinetics of nickel alloys at 1150 °C
 а — Sample 1–5; б — 6 and 7; в — 10 and 11;
 г — 8, 9 and 12; д — 13–16

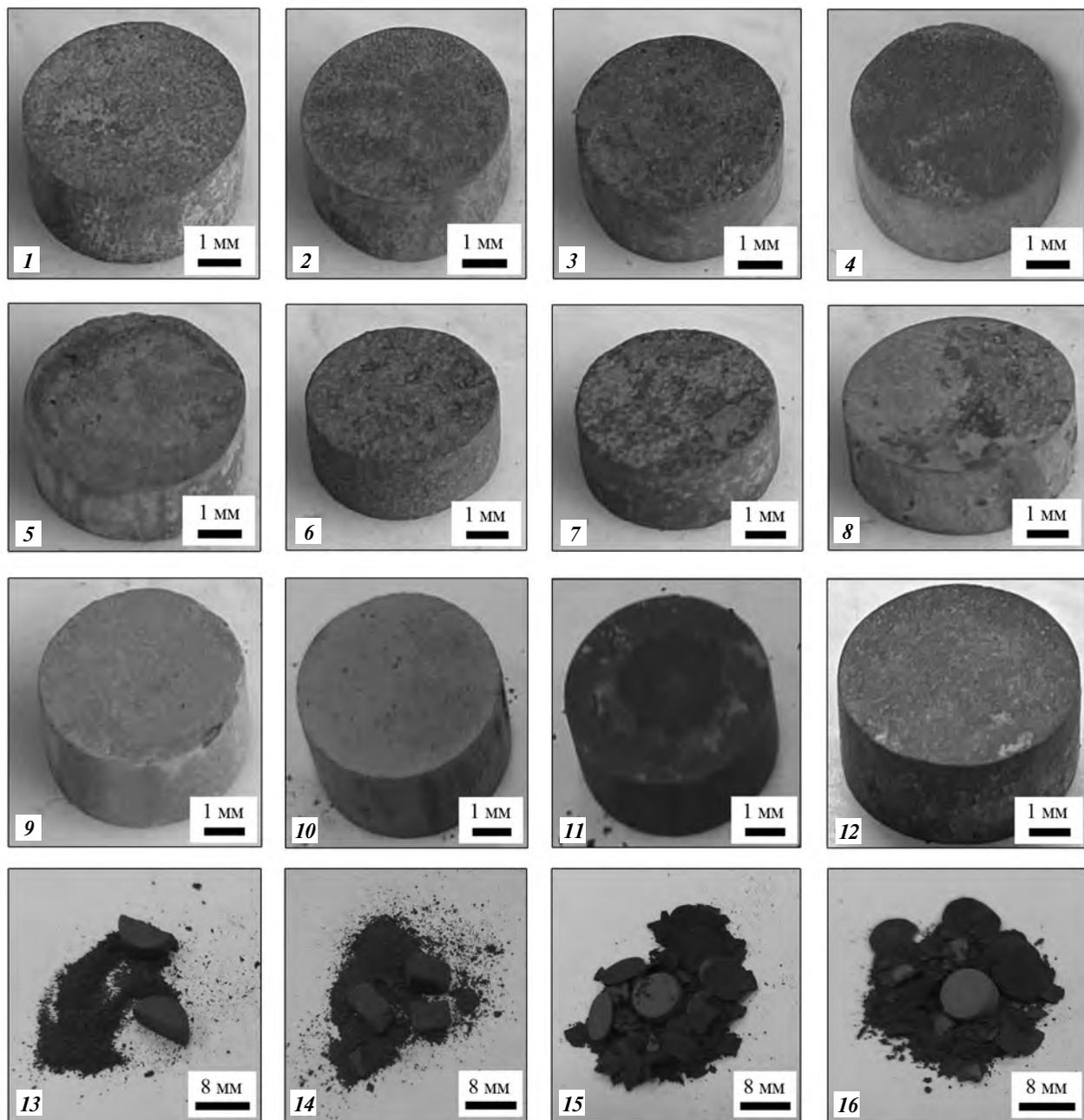


Рис. 2. Внешний вид образцов из β -сплавов, ЭП741НП, АЖК после испытаний на жаростойкость при $t = 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 30 ч

Fig. 2. Appearance of β alloys, EP741NP, AZhK samples after heat resistance tests at $t = 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 30 hours

обия, гафния и размера зерен β -фазы. Частицы HfO_2 , расположенные на границах раздела зерен, блокируют поверхностную диффузию алюминия и кислорода.

На поверхности окисленных образцов можно наблюдать слой с определенными рельефом и оттенком (см. рис. 2). Визуальный анализ образ. 1–12 свидетельствует об отсутствии физического разру-

шения. Образцы 13 и 14 полностью разрушились в результате выделения летучих субоксидов молибдена. При меньшем содержании Mo в сплаве (образ. 11) разрушения образцов не происходит.

Образцы 15 и 16 из сплавов ЭП741НП и АЖК также полностью разрушились, поскольку в результате диффузии под оксидным слоем возникает высокая концентрация избыточных вакан-

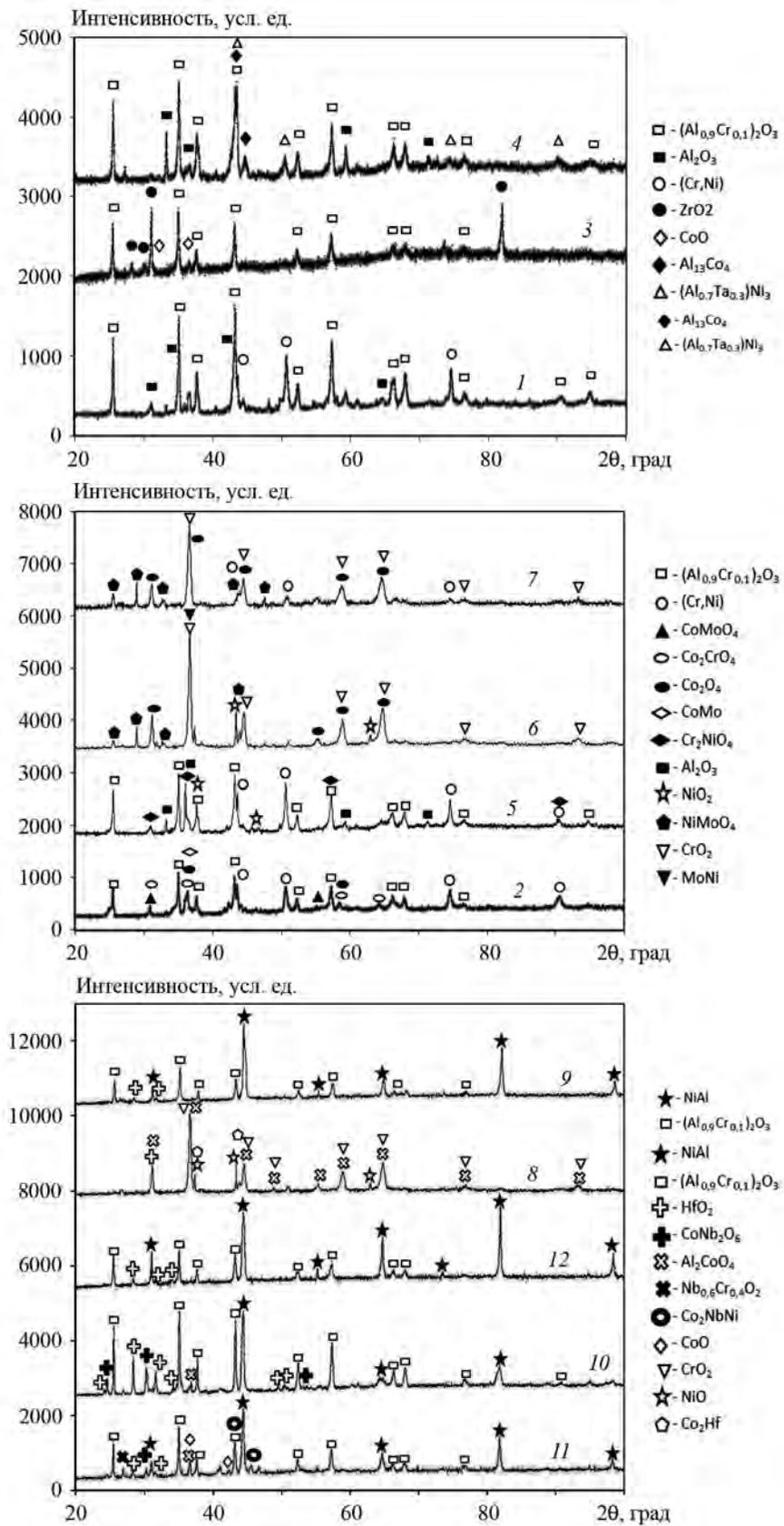


Рис. 3. Дифракционные спектры окисленной поверхности образцов

Fig. 3. XRD spectra of the oxidized surface of samples

сий, и при достижении критической толщины происходит постепенное растрескивание пленки с превращением ее в рыхлый окисел. Рабочие температуры деталей из этих сплавов ограничиваются интервалом 750—800 °С [28], что заметно ниже температуры испытаний 1150 °С, но в нашей работе ставилась задача сравнительного анализа кинетики окисления группы сплавов в одинаковых условиях.

Дифракционные спектры окисленной при тем-

пературе 1150 °С в течение 30 ч поверхности β -сплавов представлены на рис. 3. Основные пики соответствуют фазе моноалюминида никеля (NiAl), поскольку легирующие добавки переходят в твердый раствор. Основным продуктом окисления является γ -Al₂O₃, и присутствуют некоторые сопутствующие оксиды.

На рис. 4 представлены микроструктуры окисленных и переходных слоев исследуемых образцов с указанием характерных толщин. Особенностью

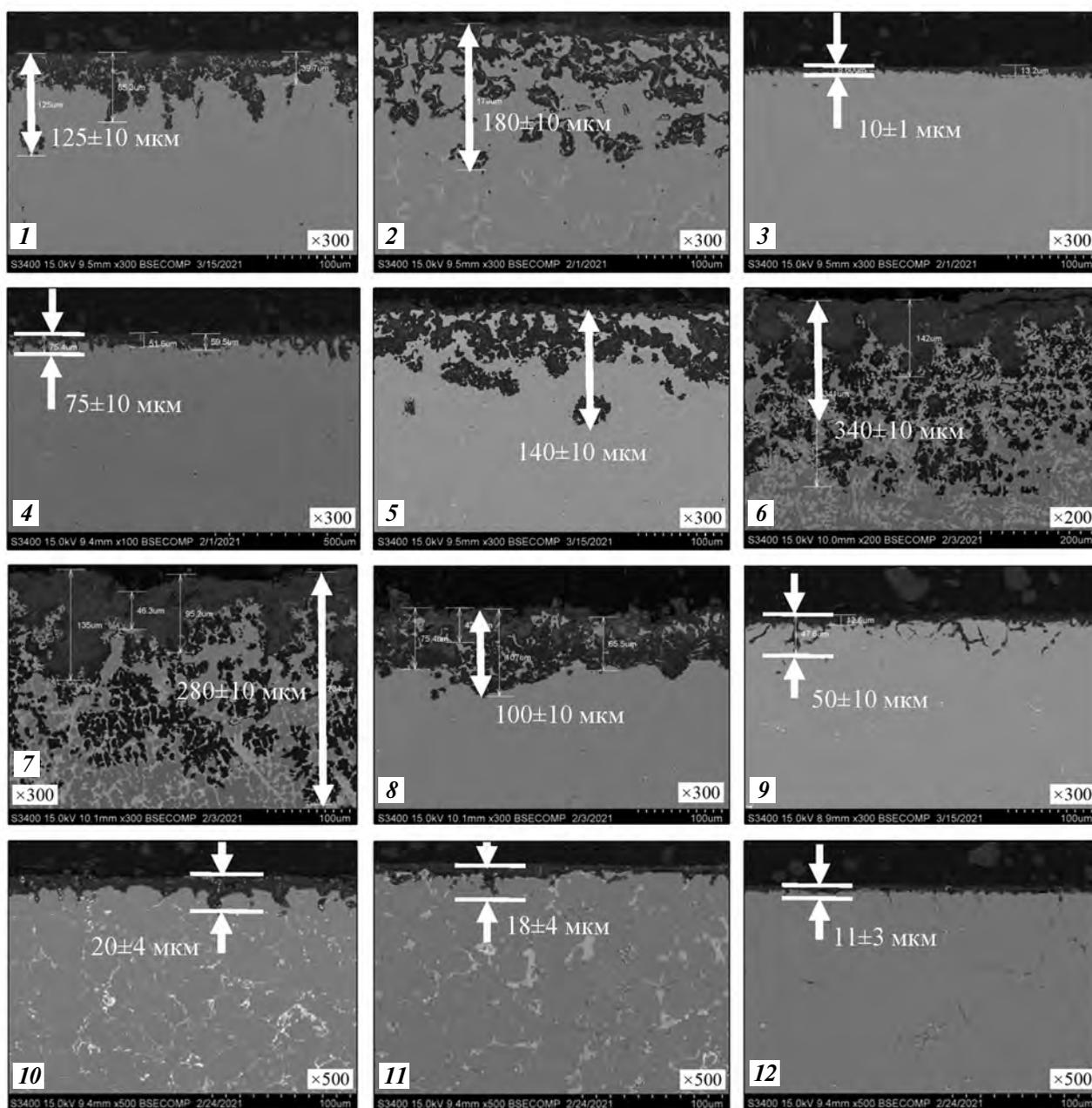


Рис. 4. Микроструктуры сплавов с указанием толщины окисленного слоя

Fig. 4. Microstructures of alloys indicating the oxidized layer thickness

изучаемых сплавов с различной системой легирования является образование на начальной стадии окисления сплошной, плотно прилегающей оксидной пленки, которая тормозит диффузионное проникновение кислорода и азота к металлу. Анализ переходного слоя $MeO-Me$ свидетельствует о диффузии кислорода и азота. Представленные на рис. 4 данные свидетельствуют о влиянии легирующих элементов, содержания молибдена (2,5–15,0 ат.%) и гафния (0,25–0,9 ат.%), а также способа получения сплавов (СВС-М, ВИП, ЭС, ГИП) на глубину окисления и толщину переходного слоя

$Me-MeO$. Более подробный анализ по каждому составу представлен на рис. 5–17.

Образец 1 имеет заметно меньшее (по сравнению с расчетом) содержание лантана, что связано с его высоким сродством к кислороду, участием в восстановительной металлотермической реакции в процессе синтеза и частичным переходом в шлаковую фазу [26]. Поэтому сплав с малым содержанием лантана был исключен из дальнейших исследований.

На рис. 5 показаны микроструктуры окисленного слоя обр. 2 с молибденом. Диффузия кис-

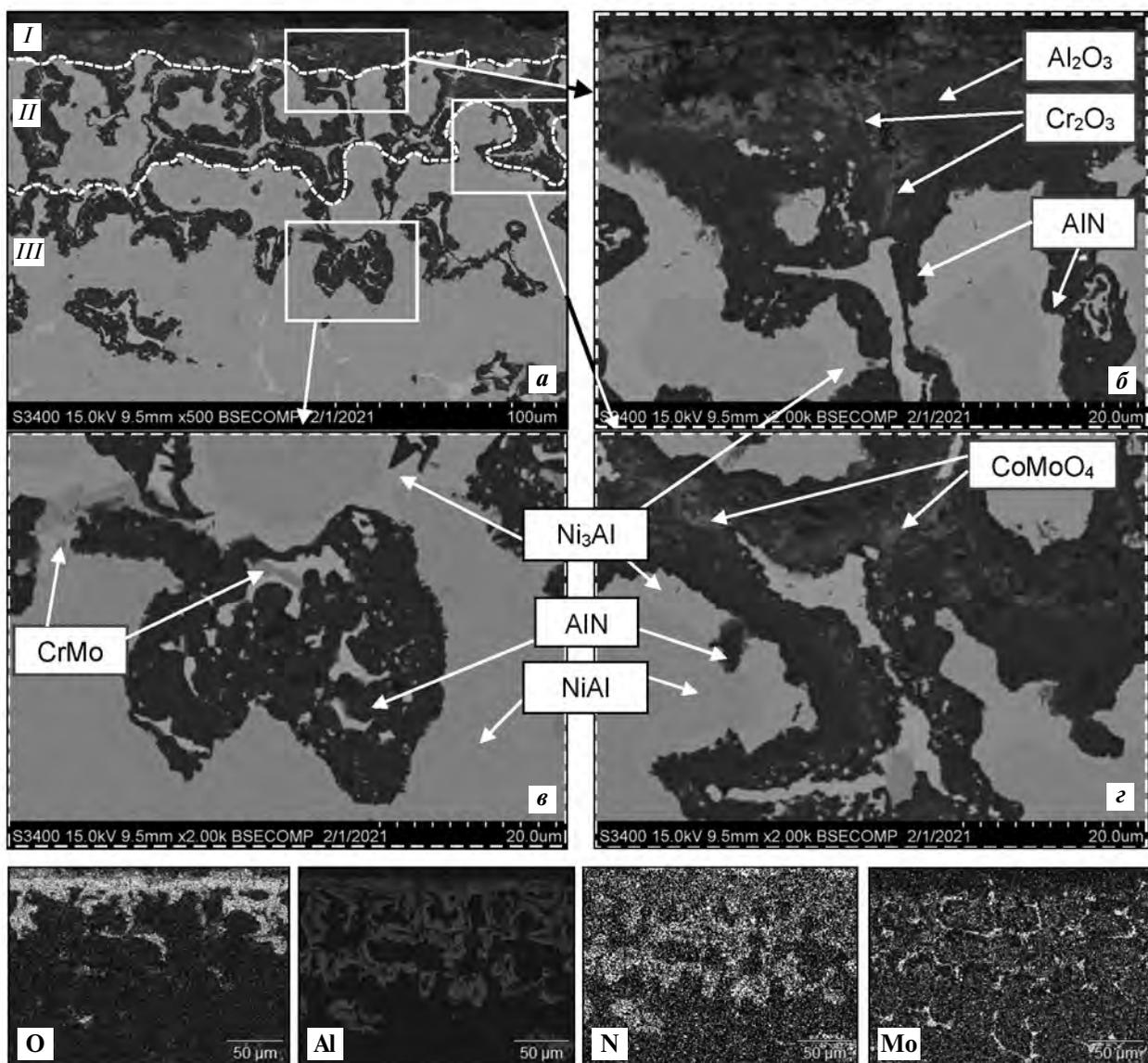


Рис. 5. Микроструктура (а), выделенные области анализа (б–е) и карта распределения элементов окисленного слоя в обр. 2 (см. таблицу)

Fig. 5. Microstructure (a), marked analysis areas (b–e) and map of oxidized layer element distribution in Sample 2 (see table)

лорода и азота происходит преимущественно по границам зерен и межзеренным прослойкам фаз, содержащих Cr—Mo. На межфазных границах NiAl—MeO можно наблюдать фазу Ni₃Al как результат образования Al₂O₃ и обеднения по алюминию фазы NiAl.

Из анализа образцов после 30 ч испытаний можно наблюдать переходный слой Me—MeO. На начальном этапе происходит реакционная диффузия кислорода по границам зерен твердого раствора β-фазы с образованием сплошной пленки из Al₂O₃ и Cr₂O₃. При этом азот также диффундирует

вглубь образца, вступая в реакцию с алюминием до формирования AlN, обедняя NiAl до Ni₃Al (светло-серые области). В сплаве, легированном молибденом, наблюдается максимальная толщина переходного слоя (см. рис. 4). Молибден при окислении образует оксиды MoO₃, Mo₃O₄ и CoMoO₄, которые возгораются, приводя к периодическому разрушению целостности защитного слоя, что способствует диффузии новых порций активных ионов азота и кислорода.

Таким образом, по данному циклическому механизму происходит движение фронта окисления

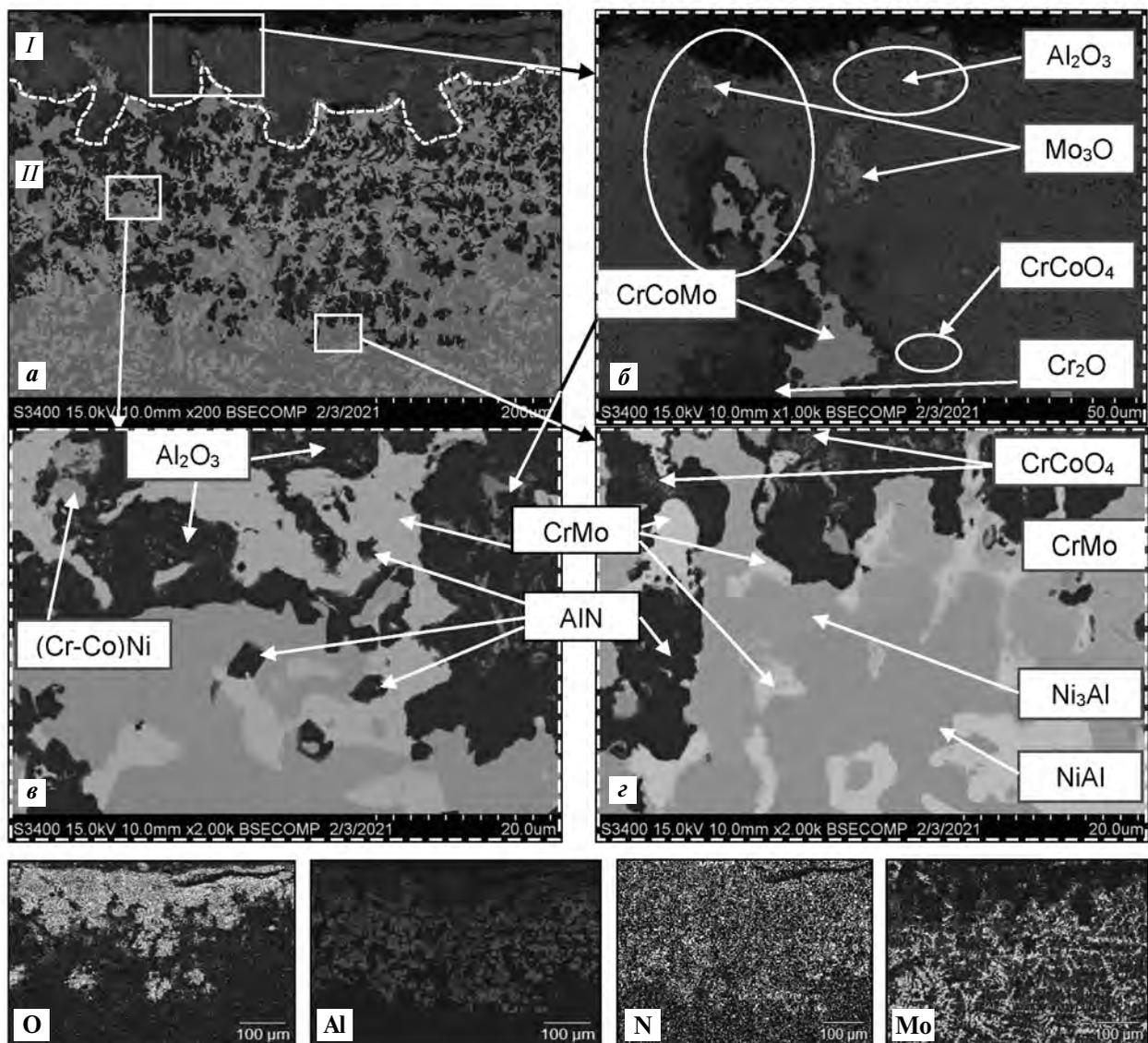


Рис. 6. Микроструктура (а), выделенные области анализа (б–д) и карта распределения элементов окисленного слоя в обр. 6

Fig. 6. Microstructure (а), marked analysis areas (б–д) and map of oxidized layer element distribution in Sample 6

вглубь образца, что подтверждается исследованиями обр. 6 с повышенным содержанием молибдена, результаты которых приведены на рис. 4 и 6.

Характерным отличием обр. 6 является проникновение кислорода и азота на глубину до 340 ± 10 мкм (см. рис. 4). На рис. 6 можно идентифицировать появление большего количества областей оксидных и нитридных составляющих. Кроме того, выгорание молибдена в виде субоксидов влияет на толщину поверхностного оксидного слоя, который составляет 20 ± 5 мкм для обр. 2 и 130 ± 5 мкм для обр. 6. Отличительной особенностью кинетики окисления последнего является более интенсивное торможение роста пленки с течением времени по логарифмическому закону. Окисление начинается с высокой скоростью, но ее величина быстро уменьшается и далее контролируется процессом переноса электронов через оксидную пленку.

На рис. 7 приведены характерные микроструктуры переходного слоя MeO—Me обр. 4 с танталом. В ходе анализа кинетических кривых высокотемпературного окисления установлено, что модифицирование танталом вносит положитель-

ный результат, замедляя скорость окисления (см. рис. 1, а).

Распределение кислорода и азота в окисленном слое можно условно разделить на три подслоя: I — сплошная оксидная пленка из Al_2O_3 с включениями Ta_2O_5 , Cr_2O_3 и незначительного количества AlN; II — оксиды с преимущественным содержанием AlN; III — металлический слой с включениями нитрида и без оксидов.

Тантал, находящийся в межзеренном пространстве, окисляется до Ta_2O_5 . По сравнению с Mo-содержащей системой обеднения β -фазы до Ni_3Al не происходит. При детальном исследовании структуры Ta-содержащего сплава [26] было установлено концентрационное смещение хрома, растворенного в твердом растворе β -фазы, к границам зерен. Таким образом, в первую очередь хром взаимодействует с кислородом, образуя летучий оксид. Именно за счет этих двух отличительных особенностей происходит снижение скорости окисления.

При сравнительном анализе обр. 3 с базовым составом наблюдается незначительное замедление окислительных процессов (см. рис. 1, а, з). Причину снижения скорости окисления можно проследить

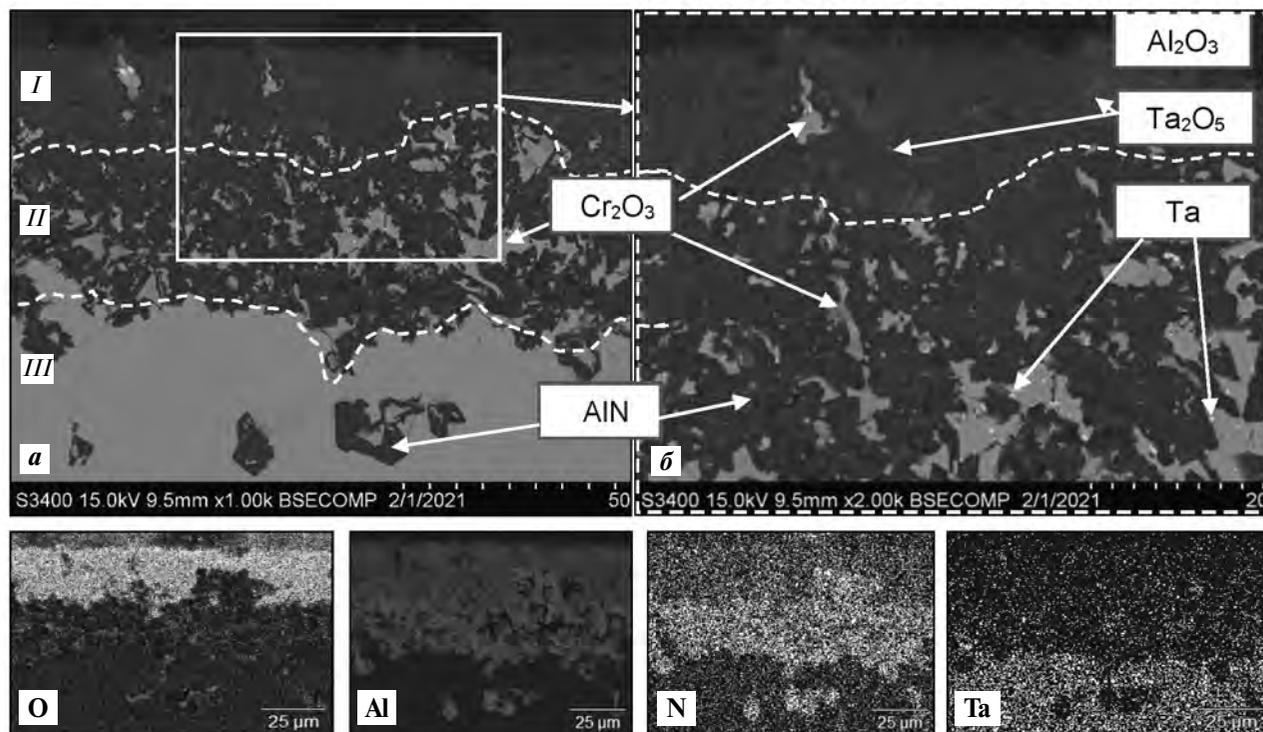


Рис. 7. Микроструктура (а), выделенная область анализа (б) и карта распределения элементов окисленного слоя в обр. 4

Fig. 7. Microstructure (a), marked analysis area (b) and map of oxidized layer element distribution in Sample 4

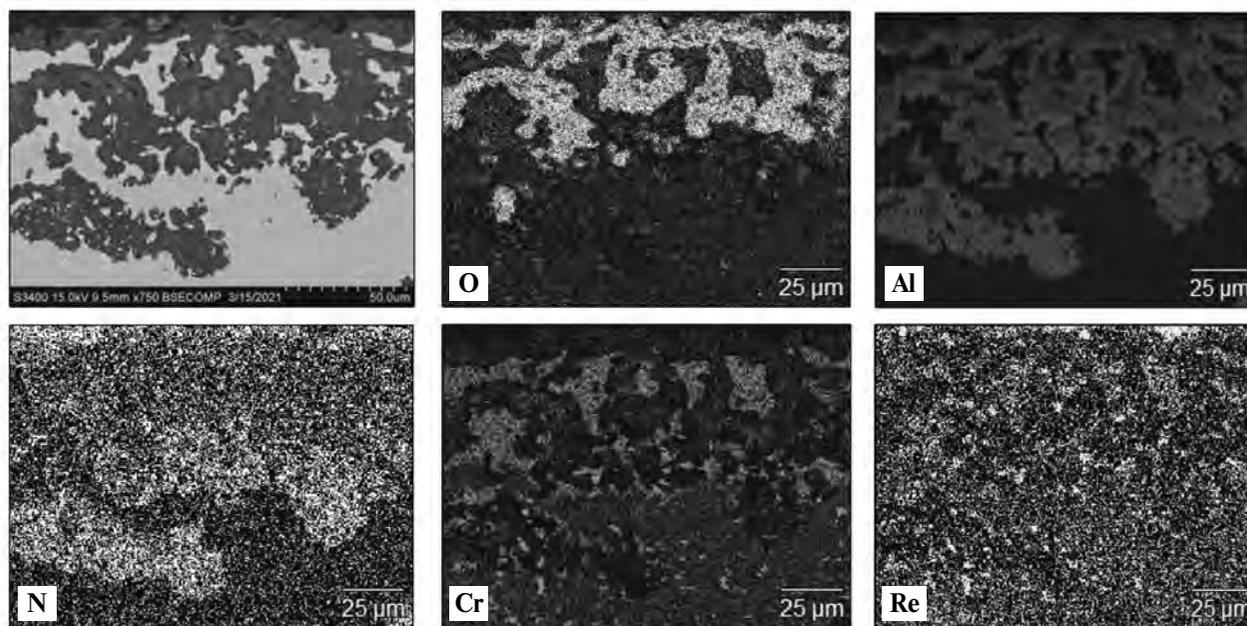


Рис. 8. Микроструктура и карта распределения элементов окисленного слоя в обр. 5

Fig. 8. Microstructure and map of oxidized layer element distribution in Sample 5

по представленным на рис. 7 микроструктуре и карте распределения элементов переходного слоя MeO—Me . Как показано выше, при параболической зависимости контролирующим процессом является диффузия по межфазным границам.

При уменьшении размеров структурных составляющих, разветвлении границ зерен и увеличении пути диффузии общая глубина окисленного слоя снижается. Это подтверждается в случае сплава, модифицированного рением (см. рис. 1, а). На рис. 1, б представлено сравнение кинетических кривых окисления обр. 6 и 7, что также подтверждает снижение динамики окислительных процессов при дополнительном легировании сплава рением. При окислении сплавов с рением на поверхности не образуется плотный слой Al_2O_3 , что оказывает негативное влияние на жаростойкость (рис. 8). Основной рекомендацией в данном случае является использование комбинированного легирования — наряду с рением вводить элемент, тормозящий окислительные процессы, например цирконий.

На рис. 9 представлена микроструктура окисленного слоя для обр. 3 с цирконием. Данная система легирования показала наилучший результат в серии экспериментов (см. рис. 1, а). СЭМ-изображения поперечного сечения окисленного обр. 3 представлены на рис. 9 и 10. Толщина окисленного слоя составила 10 ± 5 мкм, что на порядок меньше, чем в остальных образцах. На рис. 9, а можно

идентифицировать характерный для всех образцов слой Al_2O_3 с включениями хромокобальтовых оксидных фаз. Белые светлые точки, распределенные по всему окисленному слою, соответствуют фазе ZrO_2 . В основном слое на основе Al_2O_3 присутствуют наноразмерные образования ZrO_2 (см. рис. 9, в и 10).

Из анализа рис. 10 видно, что под слоем $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ находится тонкая сплошная пленка Cr_2O_3 , характерная для данной системы легирования. Предположительно верхний оксидный слой $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ тормозит процесс внешней диффузии кислорода и азота, а также блокирует возгонку летучего оксида хрома Cr_2O_3 . Таким образом он постепенно формирует плотный слой по всей переходной поверхности Me—MeO , образуя второй сплошной барьерный оксидный слой.

Оксидный слой обр. 3 с цирконием после испытаний на жаростойкость выбрали для анализа методами ПЭМ ВР и дифракции электронного луча на микроскопе JEM-2100 («Jeol», Япония). На рис. 11 представлено изображение структуры сплава и образовавшегося оксидного слоя, а также карта распределения в нем основных элементов. Между матричным слоем NiAl и внешним оксидным слоем расположена прослойка фазы Ni_3Al с равномерно распределенными включениями Co , Cr и Cr_2O_3 . Верхний оксидный слой состоит из Al_2O_3 с включениями ZrO_2 (темно-серые области), что

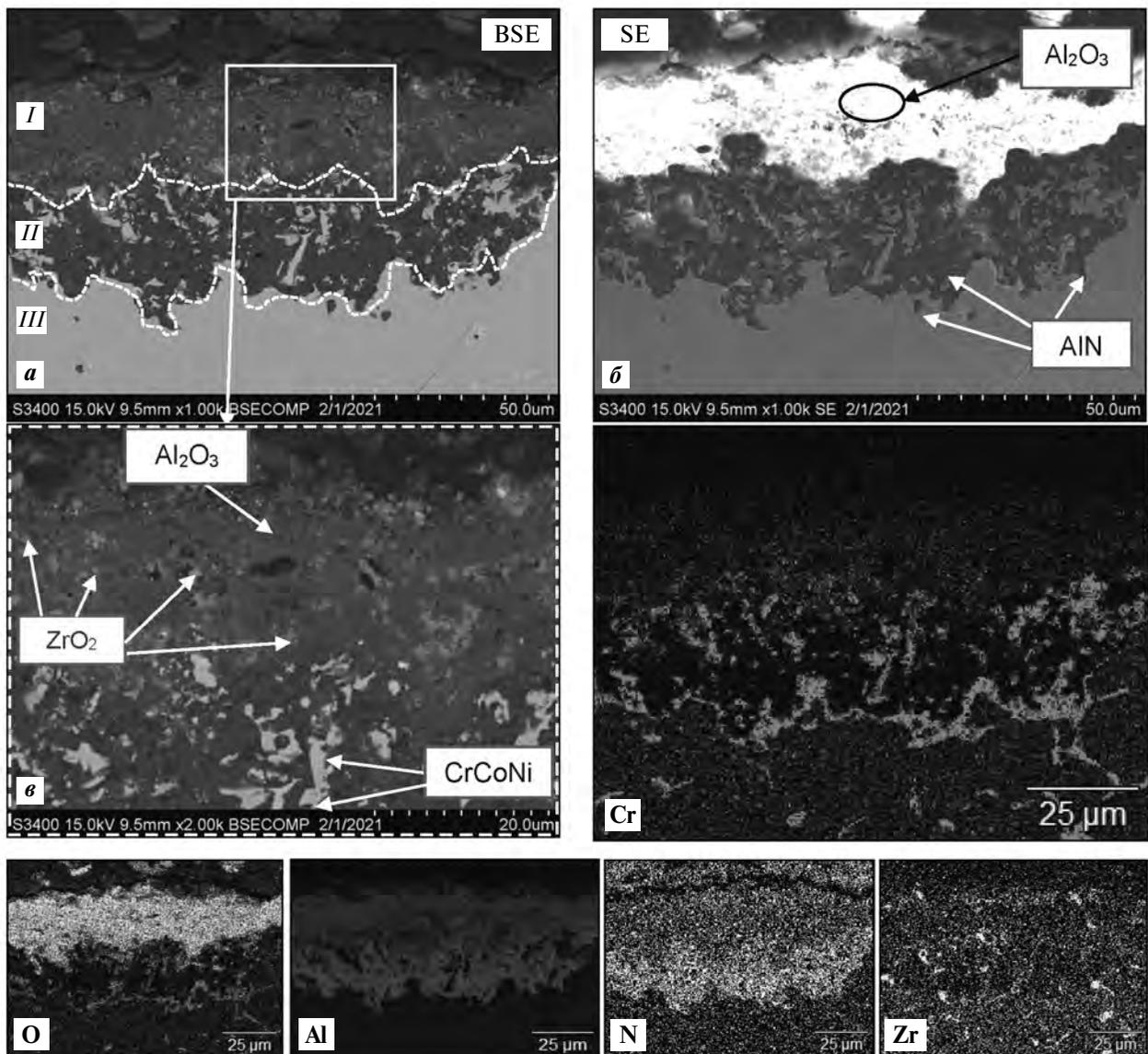


Рис. 9. Микроструктура (а), выделенные области анализа (б, в) и карта распределения элементов окисленного слоя в обр. 3

Fig. 9. Microstructure (a), marked analysis areas (b, c) and map of oxidized layer element distribution in Sample 3

подтверждает результаты ЭДС-анализа (рис. 12, спектры 1, 3, 4). Исходя из количественного соотношения основных компонентов в области спектра 2 (рис. 12) были проведены исследования фазы методом ПЭМ ВР и дифракции электронного луча, в результате которых установлена фаза сложного оксида $\text{Zr}_5\text{Al}_3\text{O}_{0,5}$ (рис. 13).

Фаза $\text{Zr}_5\text{Al}_3\text{O}_{0,5}$ имеет гексагональную кристаллическую решетку (пространственная группа $\text{P6}_3\text{mc}$). Рассчитанные по электронограмме с учетом индексов Миллера периоды решетки фазы $\text{Zr}_5\text{Al}_3\text{O}_{0,5}$ составляют $a = 14,153 \text{ \AA}$, $c = 5,671 \text{ \AA}$.

Таким образом, при высокотемпературном окислении образуется комплексный оксид в виде наноразмерных кристаллитов $\text{Zr}_5\text{Al}_3\text{O}_{0,5}$, импрегнированных в слой Al_2O_3 . Такое сочетание снижает каталитическую активность и положительно влияет на окислительную стойкость сплава при $t = 1150 \text{ }^\circ\text{C}$.

Сравнительный анализ кривых окисления (см. рис. 1, д), а также состава и микроструктуры окисленных образцов (рис. 14, 15) из базового β -сплава, полученных по различным технологическим схемам: СВС-М [18] (обр. 8), СВС-М + ВИП [18, 19]

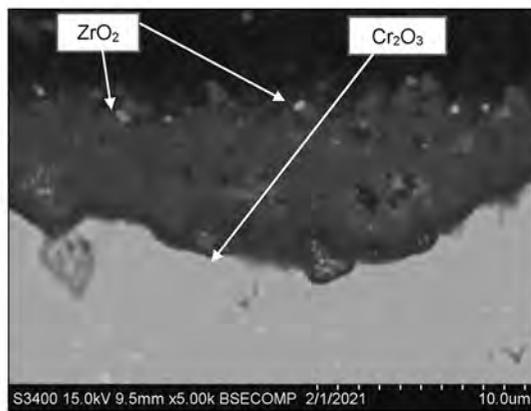


Рис. 10. Микроструктура и карта распределения элементов слоя MeO–Me в обр. 3

Fig. 10. Microstructure and map of MeO–Me layer element distribution in Sample 3

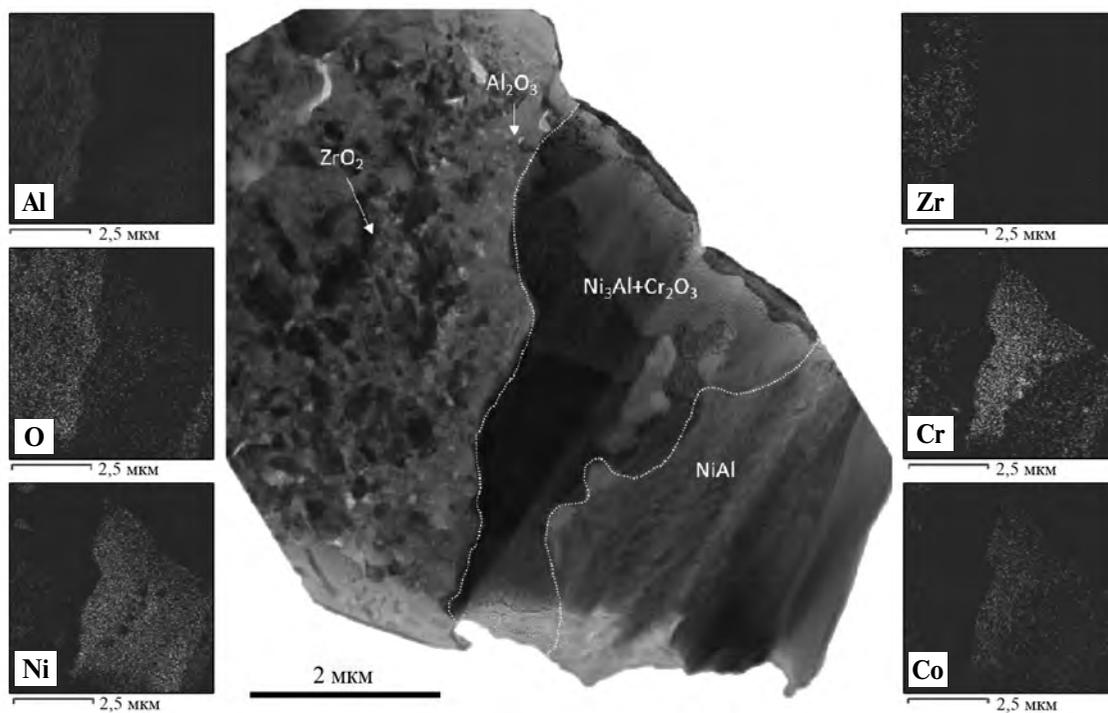
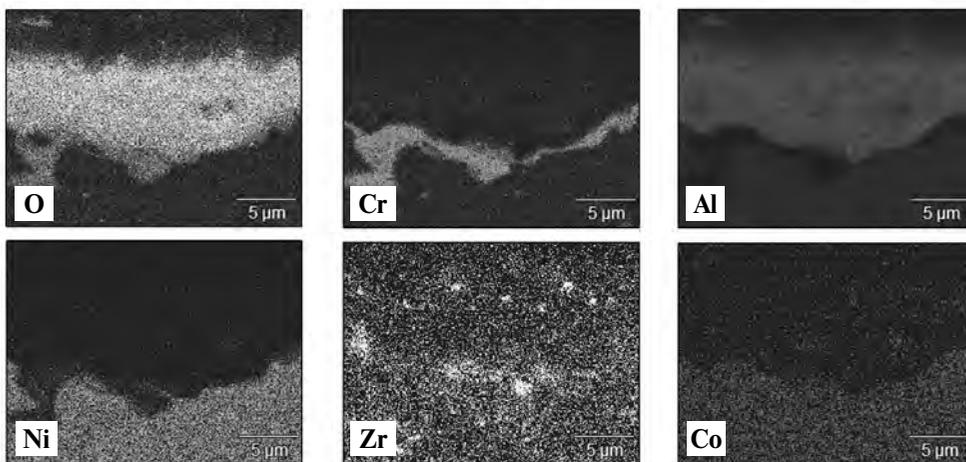
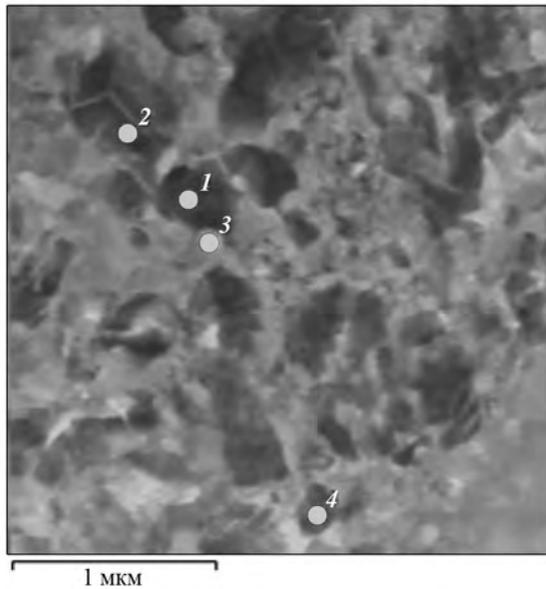


Рис. 11. ПЭМ-изображение структуры обр. 3 и образовавшегося оксидного слоя, а также карта распределения основных элементов

Fig. 11. TEM image of Sample 3 structure, oxide layer formed and map of main element distribution



Спектр	O	Al	Cr	Co	Ni	Zr
1	54,65	3,93	—	—	—	41,42
2	45,28	23,69	—	—	—	31,04
3	56,35	37,55	3,91	0,46	0,78	0,95
4	58,27	3,22	—	—	—	38,51

Рис. 12. Химический состав (ат.%) областей пограничного оксидного слоя

Fig. 12. Chemical composition (at.%) of boundary oxide layer regions

(обр. 9), ЭС с последующей сфероидизацией порошка и ГИП [20] (обр. 12), показал, что использованная технология оказывает влияние на их жаростойкость. На рис. 1, 2 отмечается различие в кинетике окисления обр. 8 (СВС-М) от обр. 9 и 12, подвергнутых дополнительной постобработке.

Анализ микроструктуры (см. рис. 4, 14) переходного слоя обр. 8 (СВС-М) и 9 (СВС-М + ВИП) демонстрирует разницу в толщине оксидного и переходного слоев в 2 раза: 100 ± 10 и 50 ± 10 мкм соответственно. В обр. 9 (СВС-М + ВИП) фаза AlN в переходном слое MeO—Me не образуется, что свидетельствует о рафинировании металла при ВИП [19]. Содержание примесного азота в обр. 8 и 9 составляет $[N] = 0,0044$ и $0,00083$ мас.% соответственно. Его снижение приводит к иному механизму окисления, схожему с окислением обр. 3, в котором формируется плотный защитный подслои Cr_2O_3 под рыхлым слоем $Al_2O_3 + Cr_2O_3$. При таком механизме окисления диффузия протекает только по границам раздела фаз и проникает вглубь образца в виде «клиньев» (см. рис. 14, б).

Процесс ВИП является полезным способом рафинирования сплавов от вредных примесей, но не лишен недостатков, описанных в работах [18–20]. Более эффективным и менее энергзатратным методом рафинирования литых СВС-сплавов является вакуумный отжиг при $t = 0,7t_{пл}$, который позволяет удалять до 70 % примесных азота и во-

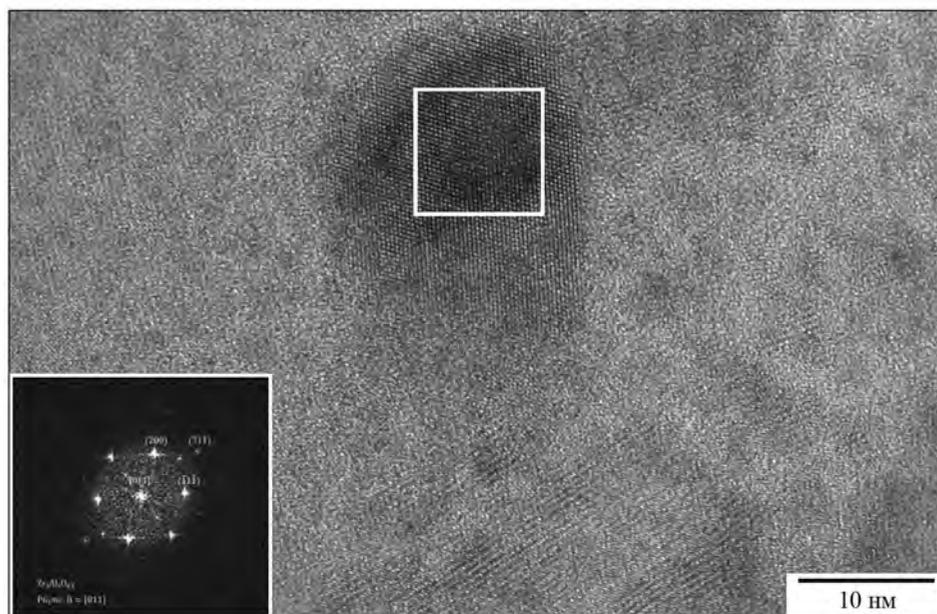


Рис. 13. ПЭМ-изображение фазы $Zr_5Al_3O_{0,5}$ с электронограммой вдоль оси зоны [011]

Fig. 13. TEM image of the $Zr_5Al_3O_{0,5}$ phase with an electron diffraction pattern along the zone [011]

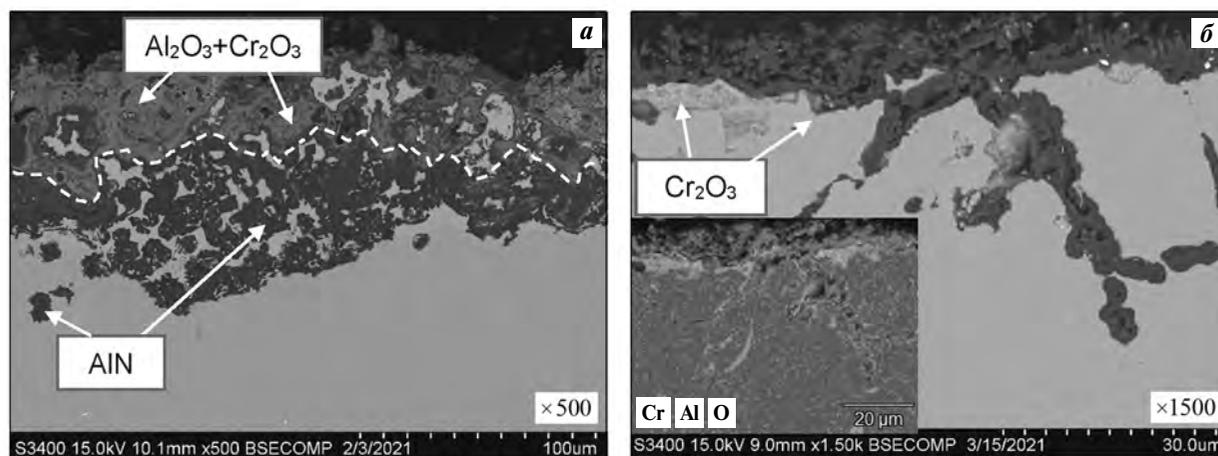


Рис. 14. Микроструктура окисленного слоя образцов 8 (СВС-М) (а) и 9 (СВС-М + ВИП) (б)

Fig. 14. Microstructure of the oxidized layer of Sample 8 (SHS-M) (a) and Sample 9 (SHS-M + VIR) (b)

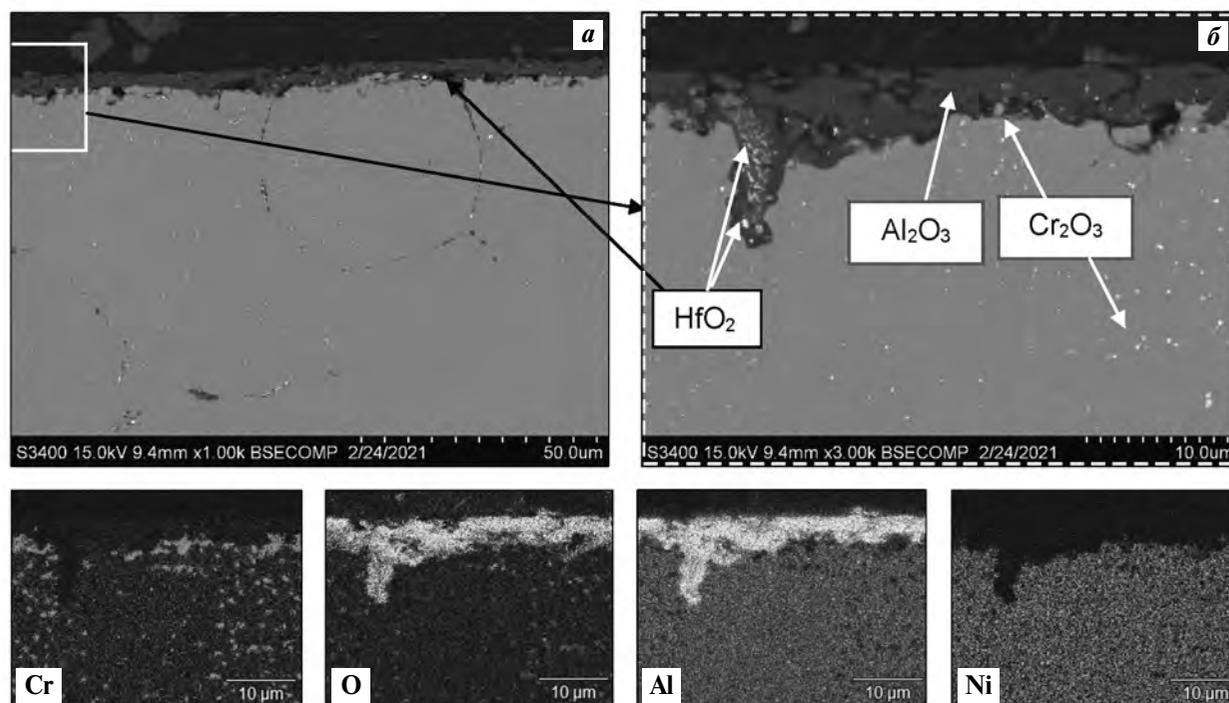


Рис. 15. Микроструктура (а, б) и карта распределения элементов в окисленном слое обр. 12 (ЭС + ГИП)

Fig. 15. Microstructure (a, b) and map of oxidized layer element distribution in Sample 12 (ES + HIP)

дорода. Однако снижение остаточного содержания кислорода возможно только при полном металлургическом переделе (ВИП). Образец 12 (ЭС + ГИП) имеет схожую с обр. 9 кинетику окисления (см. рис. 1, з), но механизмы противодействия диффузионному проникновению кислорода и азота у них различаются.

Содержание примесного кислорода в данных системах составляет $[O] \leq 0,12$ мас.% [20]. Про-

цесс окисления в сплаве начинается на границах раздела консолидированных порошков. Карта распределения элементов демонстрирует области распределения оксидов Al_2O_3 и Cr_2O_3 , которые способствуют разрушению образцов, наряду с действием летучих оксидов молибдена (обр. 13 и 14).

Механизмы защиты от внешней диффузии кислорода и азота в обр. 12 (ЭС + ГИП) и 9 (СВС-М +

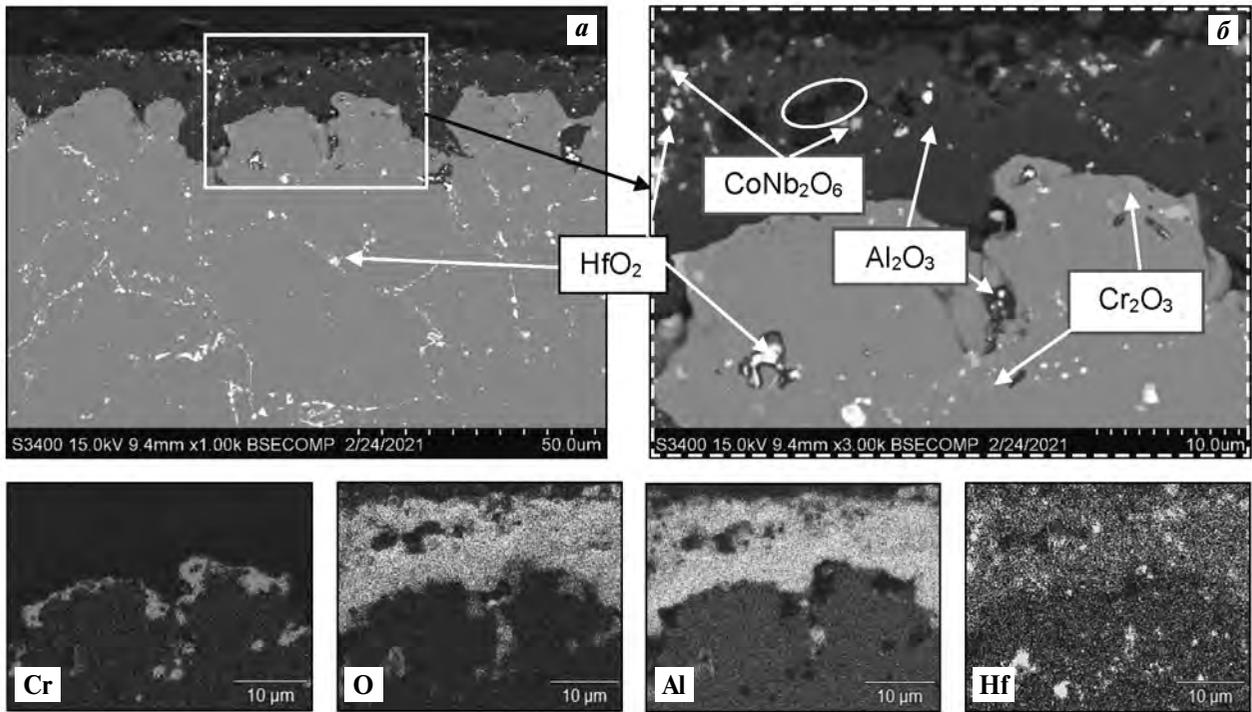


Рис. 16. Микроструктура (а, б) и карта распределения элементов окисленного слоя в обр. 10 (ЭС)

Fig. 16. Microstructure (a, б) and map of oxidized layer element distribution in Sample 10 (ES)

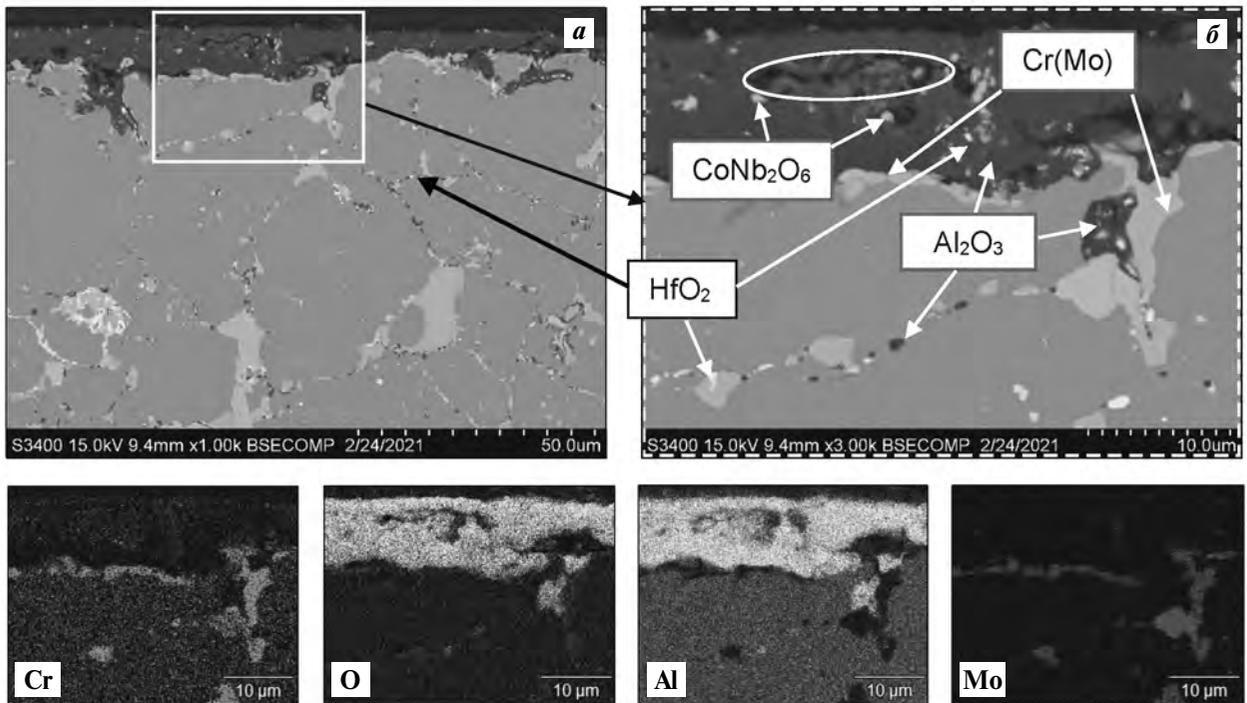


Рис. 17. Микроструктура (а, б) и карта распределения элементов окисленного слоя в обр. 11 (ЭС)

Fig. 17. Microstructure (a, б) and map of oxidized layer element distribution in Sample 11 (ES)

+ ВИП) схожи и зависят от образования тонкой защитной пленки Cr_2O_3 . При содержании азота в образце менее 0,0017 мас.% при окислении фаза AlN не образуется [25]. В мелкозернистых образцах (ЭС + ГИП) [25] лимитирующим фактором проникновения кислорода вглубь образца является разветвленная система границ раздела зерен.

На рис. 16 и 17 приведены микроstructures окисленного слоя обр. 10 и 11, полученных методом ЭС [27]. Сравнивая кинетические функции их окисления с образцами СВС-М, можно отметить схожие закономерности, однако анализ микроструктур показал, что механизмы их окисления несколько отличаются. Основной слой состоит из Al_2O_3 с включениями HfO_2 , CoNb_2O_6 , но в оксидном слое присутствуют поры, отмеченные на рис. 16 и 17, образованные в результате испарения летучих субоксидов ниобия и молибдена. Последние разрушают первичный слой Al_2O_3 , приводя к интенсивному окислению на начальном этапе (см. рис. 1, в). Более крупные включения ниобия в оксидном слое сплава образуют фазу CoNb_2O_6 . Оксид гафния HfO_2 равномерно распределен в виде субмикронных и наноразмерных включений по границам зерен, подавляя тем самым диффузию кислорода внутрь алюминиды никеля [29]. В обр. 10 под слоем Al_2O_3 отмечается тонкий защитный слой Cr_2O_3 .

В сплаве 11 на границах зерен наряду с включениями HfO_2 также располагается фаза твердого раствора $\text{Cr}(\text{Mo})$. Начальный период окисления аналогичен с обр. 10. Однако из-за молибдена происходит более активная диффузия кислорода вглубь образца по границам зерен с образованием Al_2O_3 и летучего MoO_3 , которые возгоняются и не препятствуют дальнейшему проникновению кислорода.

Выводы

1. Построены кинетические кривые и выведены соответствующие им уравнения аппроксимации процесса окисления при $t = 1150$ °С в течение 30 ч различных жаропрочных никелевых сплавов на основе моноалюминиды никеля, полученных по технологиям центробежной СВС-металлургии (СВС-М), вакуумного индукционного переплава (ВИП), элементного синтеза (ЭС) и горячего изостатического прессования (ГИП). В зависимости от состава сплава и способа его получения характер кривых соответствует параболическому, ло-

гарифмическому или смешанному законам окисления.

Для сплавов АЖК и ЭП741НП на начальной стадии (3–4 ч) отмечается параболическая зависимость, а после нарушения целостности образца характер окисления подчиняется линейному закону и контролируется скоростью химической реакции.

2. Легирующие элементы внедрения способствуют росту окислительной стойкости β -сплавов за счет образования дополнительных фаз. В образце (СВС-М), легированном танталом, в межзеренном пространстве образуется фаза Ta_2O_5 , которая снижает скорость и глубину окисления.

Образец (СВС-М), легированный цирконием, показал наилучший результат: степень окисления за 30 ч составила 21 г/м². Цирконийсодержащий верхний слой $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Zr}_5\text{Al}_3\text{O}_{0,5}$ блокирует внешнюю диффузию кислорода и азота, тем самым повышая жаростойкость.

Легирование гафнием приводит к образованию на границах зерен субмикронных и наноразмерных включений HfO_2 , которые подавляют зернограничную диффузию кислорода, а под слоем Al_2O_3 формируется тонкий защитный слой из Cr_2O_3 .

В сплавах с молибденом образуются летучие оксиды MoO_3 , Mo_3O_4 , CoMoO_4 , которые разрушают целостность защитного слоя. С ростом концентрации молибдена увеличивается глубина проникновения кислорода и азота.

3. Сравнительный анализ кинетики и механизма окисления образцов из базового β -сплава с добавками хрома, кобальта и гафния показал существенное влияние на жаростойкость способа получения образцов. При снижении доли примесного азота и образования подслоя Cr_2O_3 меняется и механизм окисления.

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

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

Литература/References

1. Логунов А.В. Жаропрочные никелевые сплавы для лопаток и дисков газовых турбин. М.: ИД «Газотурбинные технологии», 2017.

- Logunov A.V. Heat-resistant nickel alloys for blades and disks of gas turbines. Moscow: «Gazoturbinnyye tekhnologii», 2017 (In Russ.).
2. Hu L., Zhang G., Hu W., Gottstein G., Bogner S., Bührig-Polaczek A. Tensile creep of directionally solidified NiAl–9Mo in situ composites. *Acta Mater.* 2013. Vol. 61. P. 7155–7165. DOI: 10.1016/j.actamat.2013.08.017.
 3. Seemüller C., Heilmaier M., Haenschke T., Bei H., Dlouhy A., George E.P. Influence of fiber alignment on creep in directionally solidified NiAl–10Mo in-situ composites. *Intermetallics.* 2013. Vol. 35. P. 110–115. DOI: 10.1016/j.intermet.2012.12.007.
 4. Bei H., George E.P. Microstructures and mechanical properties of a directionally solidified NiAl–Mo eutectic alloy. *Acta Mater.* 2005. Vol. 53. P. 69–77. DOI: 10.1016/j.actamat.2004.09.003
 5. Shang Z., Shen J., Wang L., Du Y., Xiong Y., Fu H. Investigations on the microstructure and room temperature fracture toughness of directionally solidified NiAl–Cr(Mo) eutectic alloy. *Intermetallics.* 2015. Vol. 57. P. 25–33. DOI: 10.1016/j.intermet.2014.09.012.
 6. Walter J.L., Cline H.E. The effect of solidification rate on structure and high-temperature strength of the eutectic NiAl–Cr. *Metal. Mater. Trans. B.* 1970. Vol. 1. P. 1221–1229. DOI: 10.1007/bf02900234.
 7. Cui C.Y., Chen Y.X., Guo J.T., Li D.X., Ye H.Q. Preliminary investigation of directionally solidified NiAl–28Cr–5.5Mo–0.5Hf composite. *Mater. Lett.* 2000. Vol. 43. P. 303–308. DOI: 10.1016/S0167-577X(99)00278-5.
 8. Войтович Р.Ф., Головки Э.И. Высокотемпературное окисление металлов и сплавов. Киев: Наукова думка, 1980.
Voitovich R.F., Golovko E.I. High temperature oxidation of metals and alloys. Kiev: Naukova dumka, 1980.
 9. Klumpes R., Maree C.H.M., Schramm E., de Wit J.H.W. The influence of chromium on the oxidation of β -NiAl at 1000 °C. *Mater. Corros.* 1996. Vol. 47. P. 619–624.
 10. Johnson D.R., Chen X.F., Oliver B.F. Processing and mechanical properties of in-situ composites from the NiAlCr and the NiAl(Cr,Mo) eutectic systems. *Intermetallics.* 1995. Vol. 3. P. 99–113. DOI: 10.1016/0966-9795(95)92674-0.
 11. Yang J.C., Schumann E., Levin I., Rühle M. Transient oxidation of NiAl. *Acta Mater.* 1998. Vol. 46. P. 2195–2201.
 12. Grabke H. Oxidation of NiAl and FeAl. *Intermetallics.* 1999. Vol. 7. No. 10. P. 1153–1158. DOI: 10.1016/S0966-9795(99)00037-0.
 13. Gao W., Li Z., Wu Z., Li S., He Y. Oxidation behavior of Ni₃Al and FeAl intermetallics under low oxygen partial pressures. *Intermetallics.* 2002. Vol. 10. No. 3. P. 263–270. DOI:10.1016/S0966-9795(01)00132-7.
 14. Bo L., Fei L., Cong L., Yimin G., Congmin F., Xiaohu H. Effect of Cr element on the microstructure and oxidation resistance of novel NiAl-based high temperature lubricating composites. *Corrosion Sci.* 2021. Vol. 188. Art. 109554. DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109554.
 15. Geramifard G., Gombola C., Franke P., Seifert H.J. Oxidation behaviour of NiAl intermetallics with embedded Cr and Mo. *Corrosion Sci.* 2020. Vol. 177. Art. 108956. DOI: 10.1016/j.corsci.2020.108956.
 16. Hea Y., Luo L., Sushko M., Liu C., Baer D., Schreiber D., Rosso K., Wang Ch. Vacancy ordering during selective oxidation of β -NiAl. *Materialia.* 2020. Vol. 12. Art. 100783. DOI: 10.1016/j.mtla.2020.100783.
 17. Санин В.В., Филонов М.Р., Юхвид В.И., Аникин Ю.А., Михайлов А.М. Исследование влияния температуры переплава на структурную наследственность сплавов, полученных методом центробежной СВС-металлургии. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2016. No. 1. С. 63–71. DOI: 10.17073/0021-3438-2016-1-63-71.
Sanin V.V., Filonov M.R., Yukhvid V.I., Anikin Y.A., Mikhailov A.M. Investigation into the influence of the remelting temperature on the structural heredity of alloys fabricated by centrifugal SHS metallurgy. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2016. Vol. 57. No. 2. P. 124–130. DOI: 10.3103/S1067821216020097.
 18. Zaitsev A.A., Sentyurina Zh.A., Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Sanin V.N., Loginov P.A., Petrzhik M.I. Structure and properties of NiAl–Cr(Co,Hf) alloys prepared by centrifugal SHS casting. Part 1 — Room temperature investigations. *Mater. Sci. Eng. A.* 2017. Vol. 690 P. 463–472. DOI: 10.1016/j.msea.2016.09.075.
 19. Zaitsev A.A., Sentyurina Zh.A., Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Sanin V.N., Sidorenko D.A. Structure and properties of NiAl–Cr(Co,Hf) alloys prepared by centrifugal SHS casting followed by vacuum induction remelting. Part 2 — Evolution of the structure and mechanical behavior at high temperature. *Mater. Sci. Eng. A.* 2017. Vol. 690. P. 473–481. DOI: 10.1016/j.msea.2017.02.089.
 20. Kaplanskii Yu.Yu., Zaitsev A.A., Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Loginov P.A., Sentyurina Zh.A., Logacheva A.I. The structure and properties of pre-alloyed NiAl–Cr(Co,Hf) spherical powders produced by plasma rotating electrode processing for additive manufacturing. *J. Mater. Res. Technol.* 2018. Vol. 7. No. 4. P. 461–468. DOI: 10.1016/j.jmrt.2018.01.003.
 21. Kaplanskii Yu.Yu., Zaitsev A.A., Levashov E.A., Loginov P.A., Sentyurina Zh.A. NiAl based alloy produced by HIP and SLM of pre-alloyed spherical powders. Evolution of the structure and mechanical behavior at high

- temperatures. *Mater. Sci. Eng. A*. 2018. Vol. 717. P. 48—59. DOI: 10.1016/j.msea.2018.01.057.
22. Kurbatkina V.V. Nickel aluminides. In: *Concise Encycl. Self-Propagating High-Temperature Synth.* Elsevier, 2017. P. 212—213. DOI: 10.1016/B978-0-12-804173-4.00099-5.
23. Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Levashov E.A., Kaplanskii Y.Y., Samokhin A.V. Fabrication of narrow-fraction micropowders of nial-based refractory alloy compoNiAl—M5-3. *Int. J. SHS*. 2018. Vol. 27. P. 236—244. DOI: 10.3103/S1061386218040027.
24. Tsvetkov Yu.V., Samokhin A.V., Alekseev N.V., Fadeev A.A., Sinaiskii M.A., Levashov E.A., Kaplanskii Yu.Yu. Plasma spheroidization of micropowders of a heat-resistant alloy based on nickel monoaluminide. *Doklady Chemistry*. 2018. Vol. 483. Pt. 2. P. 312—317. DOI: 10.1134/S0012500818120030.
25. Kaplansky Yu.Yu., Levashov E.A., Korotitskiy A.V., Loginov P.A., Sentyurina Zh.A., Mazalov A.B. Influence of aging and HIP treatment on the structure and properties of NiAl-based turbine blades manufactured by laser powder bed fusion. *Additive Manufacturing*. 2020. Vol. 31. Art. 100999. DOI: 10.1016/j.addma.2019.100999.
26. Sanin V.V., Kaplansky Y.Y., Aheiev M.I., Levashov E.A., Petrzhiik M.I., Bychkova M.Y., Samokhin A.V., Fadeev A.A., Sanin V.N. Structure and properties of heat-resistant alloys NiAl—Cr—Co—X (X = La, Mo, Zr, Ta, Re) and fabrication of powders for additive manufacturing. *Materials*. 2021. Vol. 14. No. 12. Art. 3144. DOI: 10.3390/ma14123144.
27. Kaplanskii Y.Y., Levashov E.A., Bashkirov E.A., Korotitskiy A.V. Effect of molybdenum on structural evolution and thermomechanical behavior of a heat-resistant nickel aluminide-based alloy. *J. Alloys Compd.* 2022, Vol. 892. Art. 162247. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.162247.
28. Baskov F.A., Sentyurina Zh.A., Kaplanskii Yu.Yu., Logachev I.A., Semerich A.S., Levashov E.A. The influence of post heat treatments on the evolution of microstructure and mechanical properties of EP741NP nickel alloy produced by laser powder bed fusion. *Mater. Sci. Eng. A*. 2021. Vol. 817. Art. 141340. DOI: 10.1016/j.msea.2021.141340.
29. Zhang W.L., Li S.M., Fu L.B., Li W., Sun J., Wang T.G., Jiang S.M., Gong J., Sun C. Preparation and cyclic oxidation resistance of Hf-doped NiAl coating. *Corrosion Sci.* 2022. Vol. 195. Art. 110014. DOI: 10.1016/j.corsci.2021.110014.

УДК 666.79

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-3-24-36

Исследование возможности получения длинномерных образцов МАХ-кермета Ti_3AlC_2-Al методом СВС с самопроизвольной инфильтрацией расплавом алюминия

© 2022 г. А.П. Амосов, Е.И. Латухин, Э.Р. Умеров, Д.М. Давыдов

Самарский государственный технический университет (СамГТУ)

Статья поступила в редакцию 28.02.2022 г., доработана 18.07.2022 г., подписана в печать 21.07.2022 г.

Аннотация: Рассмотрены особенности совмещения процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) пористого каркаса МАХ-фазы Ti_3AlC_2 с инфильтрацией расплавом алюминия в самопроизвольном режиме с целью получения образцов керамики-металлического композита (МАХ-кермета) Ti_3AlC_2-Al увеличенных размеров в воздушной атмосфере. Разработана новая схема изготовления длинномерных образцов СВС-керметов из шихты насыпной плотности с самопроизвольной инфильтрацией расплавом в спутном направлении с движением волны горения, при которой можно регулировать временную паузу между моментом окончания синтеза Ti_3AlC_2 и началом процесса самопроизвольного заполнения пор расплавом алюминия. По данной технологии был синтезирован СВС-каркас Ti_3AlC_2 общей длиной 250 мм и диаметром 22–24 мм, в котором глубина инфильтрации чистым алюминием составила около 110 мм, а пропитка сплавом Al–12%Si – 130 мм. Приведены сравнительные данные по плотности, микроструктуре и фазовому составу на разных участках по длине образцов полученных СВС-керметов. Установлено, что инфильтрация чистым алюминием разрушает МАХ-фазу Ti_3AlC_2 , превращая ее в смесь фаз $TiC + TiAl_3$ в СВС-кермете, а добавка 12 % Si к Al-расплаву способствует некоторому сохранению Ti_3AlC_2 в кермете. Вместо образцов МАХ-керметов с целевым составом Ti_3AlC_2-Al и $Ti_3AlC_2-(Al-12\%Si)$ получены длинномерные образцы СВС-керметов с другим реальным фазовым составом: $TiC-TiAl_3-Al$ и $TiC-Ti_3AlC_2-TiAl_3-(Al-12\%Si)$ соответственно, в которых МАХ-фаза Ti_3AlC_2 или практически отсутствует, или имеется в небольших количествах. Средние значения твердости СВС-керметов $TiC-TiAl_3-Al$ и $TiC-Ti_3AlC_2-TiAl_3-(Al-12\%Si)$ составили $HB = 640$ и 740 МПа, плотность $\rho = 2,88 \pm 0,16$ и $3,03 \pm 0,13$ г/см³, а остаточная пористость $P = 17,0 \pm 24,6$ и $17,6 \pm 20,3$ % соответственно.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), МАХ-фаза, Ti_3AlC_2 , самопроизвольная инфильтрация, МАХ-кермет, Ti_3AlC_2-Al , микроструктура, фазовый состав, физико-механические свойства.

Амосов А.П. – докт. физ.-мат. наук, проф., зав. кафедрой металловедения, порошковой металлургии, наноматериалов (МПМН), СамГТУ (443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244). E-mail: egundor@yandex.ru.

Латухин Е.И. – канд. техн. наук, доцент кафедры МПМН, СамГТУ. E-mail: evgelat@yandex.ru.

Умеров Э.Р. – аспирант кафедры МПМН, СамГТУ. E-mail: umeroff2017@yandex.ru.

Давыдов Д.М. – аспирант кафедры МПМН, СамГТУ. E-mail: davidovd77@mail.ru.

Для цитирования: Амосов А.П., Латухин Е.И., Умеров Э.Р., Давыдов Д.М. Исследование возможности получения длинномерных образцов МАХ-кермета Ti_3AlC_2-Al методом СВС с самопроизвольной инфильтрацией расплавом алюминия. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2022. Т. 16. № 3. С. 24–36. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-3-24-36.

Investigation of possibility of fabrication of long-length samples of Ti_3AlC_2-Al MAX-cermet by the SHS method with spontaneous infiltration by aluminum melt

A.P. Amosov, E.I. Latukhin, E.R. Umerov, D.M. Davydov

Samara State Technical University (SSTU), Samara, Russia

Received 28.02.2022, revised 18.07.2022, accepted for publication 21.07.2022

Abstract: The article discusses the features of combining the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of the Ti_3AlC_2 MAX phase porous skeleton with infiltration by aluminum melt in a spontaneous mode in order to obtain enlarged samples of Ti_3AlC_2-Al ceramic-metal composite (MAX cermet) in an air atmosphere. A new scheme was developed for obtaining long-length

SHS cermet samples from a bulk density charge with spontaneous infiltration by melt in the same direction with the combustion wave movement, which makes it possible to regulate the time gap between the end of the Ti_3AlC_2 synthesis and the beginning of the spontaneous pore filling with aluminum melt. This technology was used to obtain a Ti_3AlC_2 SHS skeleton with a total length of 250 mm and a diameter of 22–24 mm where the depth of infiltration with pure aluminum was about 110 mm, and impregnation with the Al–12%Si alloy was 130 mm. The paper provides comparative data on density, microstructure, and phase composition at different areas along the length of MAX cermet samples obtained. It was found that infiltration with pure aluminum destroys the Ti_3AlC_2 MAX phase to transform it into a mixture of TiC + $TiAl_3$ phases in the SHS cermet, and 12 % Si added to the Al melt promote Ti_3AlC_2 preservation in the cermet to a some extent. Instead of MAX cermet samples with the target composition of Ti_3AlC_2 –Al and Ti_3AlC_2 –(Al–12%Si), long-length samples of SHS cermets with a different actual phase composition were obtained: TiC– $TiAl_3$ –Al and TiC– Ti_3AlC_2 – $TiAl_3$ –(Al–12%Si), respectively, where the Ti_3AlC_2 MAX phase either practically absent or present in small quantities. The average hardness values of TiC– $TiAl_3$ –Al and TiC– Ti_3AlC_2 – $TiAl_3$ –(Al–12%Si) SHS cermets were $HB = 640$ and 740 MPa, density $\rho = 2.88 \pm 3.16$ g/cm³ and 3.03 ± 3.13 g/cm³, and residual porosity $P = 17.0 \pm 24.6$ % and 17.6 ± 20.3 %, respectively.

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis (SHS), MAX phase, Ti_3AlC_2 , spontaneous infiltration, MAX cermet, Ti_3AlC_2 –Al, microstructure, phase composition, physical and mechanical properties.

Amosov A.P. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Head of the Department of physical metallurgy, powder metallurgy, nanomaterials (MPMN), Samara State Technical University (SSTU) (443100, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya str., 244). E-mail: egundor@yandex.ru.

Latukhin E.I. – Cand. Sci. (Eng.), Associate prof., Department of MPMN, SSTU. E-mail: evgelat@yandex.ru.

Umerov E.R. – Postgraduate, Department of MPMN, SSTU. E-mail: umeroff2017@yandex.ru.

Davydov D.M. – Postgraduate, Department of MPMN, SSTU. E-mail: davidovd77@mail.ru.

For citation: Amosov A.P., Latukhin E.I., Umerov E.R., Davydov D.M. Investigation of possibility of fabrication of long-length samples of Ti_3AlC_2 –Al MAX-cermet by the SHS method with spontaneous infiltration by aluminum melt. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2022. Vol. 16. No. 3. P. 24–36 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-3-24-36.

Введение

MAX-фазы, в том числе карбоалюминид титана (Ti_3AlC_2), привлекают большое внимание исследователей в последние 25 лет, с тех пор как была показана уникальность их свойств, сочетающих достоинства керамических и металлических материалов [1, 2]. К настоящему времени синтезировано и исследовано более 150 различных MAX-фаз. Однако, несмотря на их большое число и привлекательность свойств, обусловленных уникальной слоистой кристаллической структурой: малый вес, превосходная стойкость к окислению до 1400 °C в агрессивной среде, высокая устойчивость к механическим повреждениям, тепловому удару и радиации, самозаживление трещин, хорошая обрабатываемость как резанием, так электрической эрозией, MAX-фазы до сих пор не нашли промышленного применения [2]. Одним из заметных исключений является карбоалюминид хрома (Cr_2AlC), который используется в скользящих токосъемниках высокоскоростных поездов в Китае вместо углеродных токосъемников.

Главным сдерживающим фактором трансфера MAX-фаз на рынок является отсутствие подходящих методов производства MAX-фаз высокой чистоты в больших количествах с приемлемой стоимостью [2]. В этом отношении одним из наи-

более перспективных может быть метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), который характеризуется простотой, коротким временем синтеза, малыми затратами энергии, гибкостью и возможностью увеличения масштаба производства, а также приемлемой стоимостью продуктов синтеза [2–4]. Основным недостатком этой технологии заключается в высоком содержании в синтезированных MAX-фазах побочных фаз и примесей (карбидов, интерметаллидов, остатков непрореагировавших реагентов). С учетом этого несомненный интерес представляет дальнейшее развитие и усовершенствование метода СВС как технологического фундамента для создания экономически оправданных производств, т.е. коммерциализации MAX-фаз и новых керамических и композиционных материалов и изделий на их основе.

В настоящей работе рассматривается применение метода СВС для синтеза пористого каркаса MAX-фазы Ti_3AlC_2 с последующей самопроизвольной инфильтрацией расплавом алюминия с целью получения керамико-металлического композита (MAX-кермета) Ti_3AlC_2 –Al увеличенных размеров в воздушной атмосфере. (Композиты MAX-фазы с металлами в англоязычной литера-

туре обозначаются как «MAXMETs» или «MAX-MMCs» [5–7], но в русскоязычных источниках мы предлагаем использовать название «MAX-кермет», учитывая, что MAX-фазы относят к новой керамике [8, 9].) Соединение Ti_3AlC_2 является одной из наиболее популярных MAX-фаз и отличается малым весом, хорошими трещиностойкостью, пластичностью и окислительной стойкостью при высоких температурах, в связи с чем ее использование весьма привлекательно в композиционных материалах с металлами, т.е. в MAX-керметах, в аэрокосмической технике [6, 9, 10]. Керметы на основе карбоалюминидов титана Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 с металлической Al-связкой обладают высокими значениями предела текучести, ударной прочности и диссипации механической энергии [11, 12]. Они рассматриваются для применения в качестве защиты космических аппаратов от высокоскоростных ударов микрометеоритов и орбитального мусора, как намного более эффективные, чем алюминий и другие металлы.

Для изготовления каркасных MAX-керметов можно использовать как твердофазные методы порошковой металлургии, так и жидкофазные методы инфильтрации [13]. Например, керметы Ti_3AlC_2 —Al были изготовлены из порошков чистого Al и 40 об.% Ti_3AlC_2 методом горячего изостатического прессования [12]. Установлено, что нанокристаллические агломераты Ti_3AlC_2 , равномерно распределенные в Al-матрице, образуют твердый непрерывный каркас. Оценка механических свойств керметов в диапазоне температур 20–500 °C путем проведения испытаний на сжатие при постоянной скорости деформации показала, что предел текучести кермета примерно в 2 раза больше, чем у алюминиевой матрицы в исследуемом диапазоне температур. Методом горячего прессования порошков Ti_3AlC_2 и чистого Al был изготовлен новый кермет Ti_3AlC_2 — Al_3Ti —Al [14]. Сильная межфазная связь возникла из-за образования фазы Al_3Ti между Ti_3AlC_2 и Al. Были измерены прочность на изгиб, прочность при сжатии, предел текучести при сжатии и твердость по Виккерсу кермета, армированного 30 об.% Ti_3AlC_2 , которые составили 398 МПа, 404 МПа, 359 МПа и 1,91 ГПа соответственно.

Методы инфильтрации (пропитки) пористого керамического каркаса металлическим расплавом являются одними из наиболее распространенных технологий в производстве изделий из керметов и позволяют получать изделия сложной формы с ма-

лой остаточной пористостью и низкой стоимостью по сравнению с методами порошковой металлургии из-за возможности использования сравнительно недорогого оборудования литейного производства [13].

Наиболее простыми и потому привлекательными являются способы с использованием самопроизвольной инфильтрации без приложения внешнего давления. Но самопроизвольная пропитка керамического каркаса возможна только тогда, когда расплав металла смачивает керамику, т.е. когда краевой угол смачивания $\theta < 90^\circ$. Чем меньше величина θ , тем легче проходит инфильтрация.

Угол смачивания зависит от природы керамической и металлической фаз, температуры и длительности их контакта, а также газовой среды. MAX-фазы Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC подобно карбиду титана (TiC) не смачиваются жидким чистым алюминием ($\theta > 90^\circ$) при температурах менее 900 °C из-за наличия оксидной пленки и загрязнений на поверхности MAX-фаз. Но при более высоких температурах и с течением времени краевой угол смачивания уменьшается до значений $\theta < 90^\circ$, т.е. начинается смачивание. Это объясняется тем, что смачивание определяется химическими реакциями на поверхности раздела фаз и их влиянием на разрушение оксидной пленки на поверхности.

Как отмечается в работе [15], на сегодняшний день имеется немного информации о применении метода инфильтрации для получения каркасных MAX-керметов с металлической алюминиевой фазой. В этой же работе показано, что MAX-кермет системы карбоалюминид титана — алюминий, а именно Ti_3AlC_2 —2024Al с каркасной структурой, может быть успешно изготовлен из пористых заготовок Ti_3AlC_2 путем инфильтрации без давления расплавом алюминиевого сплава 2024Al при $t = 930^\circ C$ [15]. Заготовки Ti_3AlC_2 с пористостью 48, 41 и 35 % были предварительно получены спеканием в вакууме при $t = 1450^\circ C$ из порошков Ti, Al и TiC. При инфильтрации длительностью 180 мин в результате реакции между атомами Ti, деинтеркалированными из пористого Ti_3AlC_2 , и атомами Al из жидкого 2024Al в порах образовался интерметаллид Al_3Ti в количестве от 15 до 28 об.% при пористости каркаса Ti_3AlC_2 от 35 до 48 % соответственно. При комнатной температуре кермет, образованный из каркаса Ti_3AlC_2 с пористостью 41 % и имеющий состав, об.%: 52 Ti_3AlC_2 —19 Al_3Ti —29Al, и относительную плотность 95,41 %, показал наилучший комплекс механических свойств:

прочность на изгиб — 510 МПа, прочность на сжатие — 729 МПа и деформация при сжатии — 5,49 %.

Авторами [10] пористые каркасы МАХ-фазы Ti_3AlC_2 были получены методом СВС с нагревом в микроволновой печи, а затем после остывания они были перенесены в металлическую пресс-форму, подогреты до 750 °С и пропитаны в течение 1–2 мин расплавом алюминиевого литейного сплава Al–13%Si с температурой 720–740 °С по технологии литья под давлением 90 МПа. Количественный рентгенофазовый анализ показал, что в результате СВС получается керамический каркас из двух основных фаз Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 , а также незначительного количества TiC, мас. %: Ti_2AlC — 66,54, Ti_3AlC_2 — 30,32, TiC — 3,14. После инфильтрации под давлением расплавом Al–13%Si образуется МАХ-кермет с объемным соотношением керамической и металлической фаз примерно на уровне 50 : 50 и относительной плотностью не менее 95 %. Из-за малой длительности и низкой температуры процесса инфильтрации побочная интерметаллическая фаза Al_3Ti не формируется. Твердость кермета увеличилась в 4 раза относительно мягкой матрицы (Al–13%Si): 588 HV против 160 HV, а скорость износа составила менее половины от скорости износа сплава Al–13%Si.

В приведенных примерах с использованием инфильтрации получение МАХ-керметов системы Ti_3AlC_2 –Al осуществлялось по 2-стадийным технологиям с применением длительного внешнего нагрева при высоких температурах, т.е. на сложном оборудовании и при большом энергопотреблении. Одностадийный энергосберегающий процесс силового СВС-компактирования позволяет использовать тепловой эффект СВС как для синтеза каркаса МАХ-фазы Ti_3AlC_2 , так и для одновременного расплавления алюминия и его быстрой вынужденной инфильтрации под действием давления прессования в синтезированный каркас при получении компактного МАХ-кермета Ti_2AlC –Al [16].

Однако упрощение такого подхода за счет отказа от использования сложного прессового оборудования и применение процесса СВС как для синтеза каркаса МАХ-фазы, так и для одновременного расплавления металла и его самопроизвольной инфильтрации в каркас без приложения избыточного давления приводит к получению неоднородного состава МАХ-кермета с частично заполненными порами каркаса [17]. Такой результат объясняется тем, что за счет тепла реакции СВС

может быть расплавлено лишь небольшое количество металла, недостаточное для полного заполнения пор каркаса МАХ-фазы самопроизвольной инфильтрацией, а затраты тепла СВС на нагрев и расплавление алюминия приводят к быстрому охлаждению СВС-каркаса, затрудняя его смачивание расплавом металла и протекание самопроизвольной инфильтрации.

В связи с этим авторами настоящей статьи был предложен новый простой способ получения керметов на основе применения процесса СВС пористого керамического каркаса с последующей самопроизвольной инфильтрацией расплавом металла, приготовленным предварительно за счет нагрева от внешнего источника. Это позволяет использовать его в необходимом количестве для полной пропитки керамического каркаса достаточно больших размеров без приложения избыточного давления, что было успешно показано на примере получения кермета TiC–Al [13, 17]. Эта технология была применена для получения МАХ-керметов Ti_2AlC –Al и Ti_3AlC_2 –Al в виде небольших образцов путем сжигания на воздухе прессованных под давлением 25 МПа брикетов (диаметром 23 мм и высотой 10 мм) соответствующих смесей порошков титана, алюминия и графита с выдержкой в среднем 8 с после окончания горения и последующим погружением синтезированного горячего каркаса МАХ-фазы в расплав алюминия или его заливкой Al-расплавом для самопроизвольной инфильтрации СВС-каркаса [18, 19].

Несомненный интерес представляет исследование возможности изготовления новым способом образцов МАХ-керметов увеличенных размеров по сравнению с полученными ранее, в том числе длинномерных образцов, длина которых в несколько раз больше диаметра их поперечного сечения. Длинномерные образцы кермета TiC–Al в виде цилиндрических стержней длиной до 130 мм были получены из составной шихтовой заготовки из 13 отдельно спрессованных шихтовых брикетов (высотой 10 мм и диаметром 23 мм), которые были плотно прижаты друг к другу, соприкасаясь торцами, так как технологически сложно изготовить цельную спрессованную шихтовую заготовку большой длины с равномерным распределением плотности шихты [13].

Целью настоящей работы было исследование возможности применения новой, более простой схемы применения процесса СВС с самопроизвольной инфильтрацией расплавом алюминия для

получения длинномерных образцов МАХ-кермета Ti_3AlC_2-Al из шихты насыпной плотности в воздушной атмосфере с учетом особенностей образования МАХ-фазы Ti_3AlC_2 .

Материалы и методы исследования

Ранее проведенные исследования показали, что структура и фракционный состав исходных порошковых реагентов существенно влияют на содержание Ti_3AlC_2 в СВС-каркасе, а также на его структуру после синтеза в воздушной атмосфере [20]. Поэтому в настоящей работе в качестве основных порошковых реагентов были выбраны марки титана ТПП-7 ($d \sim 300$ мкм, чистота 97,9 %), алюминия ПА-4 (~50 мкм, 99 %) и графита С-2 (~15 мкм, 98,5 %), позволяющие синтезировать СВС-каркас на воздухе с наибольшим содержанием Ti_3AlC_2 без существенных макроструктурных дефектов, трещин, крупных пор и т.п. Расплав алюминия с температурой 900 °С для инфильтрации СВС-каркаса готовили из алюминия марки А85 (чистота не менее 99,7 %) в электропечи («Graficarbo», Италия). Сплав $Al-12\%Si$ получали растворением кремния в расплаве алюминия.

Предварительно просушенные исходные порошки смешивали в шаровой мельнице в течение

20 мин. Шихтовую смесь порошков $3Ti + Al + 2C$ засыпали в однослойный бумажный цилиндрический стакан диаметром 22 мм и длиной 250 мм без дополнительного ее уплотнения. Реакцию СВС проводили сжиганием шихты в насыпном виде внутри бумажного стакана, размещенного горизонтально на песчаном основании. Горение шихты инициировали с помощью нихромовой электрической спирали накаливания посредством запальной смеси порошков титана марки ТПП-7 и сажи П701 в массовом соотношении 4 : 1.

Запальная смесь подводила тепловой импульс к шихте на удалении в 40 мм от места контакта шихтовой заготовки с ванной Al -расплава. Инициирование запальной смеси и заливку расплава в приготовленное углубление в песке осуществляли одновременно, при этом запуск СВС-реакции от контакта шихты с горячим расплавом не происходил. С учетом экспериментально определенной скорости движения волны горения (~6 мм/с) такое расстояние (40 мм) позволяло обеспечить паузу в 5–6 с, достаточную для завершения вторичного структурообразования в прогоревшем СВС-каркасе и синтеза Ti_3AlC_2 .

Скорость горения определяли методом видеосъемки (с частотой 60 кадр/с) процесса горения шихтовой заготовки длиной 200 мм — по анализу

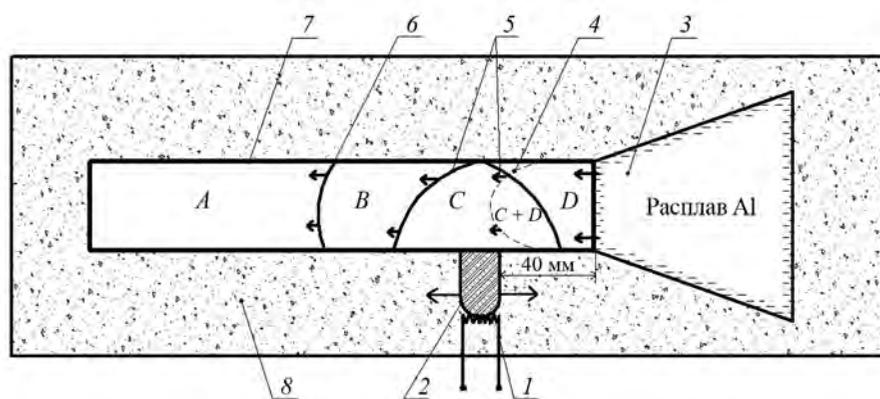


Рис. 1. Схема получения СВС-кермета Ti_3AlC_2-Al (вид сверху)

1 – спираль накаливания, 2 – запал, 3 – Al -расплав с $t = 900$ °С, 4 – фронт инфильтрации расплавом, 5 – условный фронт вторичного структурообразования Ti_3AlC_2 , 6 – фронт горения, 7 – шихта СВС, 8 – песок
 A – область исходных реагентов $3Ti-1Al-2C$; B – область первичного структурообразования $TiC_x + TiAl_x$;
 C – область вторичного структурообразования Ti_3AlC_2 ; D – область инфильтрации Al ;
 (C + D) – область Ti_3AlC_2 , содержащая инфильтрованный алюминий в порах

Fig. 1. Ti_3AlC_2-Al SHS cermet production diagram (top view)

1 – filament, 2 – igniter, 3 – Al melt at $t = 900$ °С, 4 – melt infiltration front, 5 – conditional front of Ti_3AlC_2 secondary structure formation, 6 – burning front, 7 – SHS charge, 8 – sand
 A – area of $3Ti-1Al-2C$ initial reagents; B – area of $TiC_x + TiAl_x$ primary structure formation; C – area of Ti_3AlC_2 secondary structure formation; D – area of Al infiltration; (C + D) – Ti_3AlC_2 area containing infiltrated aluminum in pores

видеоизображения путем определения отношения длины прогоревшего СВС-каркаса ко времени его прогорания. Общая схема эксперимента показана на рис. 1. Из его данных видно, что место инициирования СВС можно смещать вдоль шихтовой заготовки, регулируя паузу между прохождением волны горения и фронтом инфильтрации. Возможность регулирования паузы необходима для обеспечения определенной временной задержки для шихтовых смесей различного состава и плотности прессования, которые могут иметь значительно отличающиеся скорости горения.

Полученный СВС-кермет был разделен на равные цилиндры длиной 20 мм для исследования микроструктуры и фазового состава на определенном расстоянии от начала образца, контактировавшего с расплавом металла. Исследование микроструктуры образцов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM-6390A (JEOL Ltd., Япония). Фазовый состав определяли рентгенофазовым методом с помощью дифрактометра ARL X'tra-138 («Thermo Scientific», Швейцария) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения при непрерывном сканировании в интервале углов $2\theta = 5^\circ\text{--}80^\circ$ со скоростью 2 град/мин. Плотность образцов оценивали путем гидростатического взвешивания в воде. Твердость (HV) измеряли по Бригеллю методом индентирования стального шарика ($d = 5$ мм) с нагрузкой 2,5 кН, так как сравнительно крупный шарик позволяет усреднить структурные неоднородности (мелкие поры).

Результаты и их обсуждение

Предварительные эксперименты по применению СВС для получения МАХ-керметов путем инициирования горения в месте контакта шихты с расплавом показали невозможность сохранения МАХ-фазы в конечном композите. Попадание более холодного расплава металла в горячий СВС-каркас приводило к его быстрому захлаживанию и торможению высокотемпературных реакций образования МАХ-фаз карбоалюминиды титана, протекающих в зоне догорания в течение как минимум 4—6 с после прохождения волны горения [21]. Поэтому путем регулирования временной паузы между прохождением фронта горения и фронта инфильтрации можно обеспечить условия для формирования МАХ-фазы в зоне догорания. С другой стороны, слишком длительная пауза может привести к значительному охлаждению карка-

са, что в конечном счете сделает невозможным его смачивание и самопроизвольную инфильтрацию расплавом алюминия либо существенно ограничит глубину инфильтрации.

При инициировании СВС на расстоянии 40 мм от ванны расплава возникают одновременно 2 фронта горения,двигающихся в противоположные стороны шихтовой заготовки. Первый фронт горения,двигающийся в сторону ванны расплава, пройдя путь в 40 мм, достигал начала шихтовой заготовки в месте контакта с расплавом, и уже раскаленный СВС-каркас расплавлял оксидную пленку на поверхности ванны расплава. Для преодоления данного расстояния (40 мм) при скорости движения волны горения 6 мм/с требовалось около 6—7 с. С этого момента начиналась инфильтрация расплава алюминия в СВС-каркас, в котором продолжал двигаться второй фронт горения в противоположном от ванны расплава направлении. Таким образом обеспечивалась временная пауза (6—8 с) между вторым (основным) фронтом горения и фронтом инфильтрации.

Внешний вид полученного СВС-кермета на основе Ti_3AlC_2 представлен на рис. 2. Видно, что слева в верхней части образца осталась часть сгоревшего запала, который на удалении ~40 мм от начала образца инициировал реакцию СВС, запустив 2 волны горения в разные стороны. Зона I длиной около 40 мм на образце сформирована первой из них и выполняла технологическую функцию в данной схеме. Учитывая, что пауза между окончанием горения в данной зоне I и началом инфильтрации составляла менее 6 с, то функция данного участка СВС-каркаса свелась к обеспечению паузы между второй волной горения (двигающейся в правую сторону образца) и фронтом инфильтрации. Первый участок образца длиной 100 мм имеет больший диаметр (24 мм), серебристый цвет и незначительно деформированную поверхность, указывающую на нахождение алюминия в порах каркаса. Увеличение диаметра пропитанной части каркаса может быть связано с эффектом Ребиндера, а также особенностями высокотемпературного химического взаимодействия Al-расплава/силумина с СВС-системой 3Ti—Al—2C . Правый участок размером 60—70 мм отличается белым налетом и меньшим диаметром (~20 мм).

Для изучения полноты и глубины инфильтрации расплава алюминия в СВС-каркас полученные образцы МАХ-керметов были разрезаны на 10 приблизительно равных цилиндрических дис-

ков со средней толщиной $h \sim 14$ мм для образца целевого состава Ti_3AlC_2-Al с начальной длиной 160 мм и $h \sim 15$ мм для образца $Ti_3AlC_2-(Al-12Si)$ с $l = 170$ мм. Потеря 20 мм общей длины связана с расходом материала при отрезании образцов-дисков отрезным кругом, толщина которого составляла около 2 мм. Таким образом были последовательно получены 9 поперечных сечений по длине образцов МАХ-керметов, по внешнему виду которых можно визуальнo оценить качество пропитки.

Из рис. 3, *a* следует, то первые 4 сечения практически не имеют пор и пустот, при этом обладают однородным металлическим блеском, указывающим на хорошее смачивание керамики металлом на данном участке длиной до ~ 60 мм. На сечениях 5–8 можно отметить нарастающее количество темных пор: от нескольких единичных пор на се-

чении 5 до преобладания темного цвета пор над серебристым на сечении 8. Изображения сечений 8 и 9 характерны для непропитанного СВС-каркаса Ti_3AlC_2 , поэтому условно за глубину пропитки можно принять расстояние, на котором получено сечение 7 с явными признаками пропитки, т.е. около 110 ± 10 мм.

Из рис. 3, *б* следует, что начиная с первого сечения наблюдаются мелкие поры от одной до нескольких штук, отчетливо различимые на однородной серебристой поверхности среза. На сечениях 4–7 заметны скопления пор в определенных областях сечения. Сечения 8 и 9 имеют внешний вид, как у непропитанного каркаса, без явных следов присутствия значительного количества металла. С учетом средней длины каждого отдельного образца-диска (15 мм) и потерь на каждый срез

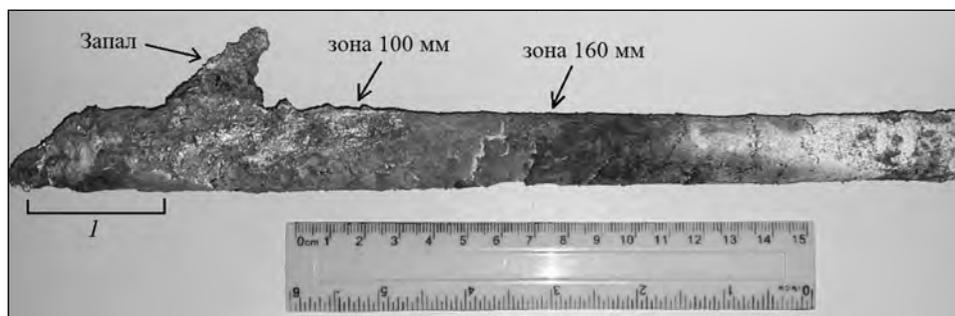


Рис. 2. Образец кермета после СВС

l – зона от 0 до 40 мм, в которой пауза между процессом СВС и инфильтрацией расплава была менее 6 с

Fig. 2. Cermet sample after SHS

l – zone from 0 to 40 mm, in which the pause between the SHS process and melt infiltration was less than 6 s

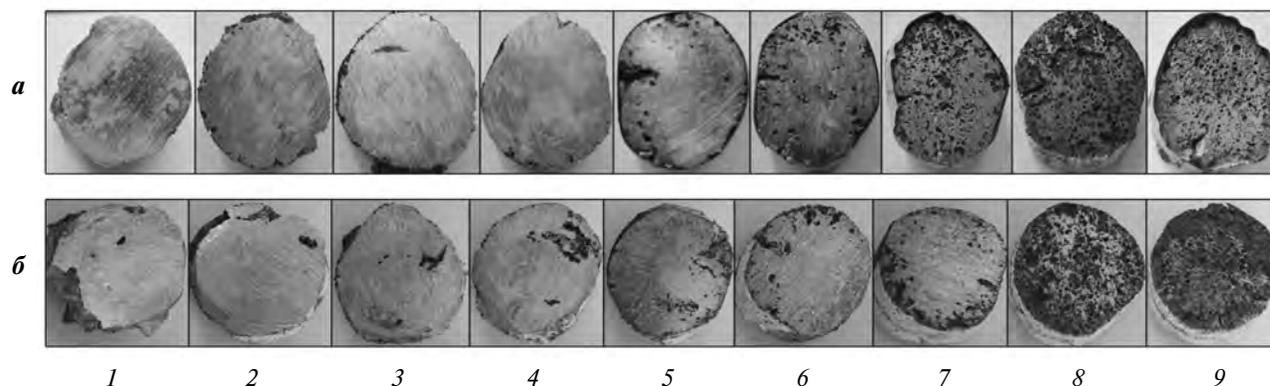


Рис. 3. Последовательные поперечные сечения длинномерных СВС-керметов целевых составов Ti_3AlC_2-Al (*a*) и $Ti_3AlC_2-(Al-12Si)$ (*б*)

Fig. 3. Successive cross sections of long-length SHS cermets with target compositions Ti_3AlC_2-Al (*a*) and $Ti_3AlC_2-(Al-12Si)$ (*б*)

(2 мм) в данном случае пропитка завершилась на 8-м образце-диске, и ее глубина составила порядка 130 ± 10 мм. Увеличение глубины инфильтрации до значения ~ 130 мм можно объяснить повышением жидкотекучести расплава и смачивания им каркаса при наличии кремния в расплаве.

Из рис. 4 видно, что кривые распределения плотности СВС-керметов целевых составов

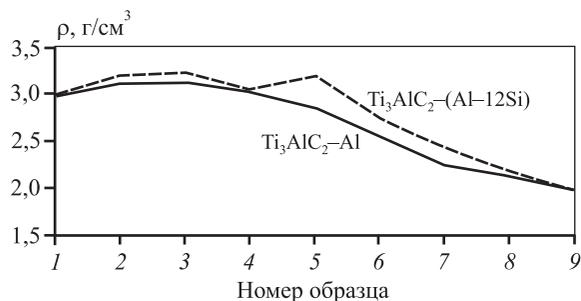


Рис. 4. Распределение плотности по образцам-дискам МАХ-керметов

Fig. 4. Density distribution over MAX cermet disk samples

Ti_3AlC_2-Al и $Ti_3AlC_2-(Al-12Si)$ имеют схожий характер и плавно снижаются по длине образцов с 3,0–3,2 до 2,0 г/см³. При этом плотность кермета на основе Al–12Si несколько выше, что может указывать на более полную пропитку расплавом силумина по сравнению с чистым алюминием.

При исследовании микроструктуры изломов пластинчатая фаза Ti_3AlC_2 наблюдается преимущественно в конечной части образца. На сечении, полученном в начальной части образца на расстоянии 40 мм, ее следов не обнаружено. Фотоснимки микроструктуры изломов на расстоянии 100 и 160 мм от начала образца в месте контакта с ванной расплава представлены на рис. 5.

На рис. 5, *a* видны равноосные частицы карбида титана и небольшое количество разнонаправленных пластин, внешне схожих с пластинами Ti_3AlC_2 . Последние преимущественно наблюдаются на рис. 5, *б* при малом количестве округлых частиц TiC. Важно отметить, что на расстоянии 160 мм следы пропитки практически отсутствуют, поры каркаса остались не заполнены металлом, что и могло привести к большому количеству на-

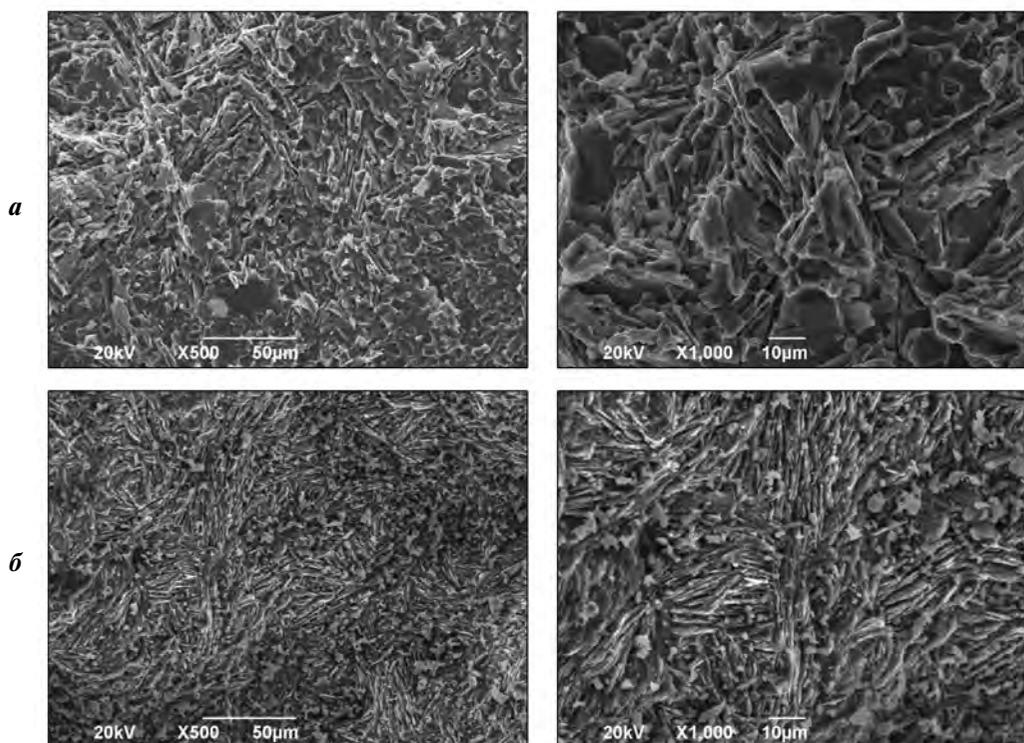


Рис. 5. Микроструктура изломов образца целевого состава Ti_3AlC_2-Al на расстоянии 100 мм (*a*) и 160 мм (*б*) от начала образца

Fig. 5. Fracture microstructure of the sample with target composition Ti_3AlC_2-Al at a distance of 100 mm (*a*) and 160 mm (*б*) from the sample origin

блюдаемой фазы Ti_3AlC_2 . Рентгеновские дифрактограммы изломов образцов, показанных на рис. 5, представлены на рис. 6.

По высоте пиков рис. 6, а можно заключить, что основными фазами в кермете на расстоянии 100 мм являются Al, TiC и в значительно меньшем количестве присутствуют Ti_3AlC_2 и $TiAl_3$. Согласно рис. 6, б в изломе на расстоянии 160 мм отсутствуют следы алюминия и наблюдаются только тугоплавкие фазы каркаса TiC и Ti_3AlC_2 . По представленным результатам можно заключить, что расплав алюминия, пропитавший СВС-каркас, в целом разрушает МАХ-фазу Ti_3AlC_2 , что согласуется с ранее полученными данными [19]. Поэтому недостаточно только обеспечения завершения структурообразования Ti_3AlC_2 , требуется также учитывать вопрос химической устойчивости Ti_3AlC_2 к поступающему расплаву алюминия, перегретому в процессе инфильтрации в результате теплообмена с горячим СВС-каркасом.

Исследование микроструктуры образца МАХ-кермета, полученного инфильтрацией расплавом силумина Al–12%Si, проводилось на поперечных изломах образца на расстояниях 40, 80 и 120 мм от

ванны расплава (рис. 7). На всех участках наблюдается значительное количество пластин Ti_3AlC_2 . Важно отметить, что значительная их часть находится в металлической матрице или плотно соприкасается с ней, а расплав силумина пропитался глубже, чем чистый алюминий.

Дифрактограммы изломов данных участков, представленные на рис. 8, выявили следующий фазовый состав: Al, TiC, Ti_3AlC_2 , $TiAl_2$ и $TiAl_3$, для участков образцов на расстоянии как 40 мм, так и 80 мм от ванны расплава. Следовательно, добавление 12 % Si к Al способствует повышению содержания Ti_3AlC_2 в пропитанной части каркаса. Кроме того, были обнаружены систематические пики соединений $TiAl_3$ и $TiAl_2$, а также отмечено смещение пиков Al (см. рис. 8, б), что обусловлено присутствием кремния в расплаве Al–12%Si.

Таким образом, СВС-кермет целевого состава Ti_3AlC_2 –Al, полученный инфильтрацией расплавом чистого алюминия, имеет другой фазовый состав: TiC– $TiAl_3$ –Al. При этом СВС-кермет на основе силумина Ti_3AlC_2 –(Al–12Si) на участке 0–40 мм также представляет собой другую реальную композицию TiC– $TiAl_3$ –(Al–12Si), а далее на

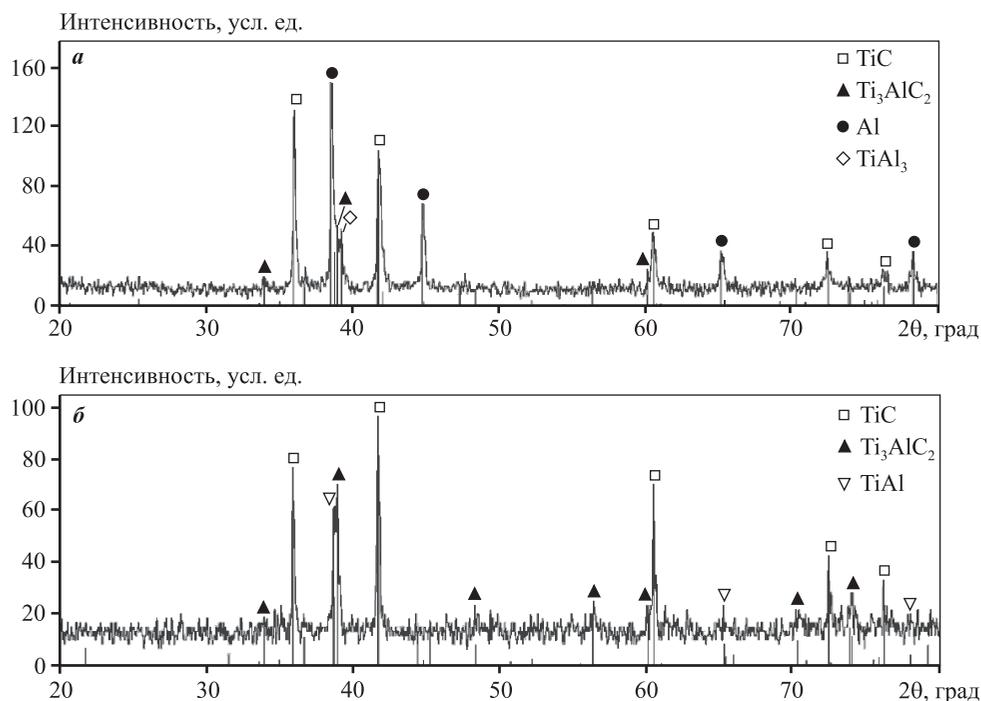


Рис. 6. Дифрактограммы изломов образца целевого состава Ti_3AlC_2 –Al на расстоянии 100 мм (а) и 160 мм (б) от начала образца

Fig. 6. Fracture XRD patterns of the sample with target composition Ti_3AlC_2 –Al at a distance of 100 mm (a) and 160 mm (b) from the sample origin

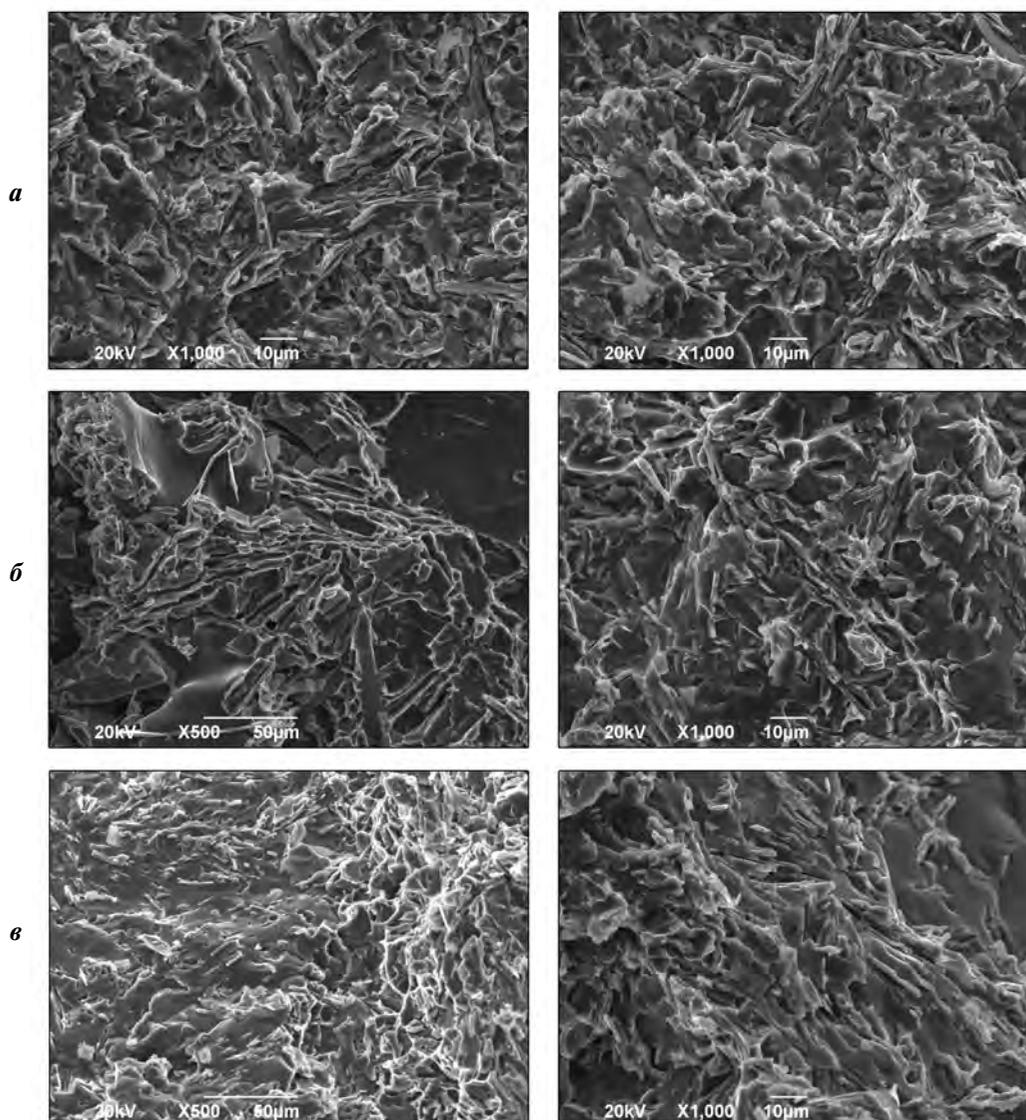


Рис. 7. Микроструктура излома образца целевого состава $Ti_3AlC_2-(Al-12Si)$ на расстоянии 40 мм (*a*), 80 мм (*b*) и 120 мм (*e*) от ванны расплава

Fig. 7. Fracture microstructure of the sample with target composition $Ti_3AlC_2-(Al-12Si)$ at a distance of 40 mm (*a*), 80 mm (*b*) and 120 mm (*e*) from melt bath

участке 40–120 мм — $TiC-Ti_3AlC_2-TiAl_3-(Al-12Si)$. В целом алюминий активно разрушает Ti_3AlC_2 , а добавка к нему 12 % Si способствует сохранению Ti_3AlC_2 при получении длиномерного СВС-кермета методом самопроизвольной инфильтрации расплава металла, вероятно за счет меньшей деинтерколяции Al из МАХ-фазы Ti_3AlC_2 в расплав Al–12%Si, чем в расплав чистого алюминия.

Результаты исследования твердости на поперечных сечениях полученных СВС-керметов показаны на рис. 9, на котором видны 3 отпечатка диаметрами 2,63, 2,7 и 2,22 мм после индентиро-

вания стального шарика $\varnothing 5$ мм. После обработки результатов (отпечатков) не менее 10 испытаний среднее значение твердости по Бринеллю для керметов целевого состава Ti_3AlC_2-Al (в зоне 100 мм) составило приблизительно 640 ± 180 МПа, а для $Ti_3AlC_2-(Al-12\%Si)$ (в зоне 80 мм) — 740 ± 310 МПа, что согласно международному стандарту преобразования величин твердости условно можно оценить значениями предела прочности ~ 220 и ~ 250 МПа соответственно [22].

Более высокую твердость СВС-керметов на основе силумина можно объяснить повышенны-

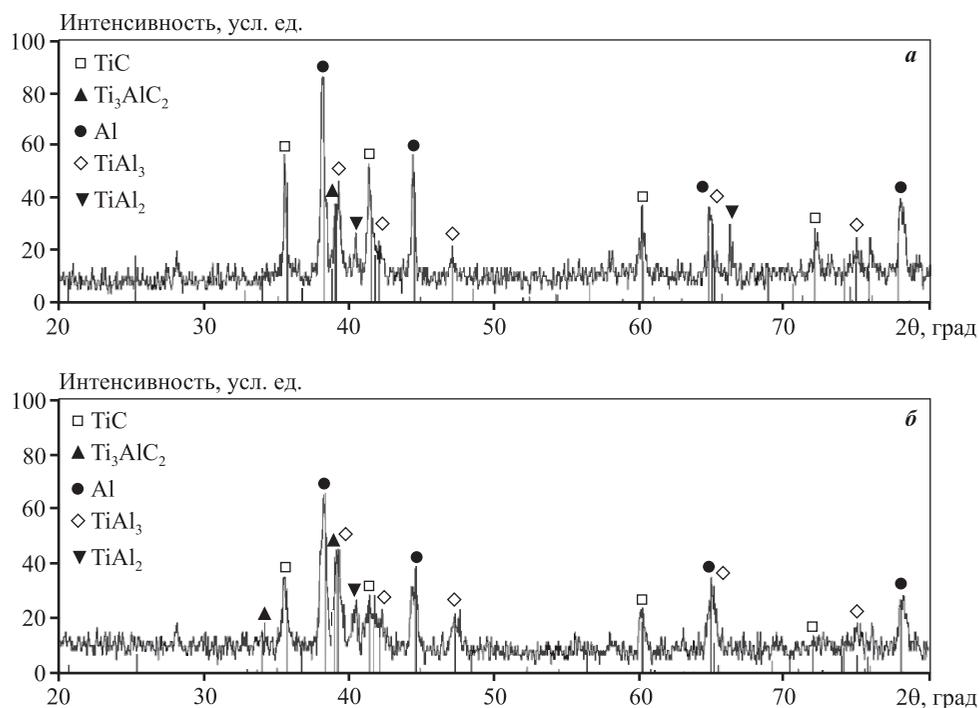


Рис. 8. Дифрактограммы изломов образца целевого состава $Ti_3AlC_2-(Al-12Si)$ на расстоянии 40 мм (а) и 80 мм (б) от ванны расплава

Fig. 8. Fracture XRD patterns of the sample with target composition $Ti_3AlC_2-(Al-12Si)$ at a distance of 40 mm (a) and 80 mm (b) from melt bath

ми механическими свойствами силумина (около 500 МПа) по сравнению с чистым алюминием (200–300 МПа). Значительная дисперсия данных по твердости и относительно невысокая прочность композитов могут быть связаны с существенной

отстаточной пористостью, а также неравномерностью структуры по сечению композита, что видно на рис. 3. Плотность керметов Ti_3AlC_2-Al составила $\rho = 2,88 \pm 3,16 \text{ г/см}^3$, что с учетом фазового состава соответствует остаточной пористости $\Pi = 17,0 \pm 24,6 \%$, у керметов $Ti_3AlC_2-(Al-12\%Si)$ значения $\rho = 3,03 \pm 3,13 \text{ г/см}^3$ и $\Pi = 17,6 \pm 20,3 \%$. Следовательно, добавление 12 % Si к Al приводит к незначительному снижению разброса плотности образцов и, как следствие, остаточной пористости, способствуя более равномерному распределению металла по СВС-каркасу при инфильтрации.

Если ориентироваться на возможные области применения МАХ-фаз [2], то разработанные СВС-керметы могут быть использованы в качестве легких износостойких материалов, так как наличие пористости делает их более легкими, а также в качестве электродов для нанесения износостойких покрытий. Для дальнейшего повышения полноты и глубины инфильтрации необходимо увеличивать температуры СВС-каркаса и расплава алюминия и при этом одновременно обеспечивать меры по снижению химического взаимодействия между ними путем поиска легирующих компонентов.

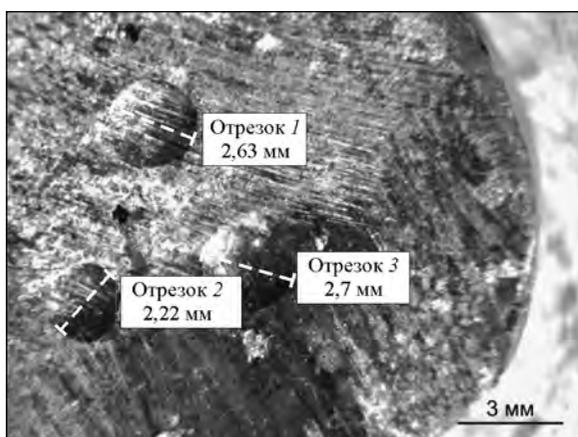


Рис. 9. Отпечатки индентора на сечении СВС-кермета целевого состава $Ti_3AlC_2-(Al-12Si)$ после испытания на твердость

Fig. 9. Indents on the section of SHS cermet with target composition $Ti_3AlC_2-(Al-12Si)$ after hardness test

Заключение

Исследована возможность применения новой схемы предложенного ранее способа для получения длинномерных образцов МАХ-керметов на алюмоматричной основе с использованием процесса СВС. При этом синтез пористого каркаса МАХ-фазы Ti_3AlC_2 осуществлялся из шихты насыпной плотности в воздушной атмосфере с последующей самопроизвольной пропиткой расплавом алюминия, обеспечивающей необходимую для образования МАХ-фазы паузу между прохождением фронтов горения и пропитки.

Однако вместо образцов МАХ-керметов с целевыми составами Ti_3AlC_2-Al и $Ti_3AlC_2-(Al-12Si)$ получены цилиндрические образцы СВС-керметов увеличенных размеров (длиной до 110–130 мм и средним диаметром 24 мм), имеющие другие реальные составы: $TiC-TiAl_3-Al$ и $TiC-Ti_3AlC_2-TiAl_3-(Al-12Si)$ соответственно, в которых МАХ-фаза Ti_3AlC_2 или практически отсутствует, или имеется в небольших количествах. Такой результат объясняется тем, что при самопроизвольной инфильтрации синтезированного каркаса МАХ-фазы Ti_3AlC_2 расплавом чистого алюминия происходит активное ее разрушение, а добавление в Al-расплав 12 % Si способствует росту содержания Ti_3AlC_2 в полученном СВС-кермете, а также повышает общую глубину инфильтрации со ~110 до ~130 мм.

Среднее значение твердости СВС-керметов $TiC-TiAl_3-Al$ и $TiC-Ti_3AlC_2-TiAl_3-(Al-12Si)$ составляет $HV = 640$ и 740 МПа, что условно может соответствовать пределу прочности на растяжение полученных материалов порядка ~220 и 250 МПа соответственно. При этом для образца $TiC-TiAl_3-Al$ плотность составляет $2,88-3,16$ г/см³, а остаточная пористость $17,0-24,6$ %, для кермета $TiC-Ti_3AlC_2-TiAl_3-(Al-12Si)$ эти параметры равны $\rho = 3,03 \div 3,13$ г/см³, $P = 17,6 \div 20,3$ %.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-08-00435.

Acknowledgments: The reported study was funded by the RFBR as part of Scientific Project № 20-08-00435.

Литература/References

1. Barsoum M.W. MAX phases: Properties of machinable ternary carbides and nitrides. Weinheim: Wiley-VCH, 2013.
2. Gonzalez-Julian J. Processing of MAX phases: From synthesis to applications. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2021. Vol. 104. Iss. 2. P. 659–690. DOI: 10.1111/jace.17544.
3. Rogachev A.C., Mukasyan A.C. Горение для синтеза материалов. М.: Физматлит, 2012.
Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Combustion for material synthesis. N.Y.: CRC Press, 2014.
4. 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. No. 62 (4). P. 1–37. DOI: 10.1080/09506608.2016.1243291.
5. Amini S., Barsoum M.W. «MAXMET»: A new class of metal matrix composites reinforced with MAX phases. *Metal Matrix Composites.* 2012. No. 1. P. 31–75.
6. Amini Sh., Strock C.W., Burlatsky S.F., Novikov D., Furrer D.U. MAXMET composites for turbine engine component tips: Pat. 2014/149097A2 (WO). 2014.
7. Hu W., Huang Z., Wang Y., Li X., Zhai H., Zhou Y., Chen L. Layered ternary MAX phases and their MX particulate derivative reinforced metal matrix composite: A review. *J. Alloys Compd.* 2021. Vol. 856. P. 157313. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.157313.
8. Barsoum M.W., Brodtkin D., El-Raghy T. Layered machinable ceramics for high temperature applications. *Scripta Mater.* 1997. Vol. 35. P. 535–541. DOI: 10.1016/S1359-6462(96000418-6).
9. Wang X.H., Zhou Y.C. Layered machinable and electrically conductive Ti_2AlC and Ti_3AlC_2 ceramics: a review. *J. Mater. Sci. Technol.* 2010. Vol. 26. No. 5. P. 385–416. DOI: 10.1016/S1005-0302(10)60064-3.
10. Dmitruk A., Naplocha K. Manufacturing of Al alloy matrix composite materials reinforced with MAX phases. *Arch. Foundr. Eng.* 2018. Vol. 18. No. 2. P. 198–202. DOI: 10.24425/122528.
11. Hanaor D.A.H., Hu L., Kan W.H., Proust G., Foley M., Karaman I., Radovic M. Compressive performance and crack propagation in Al alloy/ Ti_2AlC composites. *Mater. Sci. Eng. A.* 2016. No. 672. P. 247–256. DOI: 10.1016/j.msea.2016.06.073.
12. Wang W.J., Gauthier-Brunet V., Bei G.P., Laplanche G., Bonneville J., Joulain A., Dubois S. Powder metallurgy processing and compressive properties of Ti_3AlC_2/Al composites. *Mater. Sci. Eng. A.* 2011. Vol. 530(15). P. 168–173. DOI: 10.1016/j.msea.2011.09.068.
13. Амосов А.П., Латухин Е.И., Умеров Э.Р. Применение процессов инфильтрации и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения керметов: Обзор. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2021. Т. 27. No. 6. С. 52–75. DOI: 10.17073/0021-3438-2021-6-52-75.
Amosov A.P., Latukhin E.I., Umerov E.R. Applying infiltration and self-propagating high-temperature syn-

- thesis processes for manufacturing cermets. A review. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2022. Vol. 63. No. 1. P. 81–100. DOI: 10.3103/S1067821222010047.
14. Wang Y., Huang Z., Hu W., Cai L., Lei C., Yu Q., Jiao Y. Preparation and characteristics of Ti_3AlC_2 – Al_3Ti /Al composite materials synthesized from pure Al and Ti_3AlC_2 powders. *Mater. Charact.* 2021. Vol. 178. P. 111298. DOI: 10.1016/j.matchar.2021.111298.
 15. Wang H., Huang Z., Yi J., Xue Li X., Zhang J., Wang Y., Zhuang W., Yu Q. Microstructure and high-temperature mechanical properties of co-continuous (Ti_3AlC_2 + Al_3Ti)/2024Al composite fabricated by pressureless infiltration. *Ceram. Int.* 2022. Vol. 48. Iss. 1. P. 1230–1237. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.09.208.
 16. Федотов А.Ф., Амосов А.П., Латухин Е.И., Новиков В.А. Получение алюмокерамических каркасных композитов на основе МАХ-фазы Ti_2AlC методом СВС-прессования. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2015. No. 6. С. 53–62. DOI: 10.17073/0021-3438-2015-6-53-62.
Fedotov A.F., Amosov A.P., Latukhin E.I., Novikov V.A. Fabrication of aluminum–ceramic skeleton composites based on the Ti_2AlC MAX phase by SHS compaction. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2016. Vol. 57. No. 1. P. 33–40. DOI:10.3103/S1067821216010053.
 17. Амосов А.П., Латухин Е.И., Умеров Э.Р. Способ получения керамико-металлических композиционных материалов: Пат. 2733524 (РФ). 2020.
Amosov A.P., Latukhin E.I., Umerov E.R. Method of obtaining ceramic-metal composite materials. Pat. 2733524 (RF). 2020 (In Russ.).
 18. Umerov E.R., Amosov A.P., Latukhin E.I., Kichaev P.E., Novikov V.A. Fabrication of aluminum-ceramic skeleton composites based on titanium aluminide carbide using SHS process. *Int. Symp. SHS.* 2019. No. XV. P. 489–492. DOI: 10.24411/9999-014A-2019-10180.
 19. Латухин Е.И., Умеров Э.Р., Амосов А.П. Применение горения для синтеза пористого каркаса Ti_3AlC_2 с последующей самопроизвольной инфильтрацией расплавом алюминия для получения кермета Ti_3AlC_2 –Al. В Сб. докл. Междунар. науч.-техн. конф. «Проблемы и перспективы развития двигателестроения» (Самара, 23–25 июня 2021 г.). Самар. ун-т, 2021. Т. 2. С. 251–252.
Latukhin E.I., Umerov E.R., Amosov A.P. Combustion application for the synthesis of a porous Ti_3AlC_2 skeleton followed by spontaneous infiltration by aluminum melt to obtain Ti_3AlC_2 –Al cermet. In: Sbornik dokladov Mezhdunar. nauchno-tekhn. konf. «Problemy i perspektivy razvitiya dvigatelestroeniya» (Samara, June 23–25, 2021). Samara university, 2021. Vol. 2. P. 251–252 (In Russ.).
 20. Давыдов Д.М., Умеров Э.Р., Латухин Е.И., Амосов А.П. Влияние элементного порошкового сырья на формирование пористого каркаса МАХ-фазы Ti_3AlC_2 при получении методом СВС. *Вектор науки Тольяттинского гос. ун-та.* 2021. Vol. 3. P. 37–47. DOI: 10.18323/2073-5073-2021-3-37-47.
Davydov D.M., Umerov E.R., Latukhin E.I., Amosov A.P. The influence of elemental powder raw material on the formation of the porous frame of Ti_3AlC_2 MAX-phase when obtaining by the SHS method. *Vektor nauki Tol'yattinskogo gosudarstvennogo universiteta.* 2021. Vol. 3. P. 37–47 (In Russ.).
 21. Bazhin P.M., Kovalev D.Yu., Luginina M.A., Averichev O.A. Combustion of Ti–Al–C compacts in air and helium: A TRXD study. *Int. J. SHS.* 2016. Vol. 25. No. 1. P. 30–34. DOI: 10.3103/S1061386216010027.
 22. Материалы металлические. Преобразование величин твердости. DIN EN ISO 18265-2014 (дата опубл. 01.02.2014).
Metallic materials. Conversion of hardness values (ISO 18265:2013) DIN EN ISO 18265-2014.

УДК 669.018.25

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-3-37-44

Зависимость свойств твердых сплавов WC–Co от их состава и характеристик микроструктуры

© 2022 г. В.А. Песин, А.С. Осмаков, С.Ю. Бойков

ООО «Вириал», г. Санкт-Петербург, Россия

Статья поступила в редакцию 22.02.22 г., доработана 14.04.22 г., подписана в печать 20.04.22 г.

Аннотация: В ходе проведенных исследований субмикронных твердых сплавов системы WC–Co, включавших в себя диагностику твердости, коэрцитивной силы и параметров микроструктуры, а также анализ и сопоставление результатов из современных литературных источников, представлена объединенная модель, согласно которой выражение для твердости по Виккерсу можно представить в виде, позволяющем разделить влияние размера зерна карбида вольфрама и объемного содержания кобальтовой связки. Предложенное выражение дает возможность проводить перерасчет и сопоставлять значения HV для твердых сплавов с одинаковым средним размером зерна и различным содержанием связки. В работе показано, что в отличие от модели Ли-Герланда в рамках представляемой модели твердость сплава определяется твердостью карбидного каркаса (H_{WC}) и его смежностью (C) и задается соотношением $HV = CH_{WC}$. При этом величина H_{WC} зависит только от размера зерна карбида вольфрама и описывается уравнением типа Холла–Петча. По результатам параллельных измерений твердости и коэрцитивной силы (H_c) получено эмпирическое уравнение зависимости величины H_c от размера зерна WC и объемного содержания Co. На основании всей совокупности экспериментальных данных исследованы связи коэрцитивной силы и твердости по Виккерсу и предложено упрощенное соотношение между этими физическими показателями, позволяющее проводить первичную экспрессную оценку величины HV по измеренным значениям коэрцитивной силы. В работе отмечается, что приведенные соотношения справедливы для относительно узкого распределения зерен WC по размерам с коэффициентом вариации не более 0,5.

Ключевые слова: твердый сплав, микроструктура, твердость по Виккерсу, коэрцитивная сила, размер зерна, содержание связки, карбидный каркас, смежность.

Песин В.А. – вед. специалист испытательной лаборатории № 1, ООО «Вириал» (194156, г. Санкт-Петербург, пр. Энгельса, 27 Р, оф. 1-Н). E-mail: PesinVA@virial.ru.

Осмаков А.С. – канд. техн. наук, начальник лаборатории № 1, ООО «Вириал». E-mail: OsmakovAS@virial.ru.

Бойков С.Ю. – зам. начальника лаборатории № 1, ООО «Вириал». E-mail: BoykovSY@virial.ru.

Для цитирования: Песин В.А., Осмаков А.С., Бойков С.Ю. Зависимость свойств твердых сплавов WC–Co от их состава и характеристик микроструктуры. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2022. Т. 16. № 3. С. 37–44. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-3-37-44.

Properties of WC–Co hardmetals as a function of their composition and microstructural parameters

V.A. Pesin, A.S. Osmakov, S.Yu. Boykov

«Virial» LTD, Saint-Petersburg, Russia

Received 22.02.2022, revised 14.04.2022, accepted for publication 20.04.2022

Abstract: Research into WC–Co submicron hardmetals involving measurement of hardness, coercivity and microstructural characterization, as well as analysis and comparison of results from recent literature led to the development of a unified constitutive expression for Vickers hardness in a form that separates the effects of the tungsten carbide grain size from those of the cobalt binder volume fraction. With the proposed expression for HV one may recalculate and compare hardness values for hardmetals featuring the same average grain size but differing in the binder matrix content. The paper shows that, in contrast to the Lee-Gurland model, the proposed constitutive expression framework treats the hardmetal hardness as a function of the carbide skeleton hardness (H_{WC}) and contiguity (C) described as $HV = CH_{WC}$. The carbide skeleton hardness depends on the WC grain size only, and it is

described by the Hall-Petch equation. The results of parallel hardness and coercivity measurements led to an empirical equation relating H_c to the WC grain size and the Co volume fraction. Based on the complete experimental data, the relationship between the coercivity and Vickers hardness was explored, and a simplified relationship between these physical values was proposed to carry out the primary HV evaluation based on the measured coercivity values. As noted in the paper, the above equations are valid for relatively narrow WC grain size distributions with a maximum coefficient of variation of 0.5.

Keywords: hardmetal, microstructure, Vickers hardness, coercivity, grain size, binder fraction, carbide skeleton, contiguity.

Pesin V.A. – Lead expert, Testing laboratory № 1, «Virial» LTD (194156, Russia, Saint-Petersburg, Engelsa pr., 27 R, of. 1-N). E-mail: PesinVA@virial.ru.

Osmakov A.S. – Cand. Sci. (Eng.), Head of testing laboratory № 1, «Virial» LTD. E-mail: OsmakovAS@virial.ru.

Boykov S.Yu. – Deputy head of testing laboratory № 1, «Virial» LTD. E-mail: BoykovSY@virial.ru.

For citation: Pesin V.A., Osmakov A.S., Boykov S.Yu. Properties of WC-Co hardmetals as a function of their composition and microstructural parameters. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2022. Vol. 16. No. 3. P. 37–44 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-3-37-44.

Введение

К настоящему времени имеется большое количество обзоров и оригинальных работ, посвященных влиянию микроструктуры и состава сплавов системы WC—Co на их свойства, в том числе на твердость (HV) и коэрцитивную силу (H_c) [1–4]. В большинстве из них HV и H_c рассматриваются как функции размера зерна WC (d_{WC}) и объемного содержания Co-связки (V_{Co}). На основании получаемых эмпирических зависимостей величин HV и H_c от d_{WC} и V_{Co} делаются попытки построения физических моделей, описывающих эти зависимости [5–10]. Несмотря на то, что измерения d_{WC} проводились, как правило, в рамках единого подхода — метода секущих (linear intercept) в разных вариантах, к сожалению, для сплавов с близкими значениями твердости и коэрцитивной силы в этих работах приводятся сильно различающиеся значения размера зерна WC. Особенно наглядно подобные расхождения проявляются в субмикронном диапазоне зернистости. Например, для сплавов, содержащих 10 мас.% Co, со средним размером зерна $d_{WC} = 0,5$ мкм приписываются значения твердости от 1540 до 1820 HV_{30} , с $d_{WC} = 0,6$ мкм — от 1610 до 1798 HV_{30} , а с $d_{WC} = 0,7$ мкм — от 1431 до 1720 HV_{30} . Поэтому получаемые эмпирические зависимости также сильно отличаются друг от друга и мало пригодны для использования.

Метрологические аспекты измерения размеров зерна WC рассмотрены в работах [11–13]. Полученные авторами [3, 6, 10] результаты представляются весьма надежными, причем приведенные в работах [3, 6] эмпирические зависимости твердости от размера зерна и содержания связки, по нашему мнению, могут быть использованы для уста-

новления связи и с другими свойствами твердых сплавов.

В работе [3] зависимости твердости от величины зерна WC, измеренного методом секущих (d_c), имеют вид соотношения типа Холла—Петча для сплавов с 6 и 10 мас.% Co соответственно:

$$HV = 970 + 540d_c^{-1/2}, \quad (1)$$

$$HV = 850 + 485d_c^{-1/2}. \quad (2)$$

Авторы [6] на основании экспериментальных результатов для сплавов WC—Co в широком интервале содержаний Co (5–25 мас.%) получили эмпирическое уравнение, связывающее твердость, размер зерна карбида вольфрама (d_{Φ} — максимальный диаметр Фере) и объемное содержание кобальта:

$$HV = \alpha(V_{Co})[729 + 718(d_{\Phi} + 0,13)^{-1/2}], \quad (3)$$

где первый множитель $\alpha(V_{Co}) = 0,5/(V_{Co} + 0,331)$ характеризует влияние связки, а второй — твердость карбидной составляющей, которая имеет вид соотношения Холла—Петча от сложного аргумента ($d_{\Phi} + 0,13$), что ограничивает бесконечный рост HV при приближении d_{Φ} к нулю. Сравнение результатов, полученных по формулам (1), (2) и (3), представляет значительный интерес, но необходимо предварительно установить соотношение между d_c и d_{Φ} .

Исходя из вышеизложенного, цели работы можно сформулировать следующим образом:

— проанализировать зависимости твердости сплавов системы WC—Co от их состава и микроструктуры;

— на основании измерений HV и H_c для ряда сплавов установить зависимости коэрцитивной силы от их состава и микроструктуры;

— показать возможность согласования при определенных условиях значений HV , H_c и d_{WC} для твердого сплава WC—Co.

Объекты и методы измерений

Объектами измерений были образцы инструментальных твердых сплавов системы WC—Co субмикронного диапазона производства фирм «Sandvik» (Швеция), «Konrad Friedrich» и «Konrad Micro Drill» (Германия), «Iscar» (Израиль), «Gesac» (Китай) и ООО «Вириал» (Россия) с содержанием углерода, близким к стехиометрическому.

Твердость по Виккерсу оценивалась на подготовленных аншлифах на твердомере Falcon 508 (Нидерланды) при нагрузке 294 Н.

Коэрцитивная сила определялась на коэрцитиметре Koerzimat 1.096 CS (Германия). Измерения микроструктурных параметров проводились с помощью программного пакета «Fiji» (США) путем анализа изображений, полученных на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Mira 3 («Tescan», Чехия). Изображения регистрировались с поверхности травленных (предварительно доведенных на алмазных суспензиях) аншлифов. Процесс травления состоял из выдержки образцов в растворе Мураками в течение 60 с с последующей промывкой в проточной воде и 10-минутной обработкой в ультразвуковой ванне. Анализ зернистости производился по пяти РЭМ-изображениям с видимым полем 7,22 мкм и 80 000-кратным увеличением.

Зависимость твердости от величины зерна WC и содержания Co-связки

За размер индивидуального зерна WC в методе секущих (d_c) принимается длина хорды, проведенной фактически в произвольном направлении, и следовательно, размер зерна представляет собой «среднюю» хорду. Соответственно, средний размер зерна в сплаве, определяемый методом секущих, является результатом двойного усреднения и не слишком сильно зависит от формы зерен WC. Если за размер зерна принимается диаметр эквивалентной окружности ($d_{ЭКВ}$), то среднее его значение не зависит от формы зерен WC, и соотношение

между d_c и $d_{ЭКВ}$ слабо зависит от морфологии зерен: $d_{ЭКВ} \approx 1,15d_c$ [13].

В случае, когда за размер зерен принимается максимальный диаметр Фере, т.е. наибольшая хорда, средний размер зерен (d_Φ) сильно зависит от их изометричности в сплаве. Однако можно ожидать, что для серийных промышленных сплавов степень изометричности зерен изменяется в относительно узких пределах. Поэтому для определения соотношения d_c/d_Φ выбрали 6 сплавов от различных производителей со средним размером зерна $d_c = 0,39 \pm 0,68$ мкм, на которых были проведены измерения d_c и d_Φ и получено соотношение $d_c/d_\Phi = 0,70 \pm 0,04$.

В связи с тем, что разброс значений не превышал 10 %, полученный результат был использован для модификации уравнения (3):

$$HV = [0,5/(V_{Co} + 0,331)] \times [729 + 601(d_c + 0,09)^{-1/2}], \quad (3a)$$

тогда для сплава с 6 и 10 мас.% Co соответственно получаем

$$HV = 842 + 694(d_c + 0,09)^{-1/2}, \quad (4)$$

$$HV = 735 + 606(d_c + 0,09)^{-1/2}. \quad (5)$$

В таком виде более удобно проводить сопоставление зависимостей твердости сплавов от размеров зерна WC, полученных в работах [3] и [6].

На рис. 1 для сплавов с 6 и 10 мас.% Co показаны зависимости твердости от размера зерна, рассчитанные на основании уравнений (1), (4) и (2), (5) соответственно. Кроме того, на рисунках точками представлены экспериментальные результаты собственных измерений и заимствованные из работ [3, 6, 10].

В пределах наблюдаемого разброса экспериментальных данных для интервала зернистости 0,2—5,0 мкм аппроксимации авторов [3] и [6] дают близкие результаты. При переходе к наноразмерному диапазону ($d_c < 0,2$ мкм) происходит изменение механизмов пластической деформации, и уравнения (1) и (2) перестают выполняться. Поэтому предпочтительнее использовать модифицированное уравнение (3a). Так, для сплавов с 10 мас.% Co и размерами зерна 0,14 мкм [14] и 0,061 мкм [15] расчет по уравнению (3a) дает значения твердости 2000 и 2294 HV соответственно, что удовлетворительно согласуется с ее экспериментальными значениями (2036 и 2356 HV).

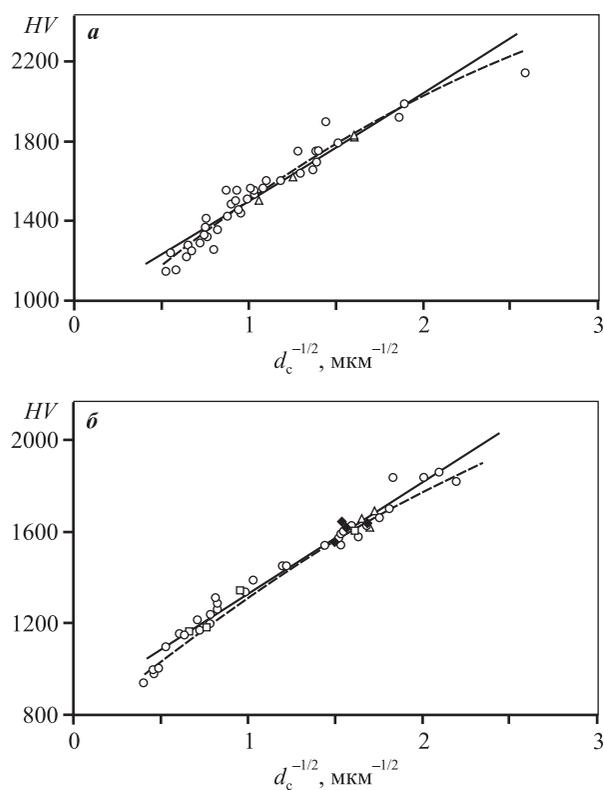


Рис. 1. Зависимость твердости сплавов с 6 мас.% (а) и 10 мас.% Со (б) от величины зерна WC

Сплошные линии – расчет на основании уравнений (1) (а) и (2) (б) [3], штриховые – расчет по уравнениям (4) (а) и (5) (б); значки – экспериментальные данные [3] (○), [6] (△), [10] (□) и собственные измерения ООО «Вириал» (◆)

Fig. 1. Hardness of 6 wt.% Co grades (a), and 10 wt.% Co grades (b) as a function of WC grain size

Solid lines mean calculation as per Equation (1) (a) and Equation (2) (b) [3], dashed lines mean calculation as per Equation (4) (a) and Equation (5) (b); symbols mean ○ – experimental data from [3]; △ – experimental data from [6]; □ – experimental data from [10]; ◆ – Virial’s own measurements

Модель авторов [6], в которой твердость сплава определяется твердостью карбидного каркаса, а влияние содержания Со проявляется в виде нормирующей функции, позволяет для $d_c > 0,2$ мкм привести к единому виду коэффициенты соотношений типа Холла–Петча для разных концентраций Со:

$$HV = [0,5/(V_{Co} + 0,331)](850 + 485d_c^{-1/2}). \quad (6)$$

Так, для 10 мас.% Со коэффициент $\alpha(V_{Co}) \approx 1$, и получается уравнение (2), для сплава с 6 мас.% Со значение $\alpha(V_{Co}) \approx 1,155$, тогда $HV = 982 + 560d_c^{-1/2}$, что практически совпадает с (1).

При $V_{Co} = 0$ уравнение (6) приобретает вид

$$HV_{WC} = 1284 + 733d_c^{-1/2}, \quad (7)$$

где значения коэффициентов близки к соответствующим результатам [16] (1382 и 731) и [17, 18] (1112 и 911). Использование уравнений (3а) и (6) позволяет сопоставлять значения твердости сплавов с различным объемным содержанием связки (по крайней мере для диапазона $0,08 \leq V_{Co} \leq 0,24$) и проводить оценку размеров их зерна.

Физический смысл показателя $\alpha(V_{Co})$ становится понятным при его сравнении с коэффициентом смежности C (связностью) карбидного каркаса. В работе [12] для его определения было предложено следующее выражение:

$$C = 1 - 1,27V_{Co}^{0,75}. \quad (8)$$

Сравнение численных значений $\alpha(V_{Co})$ и C для сплавов WC–Со с объемным содержанием кобальта $V_{Co} \leq 0,24$ показано на рис. 2, из которого следует, что

$$\alpha(V_{Co}) \approx 1,5C, \quad (9)$$

и тогда выражение для твердости можно записать в виде

$$HV = C(1284 + 733d_c^{-1/2}). \quad (10)$$

Таким образом, зависимость твердости HV сплавов WC–Со от размера зерна карбида вольфрама и содержания связки хорошо описывается наглядной феноменологической моделью, в ко-

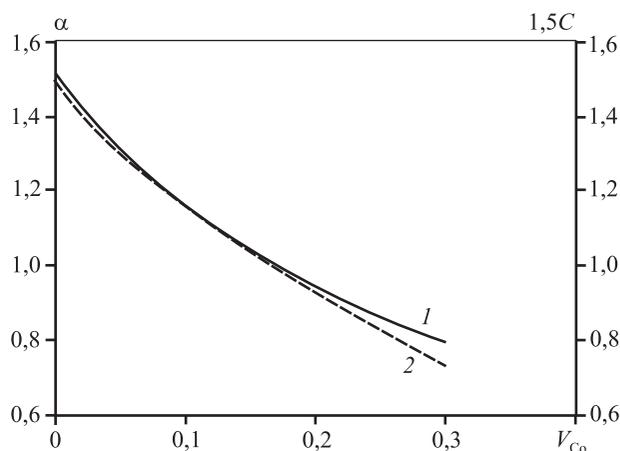


Рис. 2. Соотношение между коэффициентом $\alpha(V_{Co})$ (1) и смежностью C (2) в зависимости от содержания Со-связки

Fig. 2. Ratio between the coefficient $\alpha(V_{Co})$ (1) and contiguity C (2) depending on Co binder fraction

торой твердость сплава определяется твердостью карбидного каркаса (скелета), а объемное содержание связки определяет связность этого каркаса.

Необходимо отметить, что в зависимости от содержания углерода, как показано в [19], границы WC—WC могут содержать либо не содержать прослойки Co толщиной от 3 до 30 нм. Пока не понятно, как влияет присутствие таких нанопрослоек на механические свойства материала и следует ли менять представление о карбидном каркасе (скелете) и его связности в сплавах с близким к стехиометрическому содержанием углерода.

Зависимость коэрцитивной силы от размера зерна WC и содержания Co-связки

Для получения зависимости коэрцитивной силы от размера зерна WC на ряде инструментальных твердых сплавов различных производителей с содержанием Co 6, 10 и 12 мас.% проводили параллельные измерения H_c и HV . Затем по измеренным значениям HV с использованием объединенного уравнения (6) рассчитывали соответствующие значения размера зерна (d_p). На рис. 3 сплошными линиями показаны полученные зависимости для сплавов с 6, 10 и 12 мас.% Co, которые хорошо

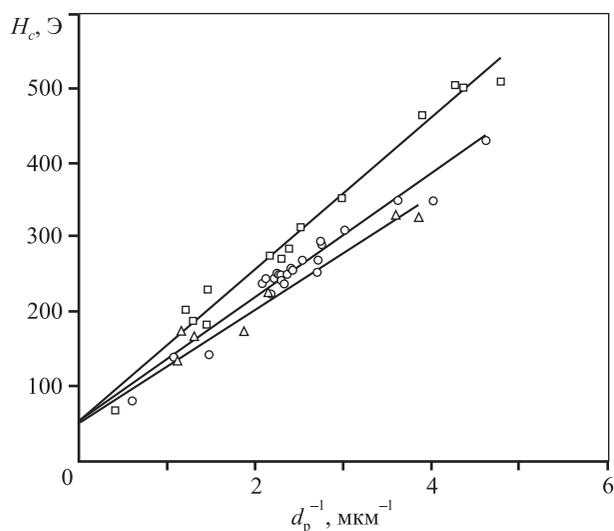


Рис. 3. Зависимость коэрцитивной силы от размера зерна WC в сплавах с различным содержанием Co-связки, мас. %: 6 (□), 10 (○) и 12 (△)

Fig. 3. Coercivity H_c as a function of WC grain size in grades with different Co binder content: □ – grades with 6 wt.% Co; ○ – grades with 10 wt.% Co; △ – grades with 12 wt.% Co

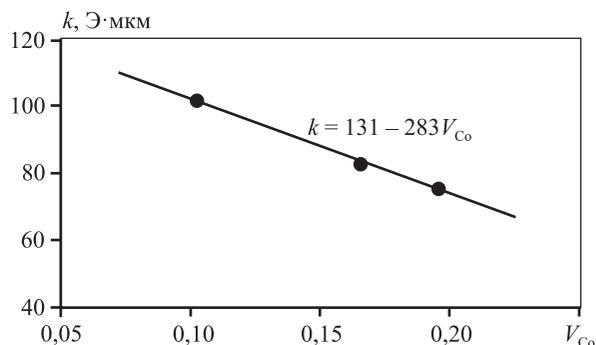


Рис. 4. Зависимость коэффициента k от объемного содержания кобальта

Fig. 4. Coefficient k as a function of cobalt volume fraction

описываются следующими эмпирическими уравнениями:

$$H_c = 54,7 + 102d_p^{-1}, \quad (12)$$

$$H_c = 50,8 + 83d_p^{-1}, \quad (13)$$

$$H_c = 53,0 + 76d_p^{-1}. \quad (14)$$

В пределах погрешности можно принять, что свободные члены в уравнениях (12)—(14) одинаковы и равны 53 Э, а коэффициент k при d_p^{-1} линейно зависит от объемного содержания связки (рис. 4): в пределах 6—12 мас.% Co эта зависимость может быть записана в виде $k = 131 - 283V_{Co}$.

Заменив расчетное d_p на d_c в уравнениях (12)—(14), можно получить следующее выражение для зависимости коэрцитивной силы H_c от размера зерна и содержания связки:

$$H_c = 53 + (131 - 283V_{Co})d_c^{-1}. \quad (15)$$

Так как эмпирические зависимости (12)—(14) и, соответственно, (15) были получены на основании расчетов размера зерна (d_p) по уравнению (6), то они справедливы при зернистости 0,2—5,0 мкм.

Соотношение между твердостью и коэрцитивной силой

Полученные нами на основании параллельных измерений H_c и HV экспериментальные данные для сплавов с 6, 10 и 12 мас.% Co приведены на рис. 5. Там же сплошными линиями показаны соответствующие расчетные соотношения между твердостью и коэрцитивной силой на основе уравнений (6) и (15). Как следует из рисунка, расчетные

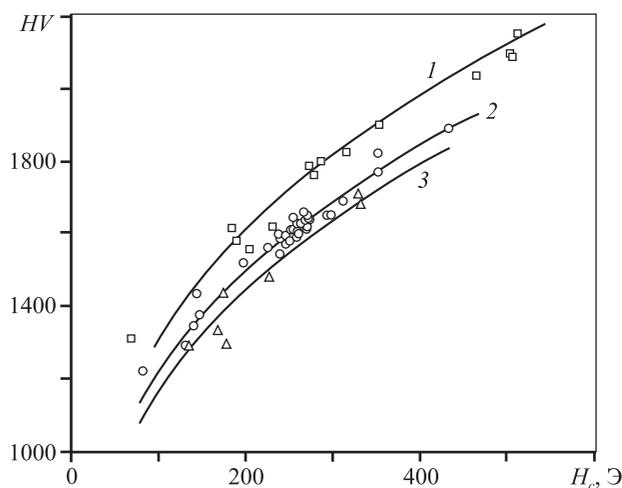


Рис. 5. Соотношение между твердостью и коэрцитивной силой в исследованных сплавах
Сплошные линии – расчетные данные для HV и H_c сплавов с 6 (1), 10 (2) и 12 мас.% Co (3) по уравнениям (6) и (15) соответственно; значки – экспериментальные данные для сплавов с 6 Co (\square), 10 Co (\circ) и 12 мас.% Co (\triangle)

Fig. 5. Relationship between hardness and coercivity in the researched grades

Solid lines mean HV and H_c calculated as per Equation (6) and Equation (15), respectively, for grades with 6 wt.% Co (1); 10 wt.% Co (2); 12 wt.% Co (3); symbols mean experimental data: \square – grades with 6 wt.% Co; \circ – grades with 10 wt.% Co; \triangle – grades with 12 wt.% Co

соотношения удовлетворительно описывают экспериментальные зависимости. Наблюдаемый разброс значений обусловлен определенными вариациями технологических параметров производства твердых сплавов. Как правило, производители [20–25] в спецификациях производимых сплавов указывают достаточно широкие интервалы допустимых значений твердости и коэрцитивной силы: ± 50 HV и ± 35 Э соответственно. Поэтому при анализе их соотношений для большого количества различных сплавов следует учитывать возможность такого разброса.

В практике производства твердых сплавов измерение магнитных свойств является одним из первых этапов экспрессного неразрушающего контроля полученных после спекания изделий. Как видно из рис. 6, для сплавов с 10 мас.% Co при экспрессной оценке величины твердости по величине коэрцитивной силы (в пределах 110–350 Э) можно использовать линейную аппроксимацию их соотношения

$$HV = 1,932H_c + 1112. \quad (16)$$

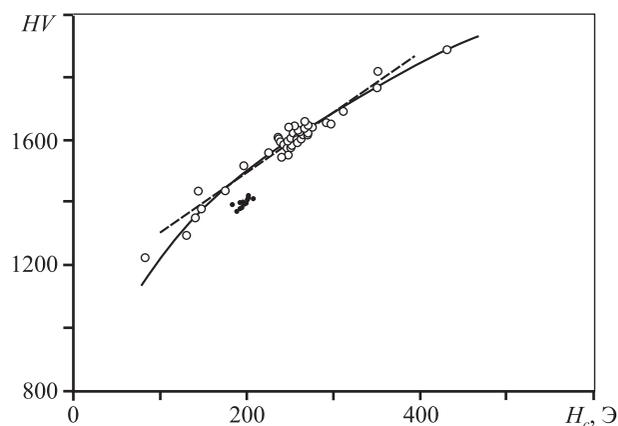


Рис. 6. Соотношение $HV(H_c)$ для сплавов с 10 мас.% Co (фрагмент рис. 5)

Сплошная линия соответствует расчетной кривой 2 на рис. 5, штриховая – линейная аппроксимация согласно уравнению (16); \bullet – экспериментальные данные для сплава VHS11(ООО «Вириал»)

Fig. 6. $HV(H_c)$ ratio for grades with 10 wt.% Co (part of Fig. 5)

Solid line corresponds to theoretical curve 2 in Fig. 5, dashed line corresponds to linear approximation as per Equation (16); \bullet – mean experimental data for VHS11 grade (Virial)

Следует отметить, что твердость и коэрцитивная сила сплавов WC–Co зависят не только от среднего размера зерна и содержания Co-связки, но и от целого ряда других факторов [3]. Поэтому можно ожидать отклонение от полученных зависимостей для сплавов с широким или бимодальным распределением зерен WC по размерам [26]. Например, сплав с 10 мас.% Co марки VHS11 (ООО «Вириал»), создававшийся как материал с относительно высокими твердостью (≈ 1400 HV) и вязкостью разрушения ($\geq 13,5$ МПа·м^{1/2}), имеет широкое распределение зерен WC по размерам. Это привело, как показано на рис. 6, к заметному изменению соотношения между HV и H_c по сравнению со сплавами с более узким распределением зерен по размерам (коэффициент вариации менее 0,5).

Обсуждение результатов

Как ранее отмечалось, работа [3] служит той экспериментальной базой, на основе которой возможно построение моделей, описывающих зависимость твердости от размера зерна WC и содержания связки. Авторами [6] предложена полуэмпирическая модель, в которой твердость сплава определяется твердостью карбидного каркаса,

нормируемой на коэффициент, зависящий от содержания связки. Твердость каркаса в этой модели имеет вид соотношения Холла—Петча от сложного аргумента, при этом за размер зерна WC принят максимальный диаметр Фере, что делает невозможным напрямую сравнивать результаты работ, так как в большинстве публикаций используется средний размер зерна, определяемый по методу секущих.

Экспериментально определенное в настоящей работе соотношение между величинами средних размеров зерна WC методом секущих (d_c) и по максимальному диаметру Фере (d_{Φ}) позволило модифицировать уравнение (3) и привести его к виду (3а), в котором используется величина d_c . Такая модификация позволяет проводить сравнение между большим количеством экспериментальных данных различных авторов и расчетными значениями. В результате такого сравнения оказалось, что модель (3) [6] хорошо описывает зависимость твердости от среднего размера зерна и объемного содержания связки для диапазона зернистости сплава от наноразмерного до крупного.

В случае $d_c > 0,2$ мкм использование нормировочного коэффициента $\alpha(V_{Co})$ позволило получить уравнение (6), описывающее твердость сплавов в виде единой зависимости Холла—Петча для разных содержаний Co-связки. Установленное соотношение между величинами $\alpha(V_{Co})$ и C твердого сплава сделало более наглядной объединенную модель: твердость сплава с близким к стехиометрическому содержанием углерода определяется произведением твердости каркаса на его смежность.

Для получения зависимости коэрцитивной силы от размера зерна использовалась величина d_p , которая рассчитывалась из значений твердости, определенных по уравнению (6). Разброс значений HV для одного и того же размера зерна может приводить к погрешности в определении d_p . Мы оценили среднее отклонение экспериментальных значений твердости от линии тренда в [3] — оно не превысило 30 HV, что дает неопределенность менее 9 % в оценке размера зерна. Так как отклонения в значениях твердости носят случайный характер, то и погрешности в расчетных значениях d_p будут носить тоже случайный характер. Этот эффект будет приводить к дополнительному разбросу точек относительно линии тренда при анализе зависимости коэрцитивной силы от размера зерна, но при достаточном количестве образцов

не повлияет на уравнение самой линии тренда. Это также подтверждается тем, что расчетные и экспериментальные соотношения между HV и H_c , как показано на рис. 5, хорошо согласуются между собой.

Выводы

1. На основании проведенного анализа работ [3] и [6] предложена объединенная модель, позволяющая записать выражение для HV в виде

$$HV = [0,5/(V_{Co} + 0,331)](850 + 485d_c^{-1/2})$$

и сопоставлять твердости сплавов с одинаковым размером зерна и различным объемным содержанием связки в диапазонах $0,08 \leq V_{Co} \leq 0,24$ и $d_c > 0,2$ мкм.

2. В рамках этой модели получено простое соотношение, связывающее твердость сплава с твердостью карбидного каркаса (HV_{WC}) и его смежностью (C):

$$HV = C \cdot HV_{WC},$$

$$HV_{WC} = 1284 + 733d_c^{-1/2}.$$

3. Для сплавов с содержанием Co в пределах 6—12 мас.% установлена зависимость коэрцитивной силы от размера зерна и содержания связки:

$$H_c = 53 + (131 - 283V_{Co}) d_c^{-1}.$$

4. Предложено уравнение для оценки соотношения между коэрцитивной силой и твердостью сплавов с содержанием кобальтовой связки 10 мас. %:

$$HV = 1,932H_c + 1112.$$

Литература/References

1. *Shatov A.V., Ponomarev S.S., Firstov S.A.* Hardness and deformation of hardmetals at room temperature. In: *Comprehensive hard materials* (ed. Vinod K. Sarin). Oxford: Elsevier, 2014. P. 267—299.
2. *Topić I., Sockel H., Göken M.* The influence of microstructure on the magnetic properties of WC/Co hardmetals. *Mater. Sci. Eng. A*. 2006. Vol. 423. Iss. 1-2. P. 306—312. DOI: 10.1016/J.MSEA.2006.02.018.
3. *Roebuck B.* Extrapolating hardness-structure property maps in WC/Co hardmetals. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2006. Vol. 24. Iss. 1. P. 101—108. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2005.04.021.

4. Love A., Luyckx S., Sacks N. Quantitative relationships between magnetic properties, microstructure and composition of WC—Co alloys. *J. Alloys Compd.* 2010. Vol. 489. No. 2. P. 465—468. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.09.087.
5. Engqvist H., Jacobson S., Axén N. A model for the hardness of cemented carbides. *Wear.* 2002. Vol. 252. Iss. 5–6. P. 384—393. DOI: 10.1016/S0043-1648(01)00866-3.
6. Kresse T., Meinhard D., Bernthaler T., Schneider G. Hardness of WC—Co hard metals: Preparation, quantitative microstructure analysis, structure-property relationship and modelling. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2018. Vol. 75. P. 287—293. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2018.05.003.
7. Makhele-Lekala L., Luyckx S., Nabarro F.R.N. Semi-empirical relationship between the hardness, grain size and mean free path of WC—Co. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2001. Vol. 19. Iss. 4–6. P. 245—249. DOI: 10.1016/S0263-4368(01)00022-1.
8. Golovchan V.T. Some analytical consequences of experimental data on properties of WC—Co hardmetals. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2008. Vol. 26. Iss. 4. P. 301—305. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2007.07.001.
9. Roebuck B. Terminology, testing, properties, imaging and models for fine grained hardmetals. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 1995. Vol. 13. Iss. 5. P. 265—279. DOI: 10.1016/0263-4368(95)92673-8.
10. Tarrago J.M., Coureaux D., Torres Y., Jimenez-Pique E., Schneider L., Fair J., Llanes L. Strength and reliability of WC—Co cemented carbides: understanding microstructural effects on the basis of R-curve behavior and fractography. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2018. Vol. 71. P. 221—226. DOI: 10.1016/J.IJRMHM.2017.11.031.
11. Mingard K.P., Roebuck B., Bennett E.G., Gee M.G., Nordenstrom H., Sweetman G., Chan P. Comparison of EBSD and conventional methods of grain size measurement of hardmetals. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2009. Vol. 27. Iss. 2. P. 213—223. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2008.06.009.
12. Roebuck B., Mingard K.P., Jones H., Bennett E.G. Aspects of the metrology of contiguity measurements in WC based hard materials. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2017. Vol. 62. P. 161—169. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2016.05.011.
13. Tarragó J.M., Coureaux D., Torres Y., Wua F., Al-Dawery I., Llanes L. Implementation of an effective time-saving two-stage methodology for microstructural characterization of cemented carbides. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2016. Vol. 55. P. 80—86. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2015.10.006.
14. Vornberger A., Potschke J., Gestrich T., Herrmann M., Michaelis A. Influence of microstructure on hardness and thermal conductivity of hardmetals. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2020. Vol. 88. Art. 105170. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2019.105170.
15. Peng Y., Wang H., Zhao C., Hu H., Liu X., Song X. Nanocrystalline WC—Co composite with ultrahigh hardness and toughness. *Composites Pt. B.* 2020. Vol. 197. Art. 108161. DOI: 10.1016/j.compositesb.2020.108161.
16. Lee H.C., Gurland J. Hardness and deformation of cemented tungsten carbides. *Mater. Sci. Eng.* 1978. Vol. 33. P. 125—133. DOI: 10.1016/0025-5416(78)90163-5.
17. Nino A., Takahashi K., Sugiyama S., Taimatsu H. Effects of carbon addition on microstructures and mechanical properties of binderless tungsten carbide. *Mater. Trans.* 2012. Vol. 53. Iss. 8. P. 1475—1480. DOI: 10.2320/mater-trans.M2012148.
18. Nino A., Izu Y., Sekine T., Sugiyama S., Taimatsu H. Effects of TaC and TiC addition on microstructures and mechanical properties of binderless WC. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2019. Vol. 82. P. 167—173. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2019.04.012.
19. Konyashin I., Zaitsev A.A., Sidorenko D., Levashov E.A., Ries B., Konischev S.N., Sorokin M., Mazilkin A.A., Herrmann M., Kaiser A. Wettability of tungsten carbide by liquid binders in WC—Co cemented carbides: Is it complete for all carbon contents? *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2017. Vol. 62. P. 134—148. DOI: 10.1016/J.IJRMHM.2016.06.006.
20. German Carbide. URL: <https://german-carbide.com/en/products-2/> (accessed: 30.03.2022).
21. Boehlerit. URL: <https://www.boehlerit.com/en/> (accessed: 30.03.2022).
22. Hyperion cemented carbide grades. URL: <https://www.hyperionmt.com/products/Carbide-rods/product-series-grade/> (accessed: 17.12.2021).
23. Ultra Carbide Grade Chart. URL: <https://ultracarbide.com/> (accessed: 17.12.2021).
24. Iscar. URL: <https://www.iscar.com/> (accessed: 17.12.2021).
25. Gesac. URL: <https://gesac.ru> (accessed: 17.12.2021).
26. Engqvist H., Uhrenius B. Determination of the average grain size of cemented carbides. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2003. Vol. 21. Iss. 1. P. 31—35. DOI: 10.1016/S0263-4368(03)00005-2.

УДК 621-033.6:669.018.9; 621-033.6:666.1/.7; 621-033.6:666.1
DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-3-45-54

Получение нестехиометрического тантал-гафниевого карбонитрида и исследование его окислительной стойкости

© 2022 г. **В.С. Суворова, А.А. Непанушев, Д.О. Московских, К.В. Кусков**

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

Статья поступила в редакцию 14.04.2022 г., доработана 21.04.2022 г., подписана в печать 29.04.2022 г.

Аннотация: В данной работе комбинацией методов механического активирования (МА) и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) получен порошок нестехиометрического тантал-гафниевого карбонитрида структурного типа $Fm3m$ (225). Механическое активирование в течение 60 мин в низкоэнергетическом режиме (347 об/мин) приводит к формированию композиционных частиц Ta/Hf/C слоистой структуры, размер которых варьируется от 1 до 20 мкм, и способствует равномерному распределению элементов. Продуктом СВС механоактивированной смеси Ta + Hf + C в среде азота (0,8 МПа) является однофазный порошок тантал-гафниевого карбонитрида состава $Ta_{0,25}Hf_{0,75}C_{0,5}N_{0,3}$, частицы которого характеризуются губчатой морфологией с порами и кавернами и состоят из субмикронных зерен. Посредством искрового плазменного спекания (ИПС) получен объемный образец тантал-гафниевого карбонитрида, размер зерен которого варьируется от 3 до 5 мкм, с относительной плотностью $98,2 \pm 0,3$ %, твердостью $19,8 \pm 0,2$ ГПа и трещиностойкостью $5,4 \pm 0,4$ МПа·м^{1/2}. Кинетика окисления (Ta,Hf)CN при температуре 1200 °С на воздухе описывается параболическим законом, что свидетельствует о формировании оксидного слоя $Hf_6Ta_2O_{17} + mHfO_2$ с низкой скоростью диффузии кислорода, скорость окисления при этом составляет 0,006 мг/(см²·с). Предложен механизм окисления (Ta,Hf)CN, заключающийся в том, что на первой стадии на поверхности зерен формируются Ta_2O_5 и HfO_2 , которые на второй стадии вступают в реакцию друг с другом с образованием гомологичной сверхструктуры $Hf_6Ta_2O_{17}$ и моноклинного HfO_2 . Высвобождение газообразных продуктов окисления CO, CO₂, NO и NO₂ сопровождается образованием пор и трещин.

Ключевые слова: карбонитрид, механическое активирование, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), керамика, искровое плазменное спекание (ИПС), окислительная стойкость.

Суворова В.С. – аспирант кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий, инженер научного проекта НИЦ «Конструкционные керамические наноматериалы», НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: buynevich.vs@misis.ru.

Непанушев А.А. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник НИЦ «Конструкционные керамические наноматериалы», НИТУ «МИСиС». E-mail: aneparushev@gmail.com.

Московских Д.О. – канд. техн. наук, директор НИЦ «Конструкционные керамические наноматериалы», НИТУ «МИСиС». E-mail: mos@misis.ru.

Кусков К.В. – науч. сотрудник НИЦ «Конструкционные керамические наноматериалы», НИТУ «МИСиС». E-mail: kkuskov@misis.ru.

Для цитирования: Суворова В.С., Непанушев А.А., Московских Д.О., Кусков К.В. Получение нестехиометрического тантал-гафниевого карбонитрида и исследование его окислительной стойкости. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2022. Т. 16. No. 3. С. 45–54. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-3-45-54.

Fabrication and oxidation resistance of the non-stoichiometric tantalum-hafnium carbonitride

V.S. Suvorova, A.A. Neparushev, D.O. Moskovskikh, K.V. Kuskov

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

Received 14.04.2022, revised 21.04.2022, accepted for publication 29.04.2022

Abstract: This research was conducted to obtain non-stoichiometric tantalum-hafnium carbonitride powder of the $Fm3m$ (225) structural type using a combination of mechanical activation (MA) and self-propagating high-temperature synthesis (SHS) methods. Mechanical activation for 60 min in a low-energy mode (347 rpm) forms Ta/Hf/C composite particles 1 to 20 μ m in size with a layered structure and contributes to a uniform distribution of elements. SHS of a mechanically activated Ta + Hf + C mixture in a nitrogen

atmosphere (0.8 MPa) leads to the formation of a single-phase tantalum-hafnium carbonitride powder with the $Ta_{0.25}Hf_{0.75}C_{0.5}N_{0.3}$ composition where particles feature by a «spongy» morphology with pores and caverns and consist of submicron grains. Spark plasma sintering (SPS) was used to obtain a bulk sample of tantalum-hafnium carbonitride with a grain size of 3 to 5 μm , relative density of $98.2 \pm 0.3 \%$, hardness of 19.8 ± 0.2 GPa, and crack resistance of 5.4 ± 0.4 MPa·m^{1/2}. The kinetics of (Ta,Hf)CN oxidation at 1200 °C in air is described by a parabolic law suggesting the formation of an $Hf_6Ta_2O_{17} + mHfO_2$ oxide layer with a low oxygen diffusion rate where the oxidation rate is 0.006 mg/(cm²·s). A (Ta,Hf)CN oxidation mechanism is proposed, which states that Ta_2O_5 and HfO_2 are formed on the surface of grains at the first stage that react with each other at the second stage to form a $Hf_6Ta_2O_{17}$ homologous superstructure and monoclinic HfO_2 . CO, CO₂, NO and NO₂ gaseous oxidation products are released with the formation of pores and cracks.

Keywords: carbonitride, mechanical activation, self-propagating high-temperature synthesis (SHS), ceramics, spark plasma sintering (SPS), oxidation resistance.

Suvorova V.S. – Postgraduate student, Department of powder metallurgy and functional coatings, Engineer of the scientific project of the Science and Research Center (SRC) «Functional nanoceramic», National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskiy pr., 4). E-mail: buynevich.vs@misis.ru.

Nepapushev A.A. – Cand. Sci. (Eng.), Senior researcher, SRC «Functional nanoceramic», NUST «MISIS». E-mail: anepapushev@gmail.com.

Moskovskikh D.O. – Cand. Sci. (Eng.), Director of SRC «Functional nanoceramic», NUST «MISIS». E-mail: mos@misis.ru.

Kuskov K.V. – Research scientist, SRC «Functional nanoceramic», NUST «MISIS». E-mail: kkuskov@misis.ru.

For citation: Suvorova V.S., Nepapushev A.A., Moskovskikh D.O., Kuskov K.V. Fabrication and oxidation resistance of the non-stoichiometric tantalum-hafnium carbonitride. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2022. Vol. 16. No. 3. P. 45–54 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-3-45-54.

Введение

Несмотря на появление новых перспективных для различных применений материалов, немногие из них могут выдерживать интенсивные механические и тепловые нагрузки при температурах выше 2000 °C. Практически единственным выбором остаются соединения переходных металлов IVB и VB групп: бориды, карбиды и нитриды. Данные материалы за счет наличия сильных ковалентных и ионных связей обладают высокими температурами плавления (>2500 °C) и механическими и теплофизическими свойствами, а также химической и фазовой стабильностью [1, 2]. Среди тугоплавких соединений можно выделить карбиды тантала и гафния, которые характеризуются самыми высокими температурами плавления (3880 и 3890 °C соответственно), повышенными твердостью (~25 ГПа), модулем упругости (~450 ГПа) и прочностью (~250 МПа), а также теплопроводностью от 20 до 30 Вт/(м·К) [3–5].

Однако существенным недостатком тугоплавких соединений является относительно низкая стойкость к окислению. Большинство из них хорошо работают в защитных атмосферах, а на воздухе активно окисляются в интервале $t = 400 \div 800$ °C с образованием пористых и растрескивающихся оксидных пленок, которые не способны защитить материал от дальнейшего окисления [6].

Существуют несколько подходов, направленных на повышение их жаростойкости. Так, добавление SiC к тугоплавким керамикам способствует формированию плотного оксидного слоя $MeSiO_4$, препятствующего диффузии кислорода к материалу [7, 8]. Другой подход подразумевает создание более сложных соединений на основе тугоплавких карбидов и нитридов переходных металлов. Такие твердые растворы, как правило, обладают повышенными физическими, механическими и теплофизическими свойствами, а также более высокой стойкостью к окислению за счет формирования тугоплавких оксидных пленок с низкой скоростью диффузии кислорода [9]. Авторами [10] было показано, что температура плавления $Ta_{0.80}Hf_{0.20}C$ составляет 4030 °C, что существенно превышает температуры плавления исходных «рекордсменов» — карбидов тантала и гафния. В работе [11] было продемонстрировано, что двойные карбиды (Ta,Hf)C и (Ta,Zr)C обладают более высокими твердостью и модулем Юнга в сравнении с бинарными соединениями.

Не менее интересными среди сложных соединений с точки зрения высокотемпературного применения являются карбонитриды переходных металлов. Согласно теоретическим расчетам авторов [12] внедрение атомов азота в решетку тугоплав-

кого (Ta,Hf)C будет способствовать увеличению не только температуры плавления, но и окислительной стойкости. По их расчетам в системе Ta—Hf—C—N наиболее высокими свойствами будет обладать тантал-гафниевый карбонитрид состава $\text{Hf}_{0,75}\text{Ta}_{0,25}\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,25}$, что послужило толчком к синтезу данного соединения и исследованию его свойств.

Однако синтез нестехиометрических соединений является непростой задачей. Традиционные технологии позволяют получать лишь стехиометрические фазы состава $\text{MeC}_x\text{N}_{1-x}$ из-за отсутствия возможности регулировать количество азота в конечном продукте. Альтернативным методом, позволяющим получать многокомпонентные соединения в широком диапазоне составов, является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [13], разработанный Мержановым А.Г. и Боровинской И.П. еще в 1972 г. Уникальность СВС заключается в его простоте, одностадийности и высокой энергоэффективности.

В связи с этим целью настоящего исследования являлось получение плотной керамики (Ta,Hf)CN методом искрового плазменного спекания из порошка, синтезированного посредством СВС механоактивированной смеси Ta + Hf + C в среде азота, а также изучение ее окислительной стойкости.

Материалы и методы исследования

В качестве прекурсоров использовали порошки гафния ГФМ-1 (ТУ 48-4-176-85 (97), размер частиц $d \leq 50$ мкм, чистота 98,8 %), тантала ТаП-1 (ТУ 1870-258-00196109-01, $d = 40 \div 60$ мкм, 99,9 %) и сажи П804Т (ТУ 38-1154-88, $d \leq 0,2$ мкм, 99,5 %). Механическое активирование (МА) проводили в атмосфере аргона «Марка 4,8» (ГОСТ 10157-79, чистота 99,993 %). Процесс СВС осуществляли в режиме фильтрационного горения в среде азота 1-го сорта (ГОСТ 9293-74, чистота 99,999 %).

Порошковую смесь состава, мас. %: 24,3 Ta + 72,1 Hf + 3,6 C, перед синтезом предварительно механически активировали в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице «Активатор-2S» (ЗАО «Активатор», Россия). Порошковую смесь и стальные шары в массовом соотношении 1 : 20 загружали в стальные барабаны и закачивали аргон до 0,6 МПа. Механическое активирование осуществляли в течение 60 мин при скорости вращения барабанов и планетарного диска 347 об/мин.

Процесс СВС протекал в лабораторном реакторе постоянного давления. Механоактивированную порошковую смесь Ta + Hf + C размещали на съемной стойке реактора в свободной насыпке. Камеру реактора вакуумировали при помощи форвакуумного насоса, затем через специальные патрубки закачивали азот до 0,8 МПа. Инициирование самоподдерживающейся экзотермической реакции осуществляли посредством кратковременной подачи напряжения на вольфрамовую спираль, подключенную к источнику питания.

Консолидацию СВС-порошка проводили на установке искрового плазменного спекания Labox 650 («SinterLand», Япония) в атмосфере аргона при температуре 2000 °С, давлении прессования 50 МПа и времени выдержки 20 мин. Нагрев до заданной температуры осуществляли со скоростью 100 °С/мин.

Микроструктуру и элементный состав исследовали на растровом электронном микроскопе JSM-7600F (JEOL Ltd., Япония), оборудованном системой микрорентгеноструктурного анализа INCA SDD 61 X-MAX («Oxford Instruments», Великобритания), в режиме обратноотраженных электронов при разгоняющем напряжении 15 кВ и разрешении 3 нм.

Фазовый состав порошков после МА и СВС, а также спеченных образцов изучали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Дифрей-401 (АО «Научные приборы», Россия) с излучением $\text{CuK}\alpha$ в режиме шагового сканирования (шаг съемки — 0,1°) в интервале углов от 20° до 100° с экспозицией 2 с. Для расшифровки полученных спектров использовали базы данных ICDD PDF.

Содержание азота и углерода в синтезированных порошках и спеченных образцах определяли методом горячей экстракции в несущем газе. Количество азота и кислорода в соединениях определяли на установке ТС-600 («Лесо», США) посредством инфракрасной адсорбции (для кислорода) и теплопроводности (для азота) в процессе восстановительного плавления образцов в печи сопротивления в потоке гелия. Анализ на углерод проводили на установке CS-600 («Лесо»), для этого образцы подвергали окислительному плавлению в индукционной печи и фиксировали количество выделяемого CO_2 методом инфракрасной адсорбции.

Плотность компактных керамических материалов определяли путем гидростатического взве-

шивания в соответствии с ГОСТ 20018-74 [14] с использованием не менее 10 измерений на воздухе и в дистиллированной воде ($\rho_{\text{в}} = 0,9978 \text{ г/см}^3$). В качестве слоя, закрывающего открытую пористость, выступал вазелин ($\rho_{\text{п}} = 0,870 \text{ г/см}^3$). Взвешивание осуществляли на аналитических весах ES 220A («Precisa», Швейцария) с погрешностью измерений $\pm 0,0001 \text{ г}$.

Модуль Юнга (E) оценивали на приборе Micro-Hardness Tester («CSM Instruments», Швейцария) при приложенной нагрузке 100 мН.

Твердость и трещиностойкость консолидированных материалов определяли с помощью цифрового твердомера Durascan-70 («Struers ApS», Дания) методом Виккерса по ГОСТ 2999—75 [15]. Испытания проводили при максимальной нагрузке 9,8 кг и времени воздействия 20 с. После снятия нагрузки измеряли диагонали отпечатка, оставшегося на поверхности образца, а также длину трещин. На каждом образце проводилось не менее 10 измерений. Значение твердости выдавалось программным обеспечением автоматически. Трещиностойкость рассчитывали по формуле Анстиса:

$$K_{1c} = 0,016 \left(\frac{E}{HV} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}}, \quad (1)$$

где E — модуль Юнга, ГПа; HV — твердость, ГПа; P — приложенная нагрузка, Н; c — длина трещины от центра отпечатка до ее вершины, м.

Исследование кинетики и механизма окисления образца (Ta,Hf)CN в форме параллелепипеда, линейные размеры которого измеряли с помощью микрометра, осуществляли в электропечи СШОЛ 1.1,6/12-М3 («Тула-Терм», Россия) при температуре 1200 °С в течение 180 мин. Предварительно образцы полировали на шлифовально-полировальном станке Tegramin («Struers», Дания). Образец размещали на платформе в печи в алуновом тигле. Степень окисления оценивали после 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120 и 180 мин гравиметрическим методом, измеряя привес на весах GR-202 (AND, Япония) с точностью 10^{-4} г . Перед взвешиванием образцы вместе с тиглями охлаждали до комнатной температуры.

Результаты и их обсуждение

Механическое активирование является важным этапом перед СВС, так как способствует повышению реакционной способности и позволяет

контролировать микроструктуру продуктов горения [16]. Как видно из рис. 1, МА порошков тантала, гафния и углерода (Ta + Hf + C) в течение 60 мин обеспечило формирование композиционных частиц Ta/Hf/C размером от 1 до 20 мкм. Детальное рассмотрение их поперечного сечения позволило обнаружить слои (рис. 1, б и в), соответствующие тяжелым (Ta и Hf — светлые области) и легким (C — темные) элементам.

На рис. 2 показана микроструктура (Ta,Hf)CN после СВС механоактивированной смеси Ta + Hf + C в среде азота. Морфология частиц СВС-порошка (рис. 2, а) повторяет морфологию композиционных частиц Ta/Hf/C после МА (см. рис. 1, а). Анализ поперечного сечения частиц (Ta,Hf)CN показывает наличие пор и каверн, а при более детальном рассмотрении обнаруживаются оплавленные зерна размером от 1 до 3 мкм (рис. 2, б), что можно объяснить плавлением гафния и тантала в процессе горения ($t_{\text{ад}} = 3073 \text{ °С}$) и формированием (Ta,Hf)CN через жидкую фазу. Как видно из рис. 2, в, элементы Ta, Hf, C и N после СВС распределены равномерно.

Для определения химического состава полученного соединения был проведен химический анализ, согласно которому СВС-порошок содержит, мас. %: 3,7 C и 2,2 % N, что соответствует $\text{Hf}_{0,75}\text{Ta}_{0,25}\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,25}$. Следует отметить, что количество кислорода не превышает 0,8 мас. %.

На рис. 3 представлены дифрактограммы образцов после СВС и искрового плазменного спекания (ИПС). Кристаллическая структура спекенного (Ta,Hf)CN идентична таковой синтезированного порошка и соответствует структурному типу $Fm\bar{3}m$ (225). Однако после спекания пики основной фазы стали более симметричными, что свидетельствует о гомогенизации химического состава по всему объему образца в процессе ИПС. Параметр решетки (Ta,Hf)CN после СВС и ИПС составляет 0,455 нм и занимает промежуточное положение между параметрами HfC (0,464 нм) и HfN (0,453 нм), при этом полученное значение выше, чем для TaC (0,446 нм) и TaN (0,434 нм). В обоих случаях на дифрактограммах присутствуют пики HfO_2 структурного типа $P42/nmc$ (14).

Типичная микроструктура образца после спекания показана на рис. 4. Размер зерен основной фазы (Ta,Hf)CN (светлые участки) варьируется от 3 до 5 мкм, по их границам в незначительном количестве наблюдаются включения HfO_2 (темно-

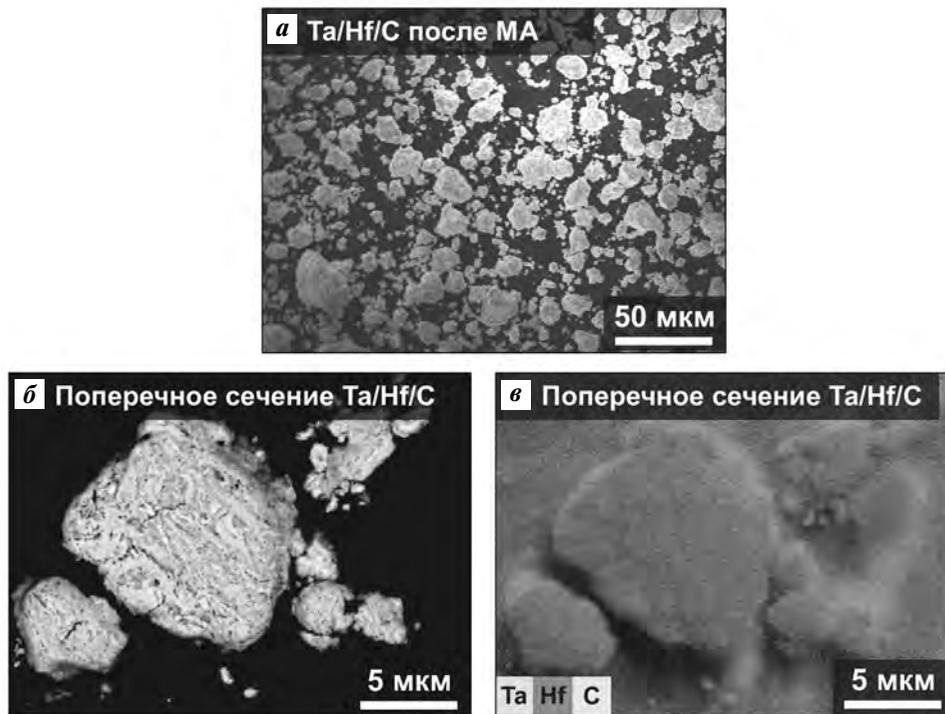


Рис. 1. Микрофотография (а), поперечное сечение (б) композиционных частиц Ta/Hf/C и карта распределения элементов после механического активирования (в)

Fig. 1. Micrograph (a), cross section (b) of Ta/Hf/C composite particles and map of element distribution after mechanical activation (c)

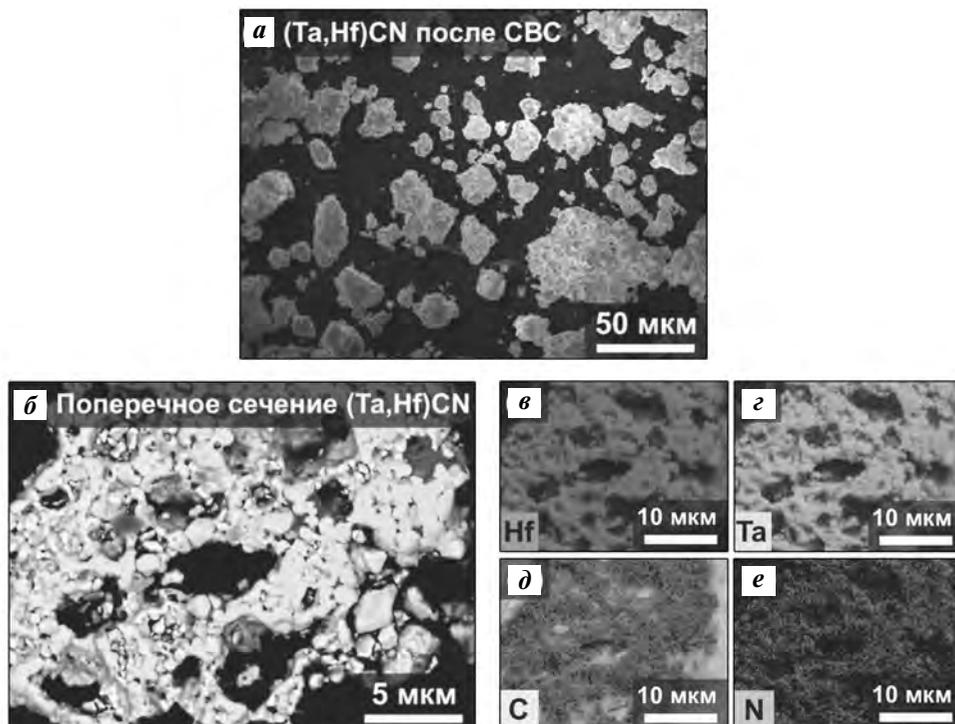


Рис. 2. Микрофотография (а), поперечное сечение (б) частиц (Ta,Hf)CN и распределение элементов после СВС (в–е)

Fig. 2. Micrograph (a), cross section (b) of (Ta,Hf)CN particles and distribution of elements after SHS (c–e)

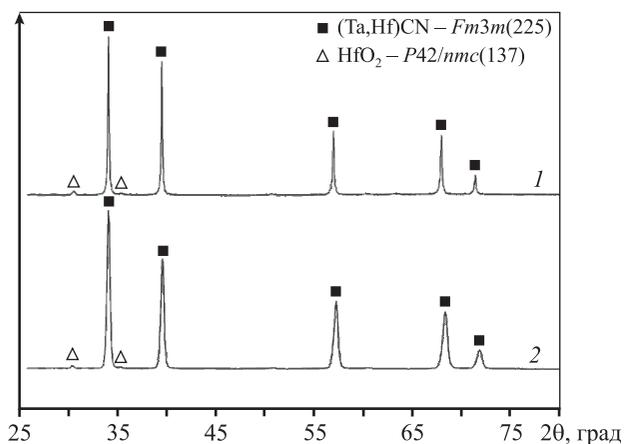


Рис. 3. Дифрактограммы образцов (Ta,Hf)CN после ИПС (1) и СВС (2)

Fig. 3. XRD patterns of (Ta,Hf)CN samples after SPS (1) and SHS (2)

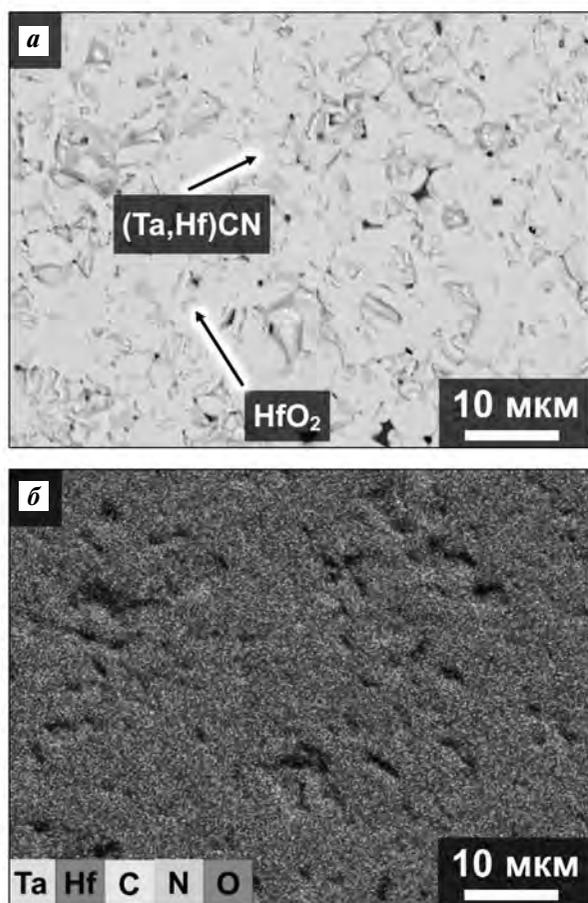


Рис. 4. Микроструктура образца (Ta,Hf)CN (а) и карта распределения элементов после ИПС (б)

Fig. 4. Microstructure of sample (Ta,Hf)CN (a) and map of element distribution after SPS (b)

серые области). Спеченный (Ta,Hf)CN характеризуется относительной плотностью $98,2 \pm 0,3 \%$ и высокими механическими характеристиками (твердость $H = 19,8 \pm 0,2$ ГПа, модуль Юнга $E = 570 \pm 20$ ГПа, трещиностойкость $K_{Ic} = 5,4 \pm 0,4$ МПа·м^{1/2}), сопоставимыми со свойствами аналогичных материалов [11, 17–19].

Исследование кинетики и механизма окисления $Hf_{0,75}Ta_{0,25}C_{0,5}N_{0,25}$ проводили в муфельной электропечи при температуре 1200 °С в течение 180 мин. На рис. 5 представлена кинетическая кривая изменения массы образца. Характер окисления тантал-гафниевого карбонитрида соответствует параболическому закону. В интервале от 0 до 30 мин окисление протекало с максимальной скоростью 0,012 мг/(см²·с), по мере роста оксидного слоя она снизилась до 0,004 мг/(см²·с). Средняя скорость окисления составила ~ 0,006 мг/(см²·с), привес массы — 62 мг/см².

Как видно из рис. 6, после окисления на поверхности образца $Hf_{0,75}Ta_{0,25}C_{0,5}N_{0,25}$ формируется плотный оксидный слой, который, согласно РФА (рис. 7), состоит из двух фаз: моноклинного HfO_2 (структурный тип $P21/c(14)$) и орторомбической сверхструктуры $Hf_6Ta_2O_{17}$ ($Ima2(46)$). При этом интенсивность пиков сложного оксида во много раз больше, чем у оксида гафния, что свидетельствует о преобладании $Hf_6Ta_2O_{17}$ в оксидном слое.

Исходя из результатов, полученных в настоящей работе и представленных в литературных

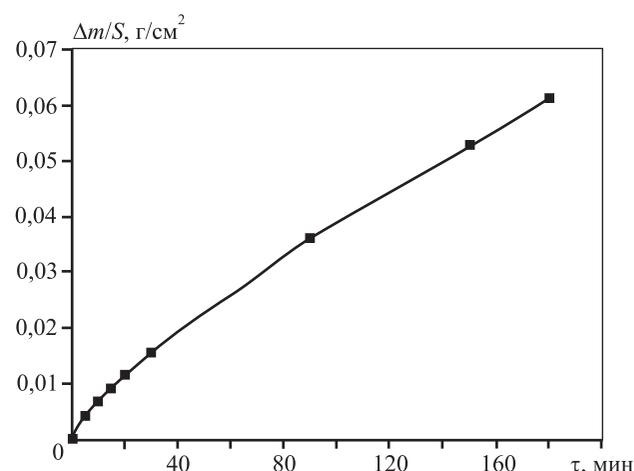


Рис. 5. Кинетическая кривая окисления спеченного образца (Ta,Hf)CN

Fig. 5. Kinetic curve of (Ta,Hf)CN sintered sample oxidation

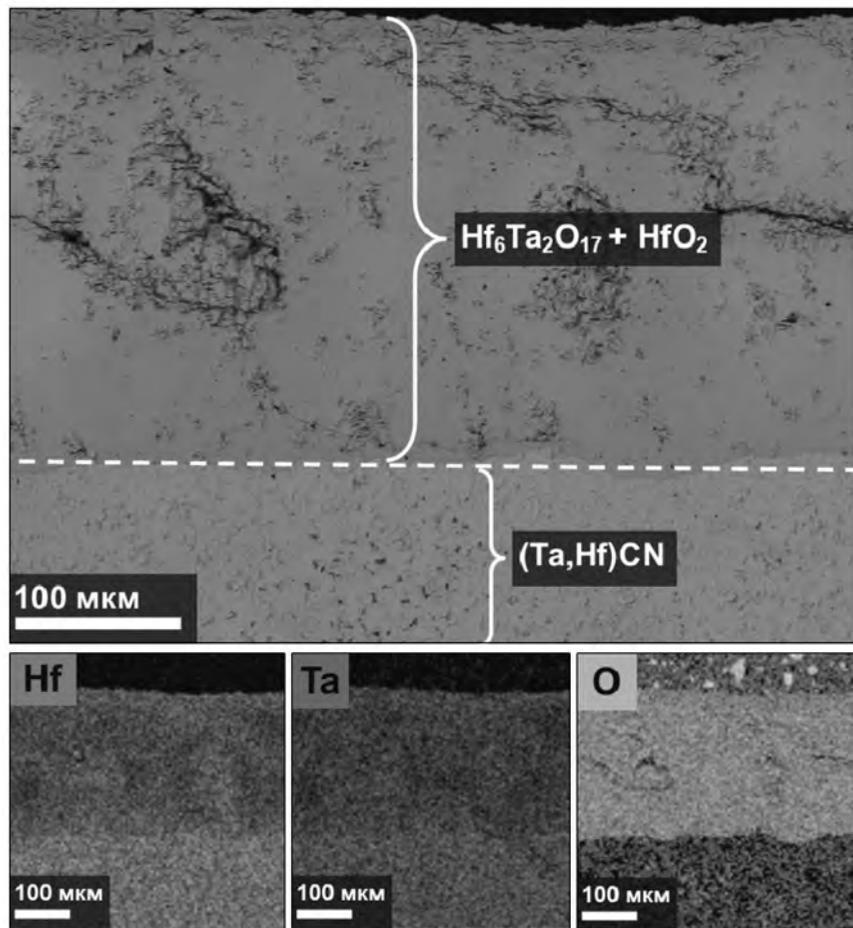


Рис. 6. Микрофотография поперечного сечения образца (Ta,Hf)CN после окисления при $t = 1200\text{ }^\circ\text{C}$ и распределение элементов в оксидном слое

Fig. 6. Micrograph of (Ta,Hf)CN cross section after oxidation at $t = 1200\text{ }^\circ\text{C}$ and distribution of elements in oxide layer

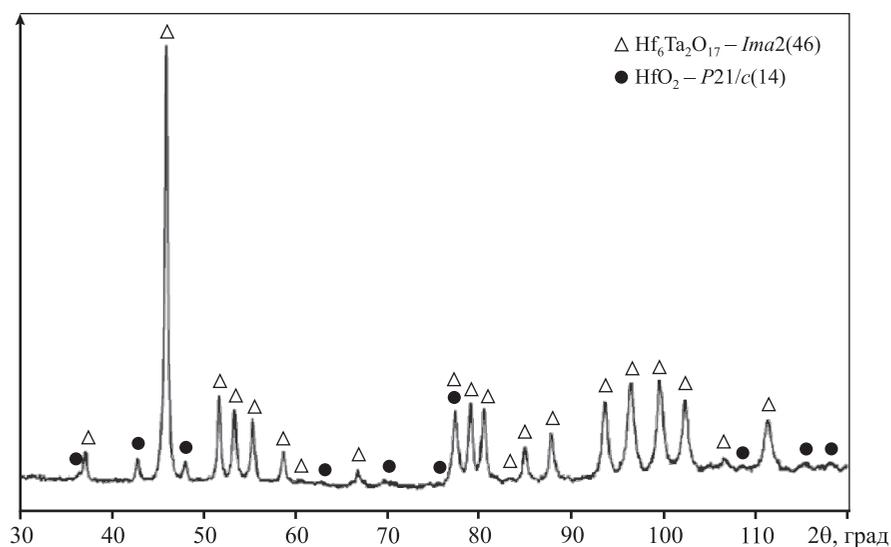


Рис. 7. Дифрактограмма оксидного слоя (Ta,Hf)CN

Fig. 7. XRD pattern of (Ta,Hf)CN oxide layer

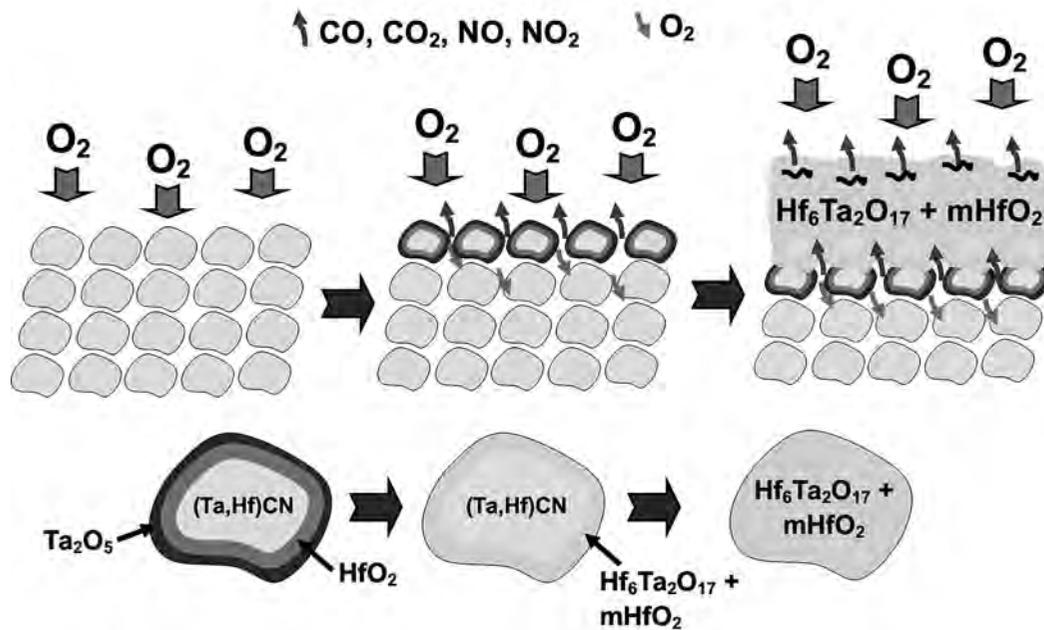
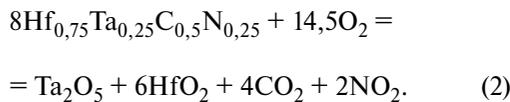


Рис. 8. Механизм окисления (Ta,Hf)CN

Fig. 8. (Ta,Hf)CN oxidation mechanism

источниках [24], можно предположить следующий механизм окисления (рис. 8). Первоначально на поверхности зерен (Ta,Hf)CN формируются Ta_2O_5 и HfO_2 согласно реакции



Соединение $Hf_{0,75}Ta_{0,25}C_{0,5}N_{0,25}$ характеризуется высоким содержанием Hf, поэтому на поверхности частиц формируется преимущественно HfO_2 . Поскольку энергия Гиббса образования Ta_2O_5 ($\Delta G = -1972$ кДж/моль [20]) более отрицательна в сравнении с HfO_2 ($\Delta G = -1088$ кДж/моль [21]), Ta_2O_5 , вероятнее всего, располагается на поверхности HfO_2 , как показано на рис. 8. Согласно фазовой диаграмме [22] оксиды HfO_2 и Ta_2O_5 при $t = 1200$ °C вступают в реакцию друг с другом, образуя $Hf_6Ta_2O_{17}$ и моноклинный HfO_2 :



В процессе окисления (Ta,Hf)CN образуются газообразные CO_2 и NO_2 по реакции (2), которые, проходя сквозь оксидный слой, формируют поры и трещины.

Основываясь на литературных источниках [23, 24], можно заключить, что $Hf_6Ta_2O_{17}$ в качестве оксидного слоя характеризуется более низкой скоростью диффузии кислорода в сравнении с HfO_2 , а

также обладает высокими плотностью и адгезией к подложке, что объясняет относительно низкую скорость окисления (Ta,Hf)CN.

Заключение

Посредством СВС механоактивированной смеси Ta + Hf + C получен порошок однофазного нестехиометрического тантал-гафниевого карбонитрида состава $Hf_{0,75}Ta_{0,25}C_{0,5}N_{0,25}$. Предварительное МА способствовало равномерному распределению элементов и формированию композиционных частиц Ta/Hf/C. В результате СВС образуются частицы губчатой морфологии, состоящие из субмикронных зерен.

Процесс ИПС при $t = 2000$ °C, давлении прессования 50 МПа и времени выдержки 20 мин позволил получить объемный тантал-гафниевый карбонитрид, характеризующийся относительной плотностью $98,2 \pm 0,3$ %, твердостью $19,8 \pm 0,2$ ГПа, модулем Юнга 570 ± 20 ГПа и трещиностойкостью $5,4 \pm 0,4$ МПа·м^{1/2}. Механические характеристики полученной керамики выше, чем у бинарных соединений, и сопоставимы со свойствами двойных карбидов.

Тантал-гафниевый карбонитрид продемонстрировал высокую стойкость к окислению ($0,006$ мг/(см²·с)) при $t = 1200$ °C на воздухе. Кинетика окисления описывается параболическим

законом, что объясняется формированием оксидной пленки с низкой скоростью диффузии кислорода, состоящей из гомологичной сверхструктуры $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ и моноклинного HfO_2 .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-79-10280.

Acknowledgments: The research was funded by Russian Science Foundation Grant № 19-79-10280.

Литература/References

1. *Fahrenheitz W.G., Wuchina E.J., Lee W.E., Zhou Y.* Ultra-high temperature ceramics: materials for extreme environment applications. N.Y.: John Wiley & Sons, 2014.
2. *Vorotilo S., Sidnov K., Kurbatkina V.V., Loginov P.A., Patsera E.I., Sviridova T.A., Lobova T.A., Levashov E.A., Klechkovskaya V.V.* Super-hardening and localized plastic deformation behaviors in ZrB_2 – TaB_2 ceramics. *J. Alloys Compd.* 2022. Vol. 901. P. 163368. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.163368.
3. *Ushakov S.V., Navrotsky A., Hong Q. J., van de Walle A.* Carbides and nitrides of zirconium and hafnium. *Materials.* 2019. Vol. 12. Iss. 17. P. 2728. DOI: 10.3390/ma12172728.
4. *Sheindlin M., Falyakhov T., Petukhov S., Valyano G., Vasin A.* Recent advances in the study of high-temperature behaviour of non-stoichiometric TaC_x , HfC_x and ZrC_x carbides in the domain of their congruent melting point. *Adv. Appl. Ceram.* 2018. Vol. 117. Iss. 1. P. s48–s55. DOI: 10.1080/17436753.2018.1510819.
5. *Aritonang S., Ezha Kurniasari W. S., Juhana R., Herawan T.* Analyzing tantalum carbide (TaC) and hafnium carbide (HfC) for spacecraft material. In: *Recent trends in manufacturing and materials towards industry 4.0.* Singapore, Springer, 2021. P. 925–933. DOI: 10.1007/978-981-15-9505-9_81.
6. *Shimada S.* Interfacial reaction on oxidation of carbides with formation of carbon. *Solid State Ionics.* 2001. Vol. 141. P. 99–104. DOI: 10.1016/S0167-2738(01)00727-5.
7. *Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Gordeev A.N., Simonenko N.P., Kolesnikov A.F., Papynov E.K., Shichalin O.O., Avramenko V.A., Kuznetsov N.T.* Behavior of a sample of the ceramic material HfB_2 – SiC (45 vol.%) in the flow of dissociated air and the analysis of the emission spectrum of the boundary layer above its surface. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. Vol. 60. Iss. 11. P. 1360–1373. DOI: 10.1134/S0036023615110133.
8. *Potinin A.Yu., Astapova A.N., Pogozhev Yu.S., Rupasov S.I., Shvyndina N.V., Klechkovskaya V.V., Levashov E.A., Timofeev I.A., Timofeev A.N.* Oxidation of HfB_2 – SiC ceramics under static and dynamic conditions. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. Vol. 41. Iss. 16. P. 34–47. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.09.018.
9. *Zhang C., Boesl B., Agarwal A.* Oxidation resistance of tantalum carbide-hafnium carbide solid solutions under the extreme conditions of a plasma jet. *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. Iss. 17. P. 14798–14806. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.07.227.
10. *Savvatimskiy A.I., Onufriev S.V., Muboyadzhyan S.A.* Thermophysical properties of the most refractory carbide $\text{Ta}_{0.8}\text{Hf}_{0.2}\text{C}$ under high temperatures (2000–5000 K). *J. Eur. Ceram. Soc.* 2019. Vol. 39. Iss. 4. P. 907–914. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.030.
11. *Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Levashov E.A., Vorotilo S.* SHS processing and consolidation of Ta–Ti–C, Ta–Zr–C, and Ta–Hf–C carbides for ultra-high-temperatures application. *Adv. Eng. Mater.* 2018. Vol. 20. Iss. 8. P. 1701075. DOI: 10.1002/adem.201701075.
12. *Hong Q.J., Van De Walle A.* Prediction of the material with highest known melting point from ab initio molecular dynamics calculations. *Phys. Rev. B.* 2015. Vol. 92. Iss. 2. P. 020104. DOI: 10.1103/PhysRevB.92.020104.
13. *Сеплярский Б.С., Брауэр Г.Б., Тарасов А.Г.* Закономерности горения «безгазовой» системы $\text{Ti} + 0,5\text{C}$ в спутном потоке азота. *Физика горения и взрыва.* 2011. No. 3. С. 52–59.
14. *Сеплярский Б.С., Брауэр Г.Б., Тарасов А.Г.* Combustion of the gasless system $\text{Ti} + 0.5\text{C}$ in a nitrogen coflow. *Fizika goreniya i vzryva.* 2011. Vol. 3. P. 52–59 (In Russ.).
15. ГОСТ 20018-74 (СТ СЭВ 1253-78, ИСО 3369-75) Сплавы твердые спеченные. Метод определения плотности (с изменениями № 1, 2, 3). М.: Изд-во стандартов, 1991.
16. ГОСТ 20018-74 (ST SEV 1253-78, ISO 3369-75) Sintered hard alloys. Density determination method. Moscow: Izdatel'stvo standartov, 1991 (In Russ.).
17. ГОСТ 2999–75. Металлы и сплавы. Метод измерения твердости по Виккерсу (с изм. 1, 2). Управление стандартизации и сертификации сырья и материалов. Изд-во стандартов, 1986.
18. ГОСТ 2999–75. Metals and alloys. Vickers hardness measurement method. reissue. Management of standardization and certification of raw materials and materials. Moscow: Izdatel'stvo standartov, 1986 (In Russ.).
19. *Mukasyan A.S., Rogachev A.S.* Combustion synthesis: mechanically induced nanostructured materials. *J. Mater. Sci.* 2017. Vol. 52. P. 11826–11833. DOI: 10.1007/s10853-017-1075-9.
20. *Ghaffari S.A., Faghihi-Sani M.A., Golestani-Fard F., Mandal H.* Spark plasma sintering of Ta–HfC UHTC via disilicides sintering aids. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2013. Vol. 33.

- Iss. 8. P. 1479–1484. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.01.017.
18. *Cedillos-Barraza O., Grasso S., Al Nasiri N., Jayaseelan D.D., Reece M.J., Lee W.E.* Sintering behaviour, solid solution formation and characterisation of TaC, HfC and TaC–HfC fabricated by spark plasma sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2016. Vol. 36. Iss. 7. P. 1539–1548. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.009.
19. *Zhang C., Gupta A., Seal S., Boesl B., Agarwal A.* Solid solution synthesis of tantalum carbide–hafnium carbide by spark plasma sintering. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2017. Vol. 100. Iss. 5. P. 1853–1862. DOI: 10.1111/jace.14778.
20. *Ivanov M.V., Perevalov T.V., Aliev V.S., Gritsenko V.A., Kaichev V.V.* Electronic structure of δ -Ta₂O₅ with oxygen vacancy: ab initio calculations and comparison with experiment. *J. Appl. Phys.* 2011. Vol. 110. Iss. 2. P. 024115. DOI: 10.1063/1.3606416.
21. *Fang Q., Zhang J.-Y., Wang Z., Modreanu M., O'Sullivan B.J., Hurley P.K., Leedham T.L., Hywel D., Audier M.A., Jimenez C., Senateur J.-P. Ian W. Boyda.* Interface of ultrathin HfO₂ films deposited by UV-photo-CVD. *Thin Solid Films.* 2004. Vol. 453. P. 203–207. DOI: 10.1016/j.tsf.2003.11.186.
22. *McCormack S.J., Tseng K.P., Weber R.J., Kapush D., Ushakov S.V., Navrotsky A., Kriven W.M.* In-situ determination of the HfO₂–Ta₂O₅-temperature phase diagram up to 3000 °C. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2019. Vol. 102. Iss. 11. P. 7028–7030. DOI: 10.1111/jace.16271.
23. *Yang Y., Perepezko J. H., Zhang C.* Oxidation synthesis of Hf₆Ta₂O₁₇ superstructures. *Mater. Chem. Phys.* 2017. Vol. 197. P. 154–162. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.04.055.
24. *Zhang C., Boesl B., Agarwal A.* Oxidation resistance of tantalum carbide–hafnium carbide solid solutions under the extreme conditions of a plasma jet. *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. Iss. 17. P. 14798–14806. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.07.227.

УДК 666.3 + 544.01

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-3-55-62

Уточнение эвтектического состава в системе $\text{LaB}_6\text{--VB}_2$

© 2022 г. **Е.С. Новоселов¹, В.И. Альмяшев², Д.Д. Несмелов¹, Д.П. Данилович¹**¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) (СПбГТИ (ТУ)), г. Санкт-Петербург, Россия² Научно-исследовательский технологический институт (НИТИ) им. А.П. Александрова, г. Сосновый Бор, Ленинградская обл., Россия

Статья поступила в редакцию 29.04.2022 г., доработана 14.07.2022 г., подписана в печать 18.07.2022 г.

Аннотация: Сплав с эвтектической структурой системы $\text{LaB}_6\text{--VB}_2$ был получен индукционной плавкой методом холодного тигля с последующей кристаллизацией. Мольное соотношение компонентов в исходной порошковой смеси составляло 35 : 65. Методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа исследованы структура и состав материала $\text{LaB}_6\text{--VB}_2$. Состав сплава представлен двумя фазами боридов – кубическим LaB_6 и гексагональным VB_2 . Двухфазные эвтектические области размером до 500 мкм представляют собой матрицу LaB_6 , наполненную волокнами VB_2 (нитевидными, стержневыми кристаллами) толщиной 0,8–2,0 мкм, которые преимущественно ориентированы вдоль направления температурного градиента, возникшего при охлаждении расплава, т.е. от внешней поверхности образца к его центру. С помощью метода анализа интегральной площади фаз установлен состав эвтектики: 42 ± 1 мол. % LaB_6 и 58 ± 1 мол. % VB_2 .

Ключевые слова: гексаборид лантана, диборид ванадия, эвтектика, метод холодного тигля, анизотропия.

Новоселов Е.С. – инженер кафедры химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов (ХТТНСМ), СПбГТИ (ТУ) (190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр-т, 26). E-mail: lehmann330@gmail.com.

Альмяшев В.И. – начальник отдела исследований тяжелых аварий, НИТИ им. А.П. Александрова (188540, Ленинградская обл., г. Сосновый Бор, Копорское шоссе, 72). E-mail: vac@mail.ru.

Несмелов Д.Д. – доцент кафедры ХТТНСМ, СПбГТИ (ТУ). E-mail: dnesmelov@yandex.ru.

Данилович Д.П. – доцент кафедры ХТТНСМ, СПбГТИ (ТУ). E-mail: dmitrydanilovich@gmail.com.

Для цитирования: Новоселов Е.С., Альмяшев В.И., Несмелов Д.Д., Данилович Д.П. Уточнение эвтектического состава в системе $\text{LaB}_6\text{--VB}_2$. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2022. Т. 16. № 3. С. 55–62. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-3-55-62.

Refinement of the eutectic composition in the $\text{LaB}_6\text{--VB}_2$ system

E.S. Novoselov¹, V.I. Almyashev², D.D. Nesmelov¹, D.P. Danilovich¹¹ Saint-Peterburg State Institute of Technology (SPSIT), Saint-Petersburg, Russia² Alexandrov NITI, Leningrad Region, Sosnovy Bor, Russia

Received 29.04.2022, revised 14.07.2022, accepted for publication 18.07.2022

Abstract: The $\text{LaB}_6\text{--VB}_2$ alloy with the eutectic structure was obtained by cold crucible induction melting followed by crystallization. The mole ratio of components in the initial powder mixture was 35 : 65. The structure and composition of the $\text{LaB}_6\text{--VB}_2$ material were studied by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and X-ray microanalysis. The composition of the alloy is represented by two boride phases — cubic LaB_6 and hexagonal VB_2 . Two-phase eutectic regions up to 500 μm in size represent a LaB_6 matrix filled with 0.8–2.0 μm thick VB_2 fibers (filamentary, rod crystals). VB_2 fibers are predominantly oriented along the direction of the temperature gradient that appeared when cooling the melt, i.e. from the outer surface of the sample to its center. The integrated phase area analysis was used to determine the eutectic composition: 42 ± 1 mol% LaB_6 and 58 ± 1 mol% VB_2 .

Keywords: lanthanum hexaboride, vanadium diboride, eutectic, cold crucible method, anisotropy.

Novoselov E.S. – Engineer, Department of chemical technology of high-melting and silicate materials (CTHSM), Saint-Peterburg State Institute of Technology (SPSIT) (190013, Russia, Saint-Petersburg, Moskovskii pr., 26). E-mail: lehmann330@gmail.com.

Almjashev V.I. – Head of the Severe Accidents Research Department, Alexandrov NITI (188540, Russia, Leningrad Reg., Sosnovyj Bor, Koporskoe sh., 72). E-mail: vac@mail.ru.

Nesmelov D.D. – Associated professor, Department of CTHSM, SPSIT. E-mail: dnesmelov@yandex.ru.

Danilovich D.P. – Associated professor, Department of CTHSM, SPSIT. E-mail: dmitrydanilovich@gmail.com.

For citation: Novoselov E.S., Almjashev V.I., Nesmelov D.D., Danilovich D.P. Refinement of the eutectic composition in the $\text{LaB}_6\text{--VB}_2$ system. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2022. Vol. 16. No. 3. P. 55–62 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-3-55-62.

Введение

Материалы на основе квазибинарных систем, образованных гексаборидами редкоземельных металлов (в первую очередь — LaB_6) и диборидами переходных металлов (MB_2 , где М — Ti, Zr, Hf, Ta, Nb, V, Cr, W, Mo) уже несколько десятилетий являются объектом внимания исследователей благодаря своим выдающимся термоэмиссионным характеристикам [1–4]. По сравнению с традиционно применяемым для создания термоэмиссионных катодов поли- или монокристаллическим LaB_6 материалы на основе эвтектических систем $\text{LaB}_6\text{--MB}_2$ демонстрируют более низкие значения работы выхода электронов и более высокую плотность эмиссионного тока при одинаковых рабочих температурах. Как показано в работах [2, 5, 6], способ получения катода в значительной степени влияет на его термоэмиссионные характеристики: направленно-закристаллизованные катоды на основе систем $\text{LaB}_6\text{--VB}_2$ и $\text{LaB}_6\text{--ZrB}_2$ способны обеспечивать более высокие эмиссионные токи, чем их спеченные поликристаллические аналоги. Получаемые методом зонной плавки направленно-закристаллизованные катодные материалы обладают двухфазной структурой, где матричная фаза LaB_6 упорядоченно «армирована» стержневыми или пластинчатыми кристаллами фазы диборида.

Связанное с формированием специфической структуры повышение термоэмиссионных характеристик имеет большое значение для термокатодных материалов, однако для более широкого круга материалов важен еще один эффект, проявляемый направленно-закристаллизованными материалами на основе систем $\text{LaB}_6\text{--MB}_2$: существенное повышение физико-механических характеристик по сравнению с монокристаллическими и спеченными аналогами [7–13].

Для создания материалов на основе эвтектических систем $\text{LaB}_6\text{--MB}_2$ необходимо иметь достоверные данные о фазовых равновесиях в системах, составе и температуре эвтектики [14–23]. Так как экспериментальное получение этих данных для высокотемпературных систем бескислородных соединений представляет технически сложную задачу, имеющиеся литературные сведения немногочисленны. Кроме того, они требуют проверки, поскольку получены с использованием устаревших методик. Так, противоречивые данные об эвтектике между LaB_6 и VB_2 сообщаются в работах [14, 15], что, вероятно, связано с ошибкой пересчета мольных концентраций в массовые.

Целью настоящего исследования было экспериментальное уточнение состава эвтектики в системе $\text{LaB}_6\text{--VB}_2$. Также в задачи работы входило получение эвтектических композиций методом индукционной плавки без применения специальных установок для направленной кристаллизации, что представляет интерес в связи с более высокой доступностью этого способа в промышленности по сравнению с методом зонной плавки. В отличие от нее индукционная плавка не обеспечивает единства температурного градиента в объеме материала. Поэтому представляет интерес оценка упорядоченности структуры — формирования непрерывной эвтектической структуры или образования отдельных эвтектических областей с различной ориентацией.

Методика исследования

Бориды лантана и ванадия синтезировали бортермическим восстановлением оксидов с использованием коммерческих порошков La_2O_3 (чистота

99,99 %), V_2O_5 (99,0 %) и аморфного бора (99,0 %). Синтез проводили в вакуумной печи сопротивления при температурах 1650 °C (LaB_6) и 1200 °C (VB_2) с изотермической выдержкой 1 ч при давлении остаточных газов 0,1–10 Па.

Средний размер частиц синтезированных порошков LaB_6 и VB_2 , определенный с помощью лазерной дифракции, составлял 5–10 мкм. Порошки содержали только целевые фазы кубического LaB_6 и гексагонального VB_2 без содержания исходных компонентов и других кристаллических фаз. Элементный анализ показал наличие кислорода, адсорбированного по поверхности частиц в количестве 1,2 мас.%. Смешение и измельчение порошков до достижения среднего размера частиц 1,5 мкм проводили в атриторе UnionProcess HD-1 («Union Process», США) мелющими телами из карбида кремния в среде бензина-растворителя БР-1 в течение 6 ч. За счет износа мелющих тел в смесь было внесено около 0,7 мас.% SiC.

Концентрация компонентов в смеси была выбрана в соответствии с точкой эвтектики, по данным [14, 15]. В работе [14] приводится мольное содержание VB_2 в эвтектике, равное 69 мол.%, что соответствует массовой концентрации VB_2 44 мас.%. Однако согласно [14, 15] массовое содержание VB_2 составляет 40 мас.%. Вероятно, это расхождение является следствием ошибки при пересчете концентраций в работе [14], поэтому для приготовления экспериментальной смеси нами было выбрано ее значение 40 мас.% (65 мол.%) VB_2 .

После сушки из полученного порошка с помощью гидравлического пресса формовали образцы в форме цилиндров диаметром 40 мм и высотой 40 мм. Индукционную плавку образцов осуществляли методом холодного тигля в потоке аргона по методике, примененной в [22], с использованием установок Расплав 2 и Расплав 3 (Россия).

Полученный закристаллизованный слиток был разрезан в двух взаимно перпендикулярных направлениях с помощью алмазного отрезного диска.

Анализ микроструктуры отполированных шлифов сплавов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan Vega 3SBH (Чехия).

Рентгенофазовый анализ исходных компонентов, синтезированных порошков и закристаллизованных сплавов выполняли на многофункциональном порошковом дифрактометре Rigaku

SmartLab 3 (Япония) в диапазоне углов $2\theta = 10^\circ\text{--}80^\circ$ (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, шаг съемки $0,01^\circ$). Оценку фазового состава и параметров элементарной ячейки фаз осуществляли с использованием программы SmartLab Studio 3 и базы дифракционных стандартов ICDD PDF-2.

Определение концентрации компонентов в эвтектическом сплаве проводили тремя альтернативными способами:

— микрорентгеноспектральным анализом (EDX) элементного состава на рентгеновском энергодисперсионном микроанализаторе Aztec X-Act («Oxford Instruments», Великобритания);

— методом полнопрофильного рентгеноструктурного анализа (FP XRD) с помощью программы SmartLab Studio 3;

— по интегральной площади фаз (IAP) на СЭМ-снимках шлифов с использованием программного комплекса анализа изображений Thermo Lite (Россия).

Результаты и их обсуждение

Результаты СЭМ-анализа структуры закристаллизованного сплава $LaB_6\text{--}VB_2$ показаны на рис. 1. Сплав в основном состоит из обширных (до 500 мкм) двухфазных эвтектических областей, в которых протяженные в направлении кристаллографической оси «с» волокна (нитевидные, стержневые кристаллы) гексагонального VB_2 располагаются в матрице LaB_6 (рис. 1, а, б). Волокна VB_2 преимущественно ориентированы вдоль направления температурного градиента, возникшего при охлаждении расплава, т.е. от внешней поверхности образца к его центру, однако встречаются и локальные отклонения от преимущественного направления (рис. 1, в). Степень упорядоченности структуры ожидаемо ниже, чем у материалов, полученных методом зонной плавки [2–13].

Однако в сравнении со сплавом $LaB_6\text{--}NbB_2\text{--}W_2B_5$, полученным нами ранее путем электродуговой плавки [23], в образце $LaB_6\text{--}VB_2$, полученном методом холодного тигля, взаимное расположение эвтектических областей является более упорядоченным. В зависимости от скорости охлаждения расплава в локальной области диаметр волокон VB_2 варьируется в пределах 0,8–2,0 мкм, и при превышении 2 мкм волокна приобретают склонность к объединению (рис. 1, г). В ряде случаев, вероятно в местах отклонения от заданной концентрации

в процессе шихтовки, образовались крупные (до 100 мкм) однофазные области VB_2 с характерными округлыми контурами (рис. 1, δ). Кроме кон-

центрационных отклонений это могло стать следствием присутствия примесей оксидов ванадия на поверхности VB_2 , препятствующих контактному

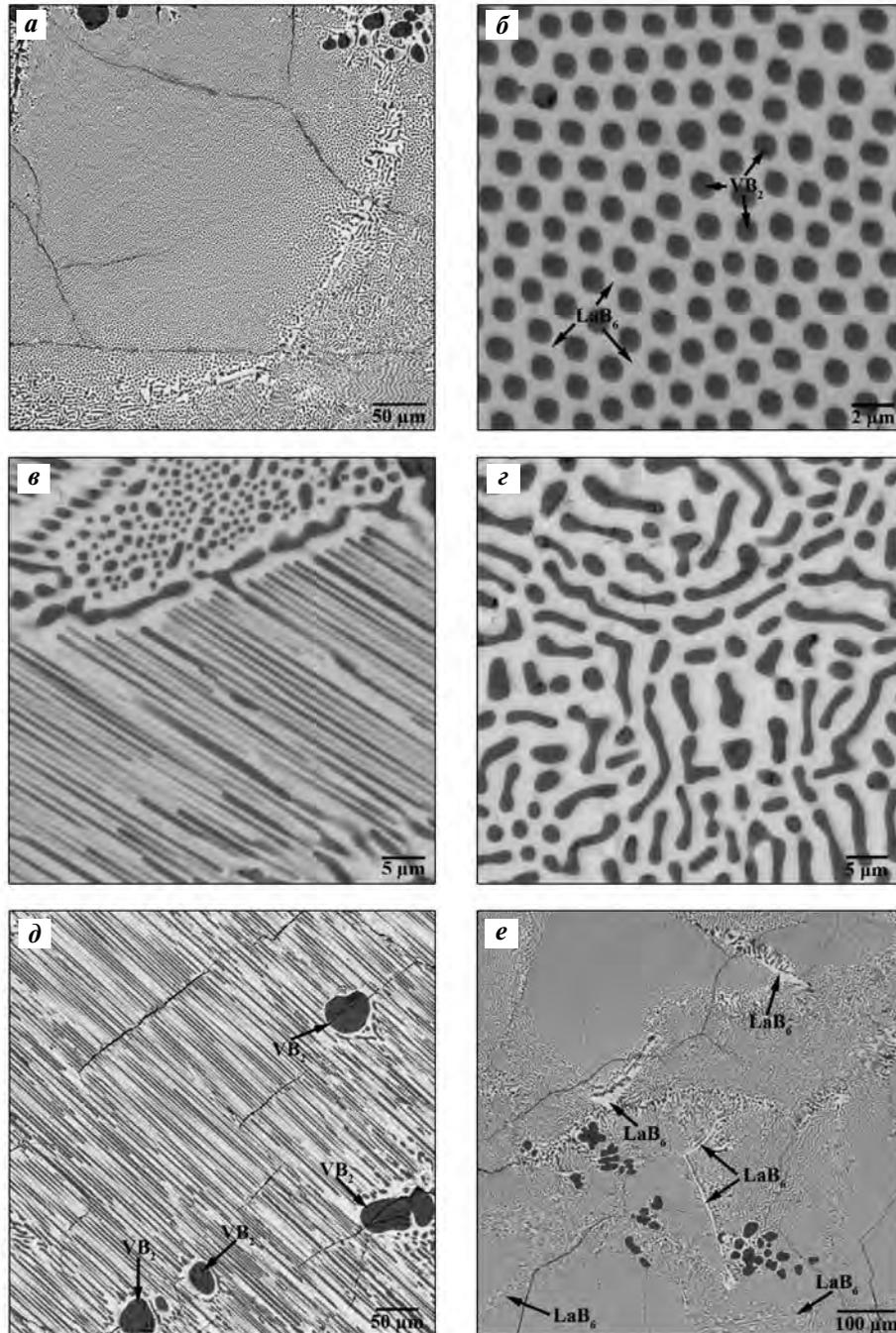


Рис. 1. Структура сплава $\text{LaB}_6\text{--VB}_2$ (СЭМ)

a – общий вид структуры сплава; *б* – область упорядоченной квазибинарной эвтектики; *в* – область квазибинарной эвтектики с различной ориентацией стержней; *г* – область эвтектики грубого конгломерата; *д, е* – области квазибинарной эвтектики с крупными однофазными включениями VB_2 и LaB_6

Fig. 1. $\text{LaB}_6\text{--VB}_2$ alloy structure (SEM)

a – general view of alloy structure; *б* – area of ordered quasibinary eutectic; *в* – area of quasibinary eutectic with different rod orientation; *г* – area of coarse conglomerate eutectic; *д, е* – areas of quasibinary eutectic with large single-phase VB_2 and LaB_6 inclusions

взаимодействию боридов La и V в расплаве. Между некоторыми эвтектическими областями также наблюдаются протяженные криволинейные «пленки» LaB_6 (рис. 1, е) толщиной до 10 мкм.

Таким образом, помимо эвтектических участков в структуре исследуемого сплава присутствуют области кристаллизации как VB_2 , так и LaB_6 , что не позволяет однозначно утверждать, относится ли выбранный состав (эвтектический, согласно [14, 15]) к доэвтектической или заэвтектической области квазибинарного сечения $\text{LaB}_6\text{--VB}_2$.

Результаты рентгенофазового анализа подтвердили двухфазный состав сплава (рис. 2). Кроме гексагонального VB_2 и кубического LaB_6 кристаллических фаз не зафиксировано. Дифрактограммы, полученные при съемке с двух взаимно перпендикулярных сечений закристаллизованных сплавов, различаются соотношением интенсивности рефлексов от различных семейств атомных плоскостей. Следует отметить, что анализируемая поверхность шлифов *A* и *B* содержала как поперечные, так и продольные сечения, но с различным соотношением их площадей. Кроме того, вследствие уже отмеченной направленности температурных градиентов при кристаллизации сплава неизбежным является присутствие в структуре эвтектических областей, ориентиро-

ванных под произвольными углами к поверхности шлифа.

Аномально высокая интенсивность рефлексов (100) и (200) LaB_6 сильно выражена на дифрактограмме *B*, в отличие от *A*, где в меньшей степени, но присутствует их превышение над пиком (110) (см. рис. 2), который в карточке стандарта обладает 100 %-ной интенсивностью. Для VB_2 можно отметить аномальную интенсивность рефлекса (100) на дифрактограмме *B*. Отмеченные отклонения от кристаллографических стандартов связаны с анизотропным строением сплава и преимущественным отражением от соответствующих атомных плоскостей.

Параметры элементарной ячейки фаз LaB_6 и VB_2 близки к их стандартным значениям (табл. 1). Отсутствие значительных искажений кристаллической решетки подтверждает вывод авторов [14, 15] о незначительной растворимости LaB_6 и VB_2 в твердом состоянии.

Результаты определения концентрации компонентов в эвтектическом сплаве методами микро-рентгеноспектрального анализа (EDX), анализа интегральной площади фаз (IAP) и полнопрофильного рентгеноструктурного анализа (FP XRD) представлены в табл. 2. Там же для сравнения приводятся данные работ [14, 15].

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки фаз LaB_6 и VB_2 в закристаллизованном сплаве

Table 1. Unit cell parameters of LaB_6 and VB_2 phases in the crystallized alloy

Фаза	Эксперимент		Стандарт	
	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
LaB_6	$4,1562 \pm 0,0005$	—	2,1569	—
VB_2	$2,9974 \pm 0,0005$	$3,0560 \pm 0,0005$	2,9976	3,0562

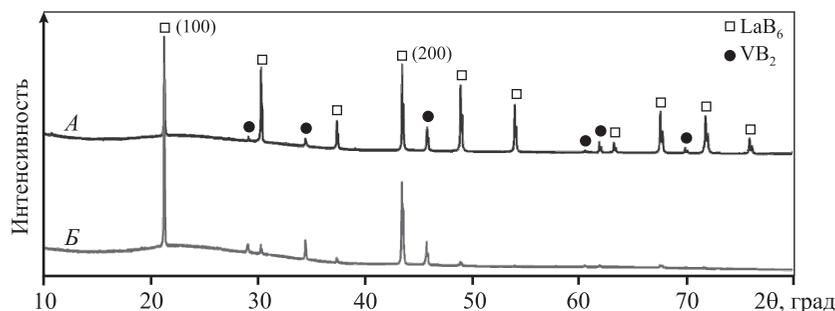


Рис. 2. Дифрактограмма сплава $\text{LaB}_6\text{--VB}_2$

A и *B* – шлифы с преимущественным содержанием поперечных (*A*) и продольных (*B*) сечений волокон VB_2

Fig. 2. XRD pattern of $\text{LaB}_6\text{--VB}_2$ alloy

A and *B* – polished sections with predominant content of transverse (*A*) and longitudinal (*B*) VB_2 fiber sections

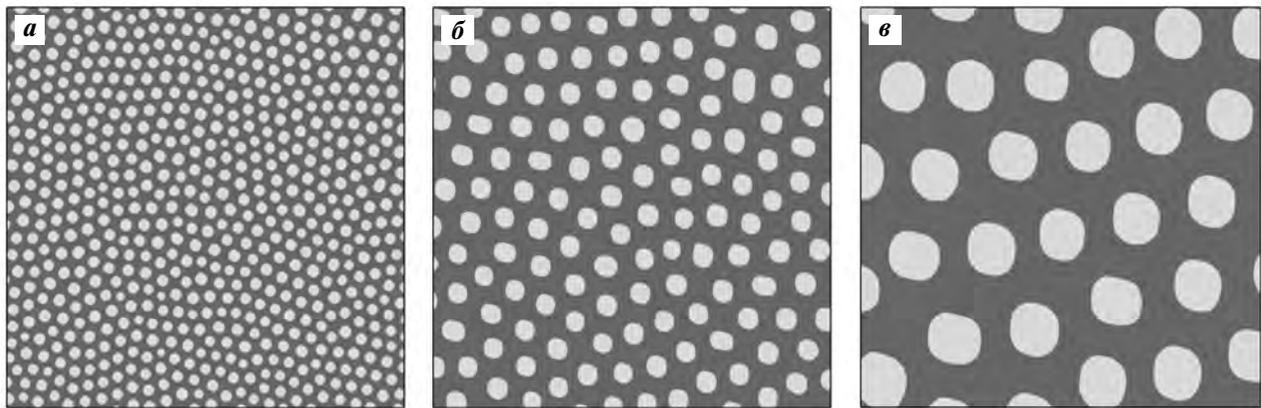


Рис. 3. Пример бинаризации микрофотографий эвтектических областей сплава $\text{LaB}_6\text{-VB}_2$
 а – увеличение $4500\times$, б – $12000\times$, в – $20000\times$

Fig. 3. Example of micrograph binarization for $\text{LaB}_6\text{-VB}_2$ alloy eutectic areas
 а – $4500\times$, б – $12000\times$, в – $20000\times$ magnification

Таблица 2. Содержание компонентов (мол.%) в эвтектическом сплаве $\text{LaB}_6\text{-VB}_2$

Table 2. Contents of components (mol.%) in $\text{LaB}_6\text{-VB}_2$ eutectic alloy

Метод определения	LaB_6	VB_2
IAP	42 ± 1	58 ± 1
EDX	38 ± 4	62 ± 4
FP XRD	35 ± 5	65 ± 5
По данным [14]	31	69
По данным [15]	35	65

Обнаруженную на этапе синтеза порошков боридов примесь кислорода в закристаллизованных образцах методом EDX не выявил. Это может быть связано с удалением кислорода в виде летучего субоксида бора (B_2O_2) как в процессе спекания опытных образцов, так и в ходе эксперимента по плавлению. Примесь карбида кремния, содержание которой после проведения совместного измельчения порошков боридов достигало $0,7 \text{ мас.}\%$, зафиксирована локально в периферийных областях закристаллизованного сплава, что может быть связано с гравитационным расслоением сплава вследствие различия плотностей фаз.

Рентгеноструктурный анализ не позволяет избирательно исследовать поверхность образца, поэтому полученный результат характеризует концентрации компонентов не только в эвтектике, но также и в крупных однофазных областях (см.

рис. 1, з–е), что существенно снижает точность данного способа применительно к нашим задачам. Методы IAP и EDX позволяют выбирать конкретную область образца для исследования, поэтому их использовали для анализа непосредственно в эвтектических областях. Однако вследствие большого содержания в исследуемой системе легких атомов бора погрешность (среднеквадратическое отклонение) измерения концентраций компонентов методом EDX также оказывается высокой.

Для многократных измерений с использованием IAP было подготовлено 20 бинаризованных микрофотографий эвтектических областей с поперечными сечениями волокон VB_2 из разных участков образцов (рис. 3). В результате статистической обработки полученных данных установлено, что в эвтектике содержится $42 \text{ мол.}\%$ LaB_6 и $58 \text{ мол.}\%$ VB_2 (среднеквадратическое отклонение 1%).

Заключение

В результате эксперимента по индукционной плавке и последующей кристаллизации образцов, предварительно отформованных из смеси порошков боридов LaB_6 и VB_2 , получены сплавы с характерной эвтектической структурой. Двухфазные эвтектические области размером до 500 мкм представляют собой матрицу LaB_6 , наполненную волокнами (нитевидными, стержневыми кристаллами) VB_2 толщиной $0,8\text{--}2,0 \text{ мкм}$. Волокна VB_2 преимущественно ориентированы вдоль направ-

ления температурного градиента, возникшего при охлаждении расплава, т.е. от внешней поверхности образца к его центру.

Фазовый состав сплавов представлен только двумя фазами боридов — кубическим LaB_6 и гексагональным VB_2 , без фиксируемой рентгеноструктурными методами взаимной растворимости в твердом состоянии.

В результате сравнения результатов определения концентраций компонентов сплава различными способами метод анализа интегральной площади фаз был выбран как наиболее адекватный задачам измерения концентрации компонентов в эвтектике. С его помощью установлен состав эвтектики: 42 ± 1 мол.% LaB_6 и 58 ± 1 мол.% VB_2 . Расхождение с литературными данными составляет 11 мол.% [14] и 7 мол.% [15].

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-73-10180.

Acknowledgments: *The research was funded by Russian Science Foundation Grant № 19-73-10180.*

Литература/References

1. Paderno Y.B., Taran A.A., Voronovich D.A., Paderno V.N., Filipov V.B. Thermionic properties of LaB_6 — $(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{B}_2$ material. *Funct. Mater.* 2008. Vol. 15. No. 1. P. 63. <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/137229>.
2. Taran A., Voronovich D., Oranskaya D., Filipov V., Podshyvalova O. Thermionic emission of LaB_6 — ZrB_2 quasi binary eutectic alloy with different ZrB_2 fibers orientation. *Funct. mater.* 2013. Vol. 20. No. 4. P. 485—488. DOI: 10.15407/fm20.04.485.
3. Yang X., Wang P., Wang Z., Hu K., Cheng H., Li Z., Zhang J. Microstructure, mechanical and thermionic emission properties of a directionally solidified LaB_6 — VB_2 eutectic composite. *Mater. Design.* 2017. Vol. 133. P. 299—306. DOI: 10.1016/j.matdes.2017.07.069.
4. Berger M.H., Back T.C., Soukiassian P., Martinotti D., Douillard L., Fairchild S.B., Boeckl J.J., Filipov V., Sayir A. Local investigation of the emissive properties of LaB_6 — ZrB_2 eutectics. *J. Mater. Sci.* 2017. Vol. 52. No. 10. P. 5537—5543. DOI: 10.1007/s10853-017-0816-0.
5. Paderno Y.B., Taran A.A., Ostrovski E.K., Paderno V.N., Filippov V.B. Manufacturing, structure and thermionic properties of lanthanum hexaboride based composite cathode materials. *Funct. mater.* 2001. Vol. 8. No. 4. P. 714—717.
6. Taran A., Voronovich D., Plankovskyy S., Paderno V., Filipov V. Review of LaB_6 , Re—W dispenser and BaHfO_3 —W cathode development. *IEEE Trans. Electr. Devic.* 2009. Vol. 56. No. 5. P. 760—765. DOI: 10.1109/TED.2009.2015615.
7. Deng H., Dickey E.C., Paderno Y., Paderno V., Filipov V., Sayir A. Crystallographic characterization and indentation mechanical properties of LaB_6 — ZrB_2 directionally solidified eutectics. *J. Mater. Sci.* 2004. Vol. 39. No. 19. P. 5987—5994. DOI: 10.1023/B:JMASC.0000041695.40772.56.
8. Bogomol I., Nishimura T., Vasylykiv O., Sakka Y., Loboda P. High-temperature strength of directionally reinforced LaB_6 — TiB_2 composite. *J. Alloys Compd.* 2010. Vol. 505. No. 1. P. 130—134. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.05.003.
9. Volkova H., Filipov V., Podrezov Y. The influence of Ti addition on fracture toughness and failure of directionally solidified LaB_6 — ZrB_2 eutectic composite with monocrystalline matrix. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2014. Vol. 34. No. 14. P. 3399—3405. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.03.018.
10. Bogomol I., Nishimura T., Nesterenko Y., Vasylykiv O., Sakka Y., Loboda P. The bending strength temperature dependence of the directionally solidified eutectic LaB_6 — ZrB_2 composite. *J. Alloys Compd.* 2011. Vol. 509. No. 20. P. 6123—6129. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.02.176.
11. Chen C.M., Zhang L.T., Zhou W.C. Characterization of LaB_6 — ZrB_2 eutectic composite grown by the floating zone method. *J. Cryst. Growth.* 1998. Vol. 191. No. 4. P. 873—878. DOI: 10.1016/S0022-0248(98)00358-3.
12. Bogomol I., Loboda P. Directionally solidified ceramic eutectics for high-temperature applications. In: *MAX Phases and ultra-high temperature ceramics for extreme environments.* 2013. P. 303. DOI: 10.4018/978-1-4666-4066-5.ch010.
13. Soloviova T. O., Karasevska O. P., Loboda P. I. Structure, residual stresses and mechanical properties of LaB_6 — TiB_2 ceramic composites. *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45. No. 7. P. 8677—8683. DOI:10.1016/j.ceramint.2019.01.189.
14. Орданьян С.С. О закономерностях взаимодействия в системах LaB_6 — $\text{Me}^{\text{IV-VI}}\text{B}_2$. *Неорганические материалы.* 1988. Т. 24. No. 2. С. 235—238.
15. Орданьян С.С. About regulations of interaction in LaB_6 — $\text{Me}^{\text{IV-VI}}\text{B}_2$ systems. *Neorgan. materialy.* 1988. Vol.24. No 2. P. 235—238 (In Russ.).
16. Орданьян С.С. Взаимодействие в системах LaB_6 — $\text{Me}^{\text{V}}\text{B}_2$. *Неорганические материалы.* 1984. Т. 20. No. 11. С. 1821—1824.
17. Орданьян С.С. Interaction in LaB_6 — $\text{Me}^{\text{V}}\text{B}_2$ systems. *Neorgan. materialy.* 1984. Vol. 20. No. 11. P. 1821—1824 (In Russ.).
18. Орданьян С. С., Падерно Ю. Б., Хорошилова И. К., Николаева Е.Е., Максимова Е.В. Взаимодействие в системе

- LaB₆—ZrB₂. Порошк. металлургия. 1983. No. 11(87). С. 87—90.
- Ordan'yan S.S., Paderno Y.B., Khoroshilova I.K., Nikolaeva E.E., Maksimova E.V. Interaction in the LaB₆—ZrB₂ system. *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* 1983. Vol. 22. No. 11. P. 946—948. DOI: 10.1007/BF00805556.
17. Орда́нъян С.С., Паде́рно Ю.Б., Хорошилова И.К., Николаева Е.Е. Взаимодействие в системе LaB₆—HfB₂. Порошк. металлургия. 1984. No. 2 (254). С. 79—81.
- Ordan'yan S. S., Paderno Y. B., Khoroshilova I. K., Nikolaeva E. E. Interaction in the LaB₆—HfB₂ system. *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* 1984. P. 23. No. 2. P. 157—159. DOI: 10.1007/BF00792275.
18. Орда́нъян С.С., Паде́рно Ю.Б., Николаева Е.Е., Хорошилова И.К. Взаимодействие в системе LaB₆—CrB₂. Порошк. металлургия. 1984. Т. 257. No. 5. С. 64—66.
- Ordan'yan S.S., Paderno Y.B., Nikolaeva E.E., Khoroshilova I.K. Interaction in the LaB₆—CrB₂ system. *Powder Metall. Met. Ceram.* 1984. Vol. 23. No. 5. P. 387—389. DOI: 10.1007/BF00796605.
19. Орда́нъян С.С., Несмелов Д.Д., Вихман С.В. Взаимодействие в системе LaB₆—W₂B₅. Неорган. материалы. 2009. Т. 45. No. 7. С. 1—4.
- Ordan'yan S.S., Nesmelov D.D., Vikhman S.V. Phase relations in the LaB₆—W₂B₅ system. *Inorg. Mater.* 2009. Vol. 45. No. 7. P. 754—757. DOI:10.1134/S0020168509070097.
20. Лобода П.И., Кисла Г.П., Богомол И.И., Сысоев М.А., Карасевская О.П. Фазовые равновесия в системе LaB₆—MoB₂. Неорган. материалы. 2009. Т. 45. No. 3. С. 288—291.
- Loboda P.I., Kisla G.P., Bogomol I.I., Sysoev M.A., Karasevskaya O.P. Phase relations in the LaB₆—MoB₂ system. *Inorg. Mater.* 2009. Vol. 45. No. 3. P. 246—249. DOI: 10.1134/S0020168509030042.
21. Kysla G., Loboda P. Ceramic materials of the quasi-binary LaB₆—MoB₂ system. *Process. Appl. Ceram.* 2007. Vol. 1. No. 1-2. P. 19—22. DOI: 10.2298/PAC0702019K.
22. Бешта С.В., Крушинов Е.В., Альмяшев В.И., Витоль С.А., Мезенцева Л.П., Петров Ю.Б., Лопух Д.Б., Хабенский В.Б., Баррачин М., Хеллманн З., Гусаров В.В. Фазовые соотношения в системе ZrO₂—FeO. Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. No. 2. С. 367—374.
- Beshta S.V., Krushinov E.V., Al'myashev V.I., Vitol' S.A., Mezentseva L.P., Petrov Yu.B., Lopukh D.B., Khabenskii V.B., Barrachin M., Hellmann S., Gusarov V.V. Phase relations in the ZrO₂—FeO system. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2006. Vol. 51. No. 2. P. 325—331. DOI: 10.1134/S0036023606020227.
23. Несмелов Д.Д., Новоселов Е.С., Вихман С.В. Кристаллизация эвтектических структур в системе LaB₆—W₂B₅—NbB₂. Физика и химия стекла. 2022. Vol. 48. No. 1. P. 34—43. DOI: 10.31857/S0132665122010097.
- Nesmelov D.D., Novoselov E.S., Vikhman S.V. Crystallization of eutectic structures in the LaB₆—W₂B₅—NbB₂ system. *Glass Phys. Chem.* 2022. Vol. 1. No.1. P. 23—29. DOI: 10.1134/S1087659622010096.

УДК 621.9.048

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-3-63-77

Влияние электроискровой обработки электродами из циркония на структуру и свойства никельсодержащего сплава, полученного селективным лазерным сплавлением

© 2022 г. **А.Е. Кудряшов, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, С.К. Муканов, М.И. Петржик, Е.А. Левашов**

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

Статья поступила в редакцию 14.03.2022 г., доработана 09.06.2022 г., подписана в печать 15.06.2022 г.

Аннотация: Для повышения эксплуатационных свойств Ni-содержащего сплава, полученного по технологии селективного лазерного сплавления (СЛС), наносили защитные покрытия методом электроискрового легирования (ЭИЛ) с использованием электродов из циркония. Кинетику массопереноса изучали на 5 различных частотно-энергетических режимах обработки. С помощью аналого-цифрового преобразователя установлены среднее количество импульсных разрядов, энергия единичных импульсов и суммарная энергия импульсных разрядов за 1 мин обработки (ΣE) для всех применяемых режимов. В низкоэнергетических условиях обработки ($\Sigma E = 1459 \div 2915$ Дж) наблюдался слабый массоперенос, привес массы катода фиксировался только в первые минуты. С увеличением времени обработки происходила убыль массы подложки. Шероховатость покрытий (R_a) варьировалась в диапазоне 3,9–7,2 мкм. На высокоэнергетических режимах ($\Sigma E = 5197 \div 17212$ Дж) из-за интенсивного нагрева электродов наблюдался устойчивый привес массы катода, но сформированные покрытия имели повышенную шероховатость: $R_a = 7,4 \div 8,6$ мкм. Параметр R_a для исходных СЛС-образцов составлял 10,7 мкм. Сформированные покрытия характеризовались толщиной 15–30 мкм, высокой сплошностью (до 100 %), твердостью 9,0–12,5 ГПа, модулем упругости 122–145 ГПа, коэффициентом трения 0,36–0,49. Проведение ЭИЛ-обработки способствовало росту износостойкости СЛС-сплава в 7,5–20,0 раз, а жаростойкости на 10–20 % ($t = 1150$ °С, $\tau = 30$ ч). Установлено, что наилучшими свойствами (твердость, модуль упругости, шероховатость износо- и жаростойкость) обладает покрытие, полученное на низкоэнергетическом режиме ЭИЛ с энергией $\Sigma E = 2915$ Дж.

Ключевые слова: электроискровое легирование (ЭИЛ), селективное лазерное сплавление (СЛС), жаропрочный сплав, цирконий, твердость, жаростойкость, износостойкость.

Кудряшов А.Е. – канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник лаборатории «In situ диагностика структурных превращений», НУЦ СВС, МИСиС–ИСМАН, НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1).
E-mail: aekudr@yandex.ru.

Кирюханцев-Корнеев Ф.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП), НИТУ «МИСиС»; зав. лабораторией «In situ диагностика структурных превращений», НУЦ СВС, МИСиС–ИСМАН. E-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru.

Муканов С.К. – канд. техн. наук, мл. науч. сотрудник лаборатории «In situ диагностика структурных превращений», НУЦ СВС, МИСиС–ИСМАН. E-mail: sam-mukanov@mail.ru.

Петржик М.И. – докт. техн. наук, профессор кафедры ПМиФП, НИТУ «МИСиС»; вед. науч. сотрудник лаборатории «In situ диагностика структурных превращений», НУЦ СВС, МИСиС–ИСМАН. E-mail: petrzhik@shs.misis.ru.

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

Для цитирования: Кудряшов А.Е., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Муканов С.К., Петржик М.И., Левашов Е.А. Влияние электроискровой обработки электродами из циркония на структуру и свойства никельсодержащего сплава, полученного селективным лазерным сплавлением. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2022. Т. 16. No. 3. С. 63–77. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-3-63-77.

The effect of electrospark deposition using zirconium electrodes on structure and properties of nickel-containing alloy obtained selective laser melting

A.E. Kudryashov, Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, S.K. Mukanov, M.I. Petrzhik, E.A. Levashov

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

Received 14.03.2022, revised 09.06.2022, accepted for publication 15.06.2022

Abstract: Protective coatings were applied by electrospark deposition (ESD) using zirconium electrodes to improve the performance of the Ni-containing alloy obtained using the selective laser melting (SLM) technology. The kinetics of mass transfer was studied in 5 different frequency-energy processing modes. An analog-to-digital converter was used to determine the average number of pulse discharges, single-pulse energy, and the total energy of pulse discharges for 1 min of processing (ΣE) for all the modes used. In low-energy processing modes ($\Sigma E = 1459 \pm 2915$ J), a weak mass transfer was observed, and the cathode weight gain was recorded only in the first minutes. As the processing time increased, a decrease in the substrate weight was observed. The roughness of coatings (R_a) varied in the range of 3.9–7.2 μm . In high-energy modes ($\Sigma E = 5197 \pm 17212$ J), due to intense electrode heating, a steady cathode weight gain was observed, but the formed coatings featured by increased roughness: $R_a = 7.4 \pm 8.6$ μm . The R_a parameter for the original SLM samples was 10.7 μm . The formed coatings featured by a thickness of 15–30 μm , high continuity (up to 100 %), hardness of 9.0–12.5 GPa, elastic modulus of 122–145 GPa, and friction coefficient of 0.36–0.49. The ESD processing promoted an increase in wear resistance of the SLM alloy by 7.5–20 times, and oxidation resistance by 10–20 % ($t = 1150$ °C, $\tau = 30$ h). It was found that the coating obtained in the low-energy ESD mode with energy $\Sigma E = 2915$ J featured the best performance (hardness, modulus of elasticity, roughness, wear resistance and oxidation resistance).

Keywords: electrospark deposition (ESD), selective laser melting (SLM), heat-resistant alloy, zirconium, hardness, oxidation resistance, wear resistance.

Kudryashov A.E. – Cand. Sci. (Eng.), Leading researcher of the Laboratory «In situ diagnostics of structural transformations», Scientific-Educational Center of SHS, MISIS–ISMAN, NUST «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskiy pr., 4). E-mail: aekudr@yandex.ru.

Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. – Cand. Sci. (Eng.), Associate prof., Department of powder metallurgy and functional coatings (PM&FC), NUST «MISIS»; Head of the Laboratory «In situ diagnostics of structural transformations», Scientific-Educational Center of SHS, MISIS–ISMAN. E-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru.

Mukanov S.K. – Cand. Sci. (Eng.), Research assistant, Laboratory «In situ diagnostics of structural transformations», Scientific-Educational Center of SHS, MISIS–ISMAN. E-mail: sam-mukanov@mail.ru.

Petrzhik M.I. – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Department of PM&FC, NUST «MISIS»; Leading researcher, Laboratory «In situ diagnostics of structural transformations», Scientific-Educational Center of SHS, MISIS–ISMAN. E-mail: petrzhik@shs.misis.ru

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

For citation: Kudryashov A.E., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Mukanov S.K., Petrzhik M.I., Levashov E.A. The effect of electrospark deposition using zirconium electrodes on structure and properties of nickel-containing alloy obtained selective laser melting. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2022. Vol. 16. No. 3. P. 63–77 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-3-63-77.

Введение

Развитие авиакосмической техники требует разработки новых материалов и технологий. В настоящее время в мире активно проводятся исследования по созданию новых жаростойких материалов, в том числе на никелевой основе [1, 2].

Аддитивные технологии [3], в частности метод селективного лазерного сплавления (СЛС), наиболее перспективны для получения изделий с заданной геометрией. Однако изделиям, изготовленным методом СЛС, свойственны приповерхностные структурные дефекты, среди которых

наиболее опасны трещины, поры, непроплавленные частицы [4].

Наиболее эффективным способом повышения ресурса работы жаропрочных сплавов является применение защитных покрытий [5–8]. Для их нанесения на Ni-содержащие сплавы широко применяются ионно-плазменное осаждение [9, 10], методы газотермического напыления [11–13], шликерный метод [14] и электроискровое легирование (ЭИЛ) [15–20].

К преимуществам технологии ЭИЛ относятся: высокая адгезия покрытий, относительная просто-

та метода и применяемого оборудования, низкое энергопотребление, экологическая чистота, высокая рентабельность, возможность автоматизации процесса. Применение высокоэнергетических режимов электроискрового нанесения покрытий может обеспечить качественное восстановление изношенных поверхностей деталей машин.

ЭИЛ-обработка никелевого сплава ЖС6У электродом из сплава ХТН-61 (система Co—Cr—Nb) способствует повышению жаростойкости (до 1000 °С), износостойкости, твердости, а также снижению коэффициента трения [17]. Электроискровая обработка жаропрочного никелевого сплава ЭП 718-ИД (Inconel 718) СВС-электродами (Cr—Al—Si—В) также может увеличить его жаро- и износостойкость [18]. Повышение жаростойкости ЭП 718-ИД при обработке СВС-электродами (Mo—Si—В и Zr—Si—В) установлено в работах [19, 20].

Авторами [21] отмечено улучшение физико-механических и эксплуатационных характеристик ответственных авиационных литых изделий из никелевых сплавов при легировании 2—3 % Zr. Модифицирование никелевых сплавов цирконием (0,05—0,25 %) способствует росту микротвердости металлической матрицы и повышению жаропрочности литых деталей газотурбинных двигателей. Легирование цирконием и гафнием никелевых сплавов позволяет повысить адгезию оксидного слоя к поверхности сплава из-за снижения пористости на границе между оксидом и сплавом [22].

В связи с вышесказанным представляет интерес провести электроискровую обработку Ni-содержащего СЛС-сплава электродами из циркония. Предполагается, что проведение ЭИЛ будет способствовать как повышению жаростойкости сплава, так и устранению в нем поверхностных дефектов [16].

Многокомпонентные Zr-содержащие электроды нашли широкое практическое применение в различных областях. Например, для повышения жаростойкости твердых сплавов применяли композит ЦЛАБ 2 состава ZrB_2 — $ZrSi_2$ — LaB_6 со связкой Ni—Cr—Al (30 мол. %) [23] и электрод из $ZrSiO_4$ [24]. Для повышения износостойкости титанового сплава TC11 использовали высокоэнтропийный сплав CuNiSiTiZr [25] либо электрод $Zr_{65}Cu_{17,5}Al_{7,5}Ni_{10}$ [26, 27]. Сплав Vitreloy 1 ($Zr_{41,2}Ti_{13,8}Ni_{10}Cu_{12,5}Be_{22,5}$) был предложен для ремонта сварных швов изношенных объемных аморфных материалов и покрытий [28], а для защиты от

износа, коррозии и трибокоррозии нержавеющей стали AISI 304 проводили ЭИЛ-обработку в вакууме электродом TaC—ZrC—Mo—Ni [29]. Авторами [30, 31] цирконий рекомендовано применять только в качестве связки электродного материала.

Несмотря на широкое применение многокомпонентных Zr-содержащих электродов, чистый цирконий имеет ограниченное применение. Для повышения качества штампового инструмента из стали Х12МФ предлагается на первом этапе проводить ЭИЛ цирконием, а на втором — индукционную химико-термическую обработку в углеродсодержащей пасте [32]. В работе [33] цирконий рекомендован в качестве материала анода для обработки титанового сплава BT20 с целью повышения его износо- и жаростойкости, а в [34] — для увеличения стойкости режущих инструментов.

Целью настоящей работы являлось изучение особенностей массопереноса, структуры, состава и свойств электроискровых покрытий на Ni-содержащем СЛС-сплаве, полученных с использованием электродов из циркония.

Материалы и методы исследований

В качестве материала подложки (катода) применялся Ni-содержащий СЛС-сплав следующего состава, мас. %: Ni — 53,75, Al — 24,07, Cr — 13,73, Co — 7,66, Hf — 0,79 [35]. Размер образцов составлял 7 мм × 9 мм × 7 мм.

Материал электрода (анода) — цирконий йодидный (ТУ 95 46-97) состава, мас. %: Zr — основа, Fe — 0,03, Cu — 0,003, Ni — 0,01, C — 0,008, Si — 0,008, N — 0,005, O — 0,05, Al — 0,005, Cr — 0,002, Hf — 0,01, В — 0,00005, Ti — 0,005. Размер образцов — 3 мм × 3 мм × 50 мм.

Электроискровую обработку проводили на установках Alier-Metal 303, Alier-Metal 30 и универсальном стенде Alier-Metal 2002 (ООО «НПО «МЕТАЛЛ» — «SCINTI SRL», Россия—Молдова) на 5 различных частотно-энергетических режимах, параметры которых представлены в табл. 1.

Формирование поверхностного слоя осуществляли в среде аргона (99,995 %). После обработки электрод и подложку выдерживали в ванне с аргоном до полного охлаждения.

Для измерения энергетических характеристик импульсных разрядов к электроискровой установке был подключен быстродействующий модуль аналого-цифрового преобразователя (АЦП) E20-10

Таблица 1. Параметры режимов ЭИЛ-обработки

Table 1. Parameters of ESD processing modes

Режим	Установка Alier-Metal	Сила тока I , А	Длительность импульса τ , мкс	Частота импульсов f , Гц	N_{cp}	E_{cp} , 10^{-3} Дж	ΣE , Дж
1	303	120	20	3 000	66 895	43,57	2915
2	30	170	25	3 000	128 764	133,67	17212
3	30	170	25	1 500	49 829	104,29	5197
4	2002	340	6	15 000	262 803	5,55	1459
5	2002	340	8	10 000	257 270	10,27	2642

Примечание. Частота вибрации электрода составляла 600 Гц.

(«L-Card», Россия). Запись исходных данных осуществлялась автоматически с применением компьютерной программы LGraph 2 (многоканальный регистратор-самописец). Длительность записи информации составляла 10 с. Параметры (энергия единичного импульсного разряда (E), количество импульсов (N) и суммарная энергия за 1 мин обработки (ΣE)), характеризующие энергетический режим обработки, определялись с помощью компьютерной программы Matlab, адаптированной к процессу ЭИЛ.

Кинетику массопереноса (удельную эрозию анода (ΔA_i) и удельный привес катода (ΔK_i)) определяли гравиметрическим методом на аналитических весах марки KERN 770 (Германия) с точностью 10^{-5} г. Измерение масс катода и анода проводили после каждой минуты ЭИЛ-обработки. Суммарный привес катода (см^3) определяли по формуле [30]

$$\Sigma \Delta K_i = (\Delta K_1 + \Delta K_2 + \dots + \Delta K_{10}) / \rho, \quad (1)$$

где ΔK_i — привес катода за i мин легирования ($i = 1, 2 \dots 10$), г; ρ — плотность электродного материала, г/см³.

Суммарную эрозию анода $\Sigma \Delta A_i$ рассчитывали аналогично.

Заливку образцов в токопроводящую смолу для изготовления шлифов осуществляли на установке CitoPress-1 («Struers», Дания). Шлифовку и полировку проводили на автоматизированной машине RotoPol-21 («Struers»). Для предварительной механической обработки образцов использовали шлифовальную бумагу с разной зернистостью абразива. Полировку образцов осуществляли с использованием оксидной суспензии SiO₂ с размером абразивных частиц 0,05 мкм. Металлографический анализ шлифов проводили на оптическом

микроскопе Neophot-32 («Carl Zeiss», Германия). Толщину и сплошность покрытий оценивали при увеличениях 500 \times и 200 \times соответственно.

Съемку рентгеновских дифрактограмм электроискровых покрытий проводили на автоматизированном дифрактометре ДРОН 4 с использованием монохроматического CuK α -излучения в режиме шагового сканирования в интервале углов $2\theta = 10^\circ \div 110^\circ$ (шаг съемки составлял 0,1 $^\circ$, экспозиция — 3÷6 с). Методики качественного и количественного фазового анализа приведены в работах [36, 37].

Микроструктуры образцов исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью микроскопа S-3400N («Hitachi», Япония), оснащенного энергодисперсионным спектрометром NORAN 7 («Thermo Fisher Scientific Inc», США).

Исследование топографии поверхности образцов и дорожек износа проводили на оптическом профилометре WYKO NT 1100 («VEECO», США).

Механические свойства, включая твердость (H) и модуль упругости (E), определяли на поперечных шлифах методом измерительного индентирования в Испытательной лаборатории функциональных поверхностей НИТУ «МИСиС» с помощью нанотвердомера Nano-Hardness Tester («CSM Instruments», Швейцария), оснащенного алмазным индентором Берковича. Величины H и E оценивали по ГОСТ Р 8.748-2011 (ISO 14577) [38], используя значение 0,3 от коэффициента Пуассона. Условия измерений были следующими: максимальная нагрузка 20 мН, погрешность вертикального позиционирования индентора 0,3 нм, время выдержки 5 с.

Исследование трибологических свойств образцов проводили на автоматизированной ма-

шине трения Tribometer («CSM Instruments») по схеме «стержень—пластина» при возвратно-поступательном движении. В качестве контртела использовали шарик диаметром 3 мм из сплава WC—Co. Условия испытаний: длина дорожки 4 мм, прикладываемая нагрузка 1 Н, максимальная скорость 5 см/с.

Жаростойкость покрытий оценивали по привесу образцов, отожженных на воздухе в электропечи SNOL 7.2/1200 при температуре 1150 °С и суммарной выдержке 30 ч.

Результаты и их обсуждение

Зависимости суммарной эрозии анода ($\Sigma\Delta A_i$) и суммарного привеса катода ($\Sigma\Delta K_i$) от времени ЭИЛ представлены на рис. 1. Установлено, что на всех режимах с ростом продолжительности обработки увеличивается величина $\Sigma\Delta A_i$. Максимальное ее значение ($-73,17 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3$) достигнуто при использовании высокоэнергетического режима 2.

Характер зависимостей суммарного привеса катода от времени ЭИЛ определяется используемым режимом обработки. Так, при применении низкоэнергетических режимов (обр. 1, 4, 5) наблюдается привес массы катода в первоначальный момент, варьирующийся от 1 мин (режим 4) до 3 и 4 мин на режимах 5 и 1 соответственно. С увеличением продолжительности обработки происходит убыль массы подложки. Минимальная величина $\Sigma\Delta K_i = -5,81 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3$ зафиксирована после 10 мин обработки на режиме 4.

При использовании высокоэнергетических режимов ЭИЛ 2 и 3 наблюдается устойчивый привес на катоде, однако из-за интенсивного нагрева электродов на обрабатываемых поверхностях формируются прижоги, сильно ухудшающие шероховатость. На практике такие поверхности необходимо подвергать дополнительной шлифовке. Из-за образования прижогов время обработки было снижено до 5 мин. Величина $\Sigma\Delta K_i$ составила $59,03 \cdot 10^{-4}$ и $22,42 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3$ при использовании режимов 2 и 3 соответственно.

Для сравнения при обработке электродом ZrSiB (состава, мас. %: ZrB₂ — 66, ZrSi₂ — 26, Si — 6, ZrO₂ — 2) сплава ЭП718 в режиме 1 значения $\Sigma\Delta K_i = 10,01 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3$, а $\Sigma\Delta A_i = -43,43 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3$ [20]. Более интенсивный массоперенос объясняется тем, что эрозия тугоплавких соединений на порядок выше, чем у металлов, вследствие их преимущественного хрупкого разрушения в процессе ЭИЛ [30].

Проведен анализ данных, полученных с помощью АЦП, включая энергию единичных импульсов (средние значения за время обработки (E_{cp})), суммарную энергию импульсных разрядов за 1 мин обработки (ΣE), а также определено сред-

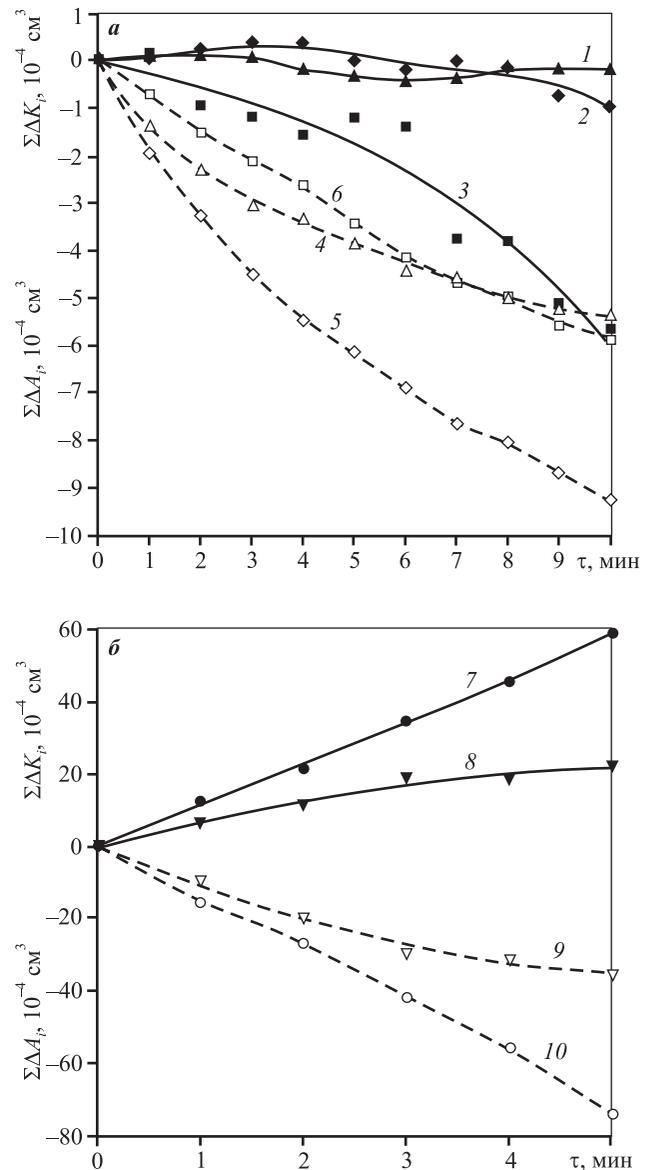


Рис. 1. Зависимость суммарной эрозии анода $\Sigma\Delta A_i$ (штриховые линии, светлые значки) и суммарного привеса катода $\Sigma\Delta K_i$ (сплошные линии, темные значки) от времени ЭИЛ

Кривые 1, 4 — 5-й режим ($\blacktriangle, \triangle$); 2, 5 — 1-й (\blacklozenge, \lozenge); 3, 6 — 4-й (\blacksquare, \square); 7, 10 — 2-й (\bullet, \circ); 8, 9 — 3-й ($\blacktriangledown, \triangledown$)

Fig. 1. Total anode erosion $\Sigma\Delta A_i$ (dashed lines, light symbols) and total cathode weight gain $\Sigma\Delta K_i$ (solid lines, dark symbols) depending on ESD time

Curves 1, 4 — Mode 5 ($\blacktriangle, \triangle$); 2, 5 — Mode 1 (\blacklozenge, \lozenge); 3, 6 — Mode 4 (\blacksquare, \square); 7, 10 — Mode 2 (\bullet, \circ); 8, 9 — Mode 3 ($\blacktriangledown, \triangledown$)

нее количество импульсных разрядов за 1 мин для каждого режима ($N_{\text{ср}}$) (см. табл. 1).

Установлено, что на режиме 2 величина ΣE максимальна и составляет 17212 Дж. При использовании режима 4, характеризующегося короткой длительностью и наибольшей частотой импульсных разрядов, суммарная энергия минимальная — 1459 Дж.

В результате обработки в низкоэнергетических условиях наблюдается невысокая скорость формирования покрытий, а при использовании высокоэнергетических режимов из-за интенсивного нагрева электродов имеет место высокая производительность процесса ЭИЛ, однако шероховатость поверхности получаемых покрытий при этом неудовлетворительная.

Для нанесения покрытий на образцы СЛС-сплава было выбрано оптимальное время ЭИЛ-обработки площади 1 см^2 , которое составило 4 мин для низкоэнергетических режимов (1, 4, 5) и 1 мин для высокоэнергетических (2, 3). За это время формируются сплошные покрытия с удовлетворительной шероховатостью, значения которой, выраженные через параметр R_a (среднее арифметическое отклонение профиля), представлены в табл. 2. Видно, что применение ЭИЛ-обработки способствует снижению шероховатости СЛС-сплава в 1,3–2,8 раза. Минимальное ее значение показало покрытие 1.

Фазовый состав исследуемых покрытий представлен в табл. 3. Установлено, что в СЛС-сплаве присутствует только интерметаллид NiAl. В покрытии 1 наблюдаются алюминиды никеля (NiAl) с периодом решетки $a = 0,2886$ и $0,2922$ нм. Ее увеличение может быть связано с внедрением атомов Zr в NiAl в процессе ЭИЛ (состав $\text{Al}_{11,45}\text{Ni}_{49,83}\text{Zr}_{38,72}$). В этом образце также присутствуют интерметаллид ZrNi_2Al и оксинитрид циркония, образование которого, по-видимому, вызва-

но взаимодействием циркония с растворенным кислородом в СЛС-образцах. В покрытии 2, сформированном на максимальном энергетическом режиме, обнаружены интерметаллиды NiAl и ZrNi, а также оксид $\text{Zr}_3\text{NiO}(x)$. Кроме образца 1 фаза ZrNi_2Al наблюдается в покрытиях 3 и 4, в которых также присутствует фаза ZrCr_2 . Тройное интерметаллидное соединение ZrNi_2Al относится к фазам Гейслера, а двойной интерметаллид ZrCr_2 — к фазам Лавеса. Образование обеих фаз связано с взаимодействием циркония (материал анода) с элементами материала подложки в процессе ЭИЛ.

Стоит отметить, что оксинитриду циркония $\text{Zr}(\text{O},\text{N})$ с периодом решетки $a = 0,4585$ нм соответствует соединение $\text{Zr}_{85,56}\text{N}_{3,94}\text{O}_{10,5}$ (мас. %). Двойной оксид $\text{Zr}_3\text{NiO}(x)$ можно описать формулой $\text{Zr}_{80,86}\text{Ni}_{17,34}\text{O}_{1,8}$ ($a = 0,329$ нм, $b = 10,94$ нм, $c = 8,91$ нм).

Известно, что соединение ZrCr_2 плавится при $t = 1673$ °C [40], а температура плавления фазы ZrNi составляет 1260 °C [41]. Образование данных тугоплавких фаз должно способствовать повышению жаростойкости сформированных покрытий.

РЭМ-изображения поверхности ЭИЛ покрытий 1 и 3 представлены на рис. 2. Видно, что поверхностный слой характеризуется высокой сплошностью и состоит из растекшихся капель материала электрода. При применении высокоэнергетического режима 2 диаметр капли составляет ~450 мкм, а в случае высокочастотного режима 5 — порядка 170 мкм.

На рис. 3, а представлено РЭМ-изображение покрытия 5 (шлиф). Видно, что в результате ЭИЛ-обработки формируется покрытие с минимальным количеством дефектов. Трещин на границе между покрытием и подложкой не выявлено.

Таким образом, в результате электроискровой обработки на поверхности СЛС-сплава формиру-

Таблица 2. Свойства подложки и ЭИЛ-покрытий

Table 2. Properties of the substrate and ESD coatings

Образец (режим)	h , мкм	R_a , мкм	E , ГПа	H , ГПа
Подложка	—	10,7	162	6,9
1	15	3,9	140	12,3
2	20	8,6	122	9,0
3	30	7,4	145	12,5
4	15	5,0	136	11,1
5	15	7,2	142	10,7

Таблица 3. Фазовый состав подложки и ЭИЛ-покрытий

Table 3. Phase composition of the substrate and ESD coatings

Образец (режим)	Фаза	Тип решетки	Структурный тип	Об. доля, %	Мас. доля, %	Периоды решетки, нм
Подложка	NiAl	<i>B2</i>	<i>cP2/1</i>	100	100	$a = 0,2880$
1	NiAl	<i>B2</i>	<i>cP2/1</i>	45	44	$a = 0,2886$
	NiAl(Zr)	<i>B2</i>	<i>cP2/1</i>	2	30	$a = 0,2922$
	ZrNi ₂ Al	<i>D0.3</i>	<i>cF16/2</i>	9	10	$a = 0,6034$
	Zr (O,N)	<i>B1</i>	<i>cF8/2</i>	14	16	$a = 0,4656$
2	NiAl	<i>B2</i>	<i>cP2/1</i>	17	15	$a = 0,2877$
	ZrNi	<i>E9.3</i>	<i>cF96/1</i>	36	37	$a = 1,1985$
	Zr ₃ NiO(x)	<i>E1a</i>	<i>oC20/7</i>	47	48	$a = 3,304$ $b = 11,128$ $c = 8,679$
3	NiAl	<i>B2</i>	<i>cP2/1</i>	68	64	$a = 0,2881$
	ZrCr ₂	<i>C14</i>	<i>hP12/1</i>	13	15	$a = 0,5032$ $c = 0,8328$
	ZrNi ₂ Al	<i>D0.3</i>	<i>cF16/2</i>	10	11	$a = 0,6023$
	Zr (O,N)	<i>B1</i>	<i>cF8/2</i>	9	10	$a = 0,4637$
4	NiAl	<i>B2</i>	<i>cP2/1</i>	51	47	$a = 0,2879$
	ZrCr ₂	<i>C14</i>	<i>hP12/1</i>	22	24	$a = 0,5046$ $c = 0,8206$
	ZrNi ₂ Al	<i>D0.3</i>	<i>cF16/2</i>	13	14	$a = 0,6045$
	Zr (O,N)	<i>B1</i>	<i>cF8/2</i>	14	15	$a = 0,4646$
5	NiAl	<i>B2</i>	<i>cP2/1</i>	37	33	$a = 0,2882$
	Zr (O,N)	<i>B1</i>	<i>cF8/2</i>	38	41	$a = 0,4650$
	Zr ₃ NiO(x)	<i>E1a</i>	<i>oC20/7</i>	25	26	$a = 3,321$ $b = 11,118$ $c = 8,679$

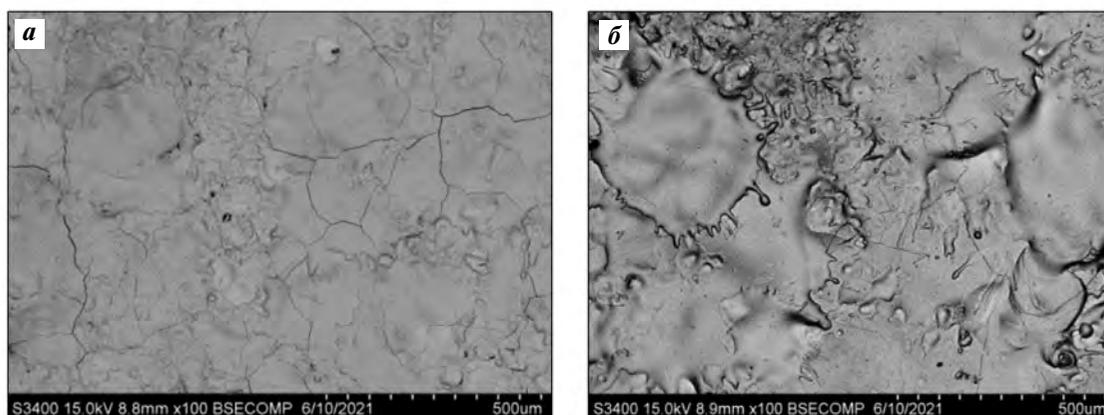


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности образцов ЭИЛ-покрытий 1 (а) и 3 (б)

Fig. 2. SEM images of surfaces of ESD coating samples 1 (a) and 3 (b)

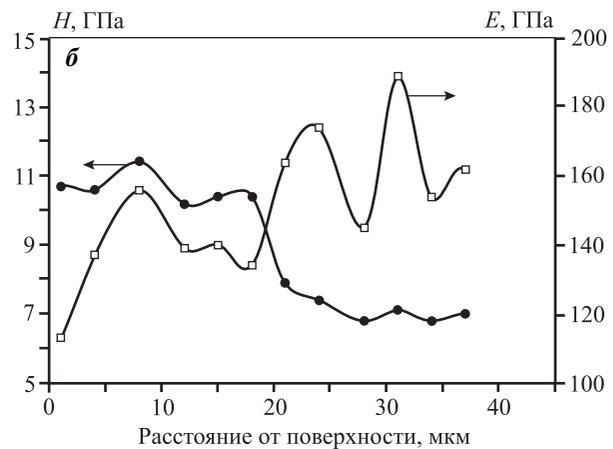
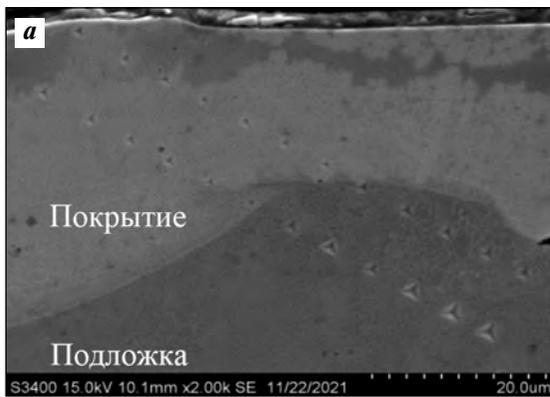


Рис. 3. РЭМ-изображение поперечного шлифа покрытия 5 (а) и распределение твердости (H) и модуля упругости (E) по его толщине (б)

Fig. 3. SEM image of Coating 5 cross-section (а) and hardness (H) and elastic modulus (E) distribution over the coating thickness (б)

ются покрытия с высокой сплошностью (до 100 %) и толщиной (h) до 30 мкм.

С помощью наноиндентирования установлены механические свойства исследуемых покрытий: $E = 122 \pm 145$ ГПа и $H = 9,0 \pm 12,5$ ГПа (см. табл. 2). Модуль упругости неупрочненного образца выше, чем у электроискровых покрытий и циркония (96,0—99,0 ГПа [42]), что объясняется взаимодействием Zr с элементами подложки в ходе ЭИЛ.

Применение ЭИЛ-обработки способствует увеличению твердости поверхностного слоя в 1,3—1,8 раза. На рис. 3, б представлено распределение значений твердости и модуля упругости по ширине поперечного шлифа покрытия 5. Видно, что с увеличением расстояния от поверхности значения H снижаются, а E увеличиваются.

При обработке электродом ZrSiB сплава ЭП718 сформированное покрытие характеризовалось более высокими твердостью (18,8 ГПа), модулем упругости (351,4 ГПа) и шероховатостью ($R_a = 5,80$ мкм) [20]. Максимальная твердость покрытия, полученного при обработке в вакууме подложки из никелевого сплава ЭП 741 электродом из сплава на основе NiAl, составляла 9,2 ГПа [43].

Результаты трибологических испытаний подложки и ЭИЛ-покрытий (коэффициент трения ($K_{тр}$) и приведенный износ) представлены в табл. 4. Установлено, что неупрочненный образец имеет минимальное значение $K_{тр} = 0,34$. Применение электроискровой обработки способству-

ет его увеличению: так, у ЭИЛ-покрытий $K_{тр} = 0,36 \pm 0,49$.

Минимальный коэффициент трения, равный 0,36, зафиксирован для образца 4. У покрытия 2, нанесенного в высокоэнергетическом режиме, в начале испытаний (до 5500 циклов) наблюдался низкий $K_{тр} \sim 0,33$, а к концу испытаний (7000 циклов) зафиксировано его увеличение до 0,49. По-видимому, в процессе эксперимента твердые продукты износа, находящиеся на поверхности дорожки, могут попадать в зону трения, тем самым способствуя росту этого показателя [44].

Покрытие, сформированное электродом ХТН-61 на жаропрочном никелевом сплаве ЭП718 ($E = 0,3$ Дж, $f = 1000$ Гц, $\tau = 50$ мкс), характеризовалось $K_{тр} = 0,18$. Такое низкое значение было обусловлено полировкой поверхностного слоя [17].

Выявлено, что неупрочненный образец из Ni-содержащего сплава (табл. 4) характеризуется максимальной величиной приведенного износа (т.е. минимальной износостойкостью). Электроискровая обработка электродом из циркония способствует снижению величины приведенного износа, при этом лучшие результаты достигаются в случае покрытия 1.

После трибологических испытаний на поверхности дорожки неупрочненного образца наблюдались трещины, появление которых, возможно, связано с возникновением в нем сдвиговых напряжений под действием нагрузки. У образцов с покрытиями 1, 2, 3 и 5 установлен частичный износ. На дне дорожек данных покрытий было выявлено

Таблица 4. Результаты трибологических испытаний подложки и ЭИЛ-покрытий

Table 4. Tribology test results for the substrate and ESD coatings

Образец (режим)	Приведенный износ, $10^{-5} \text{ мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$	$K_{\text{тр}}$			
		Начальный	Максимальный	Средний	Конечный
Подложка	142,0	0,02	0,37	0,30	0,34
1	7,0	0,22	0,49	0,44	0,44
2	12,5	0,26	0,50	0,30	0,49
3	18,4	0,65	0,44	0,38	0,41
4	44,4*	0,06	0,45	0,38	0,36
5	14,6	0,11	0,46	0,39	0,42

* Полное истирание покрытия.

наличие циркония, при этом его содержание на поверхности образцов заметно выше.

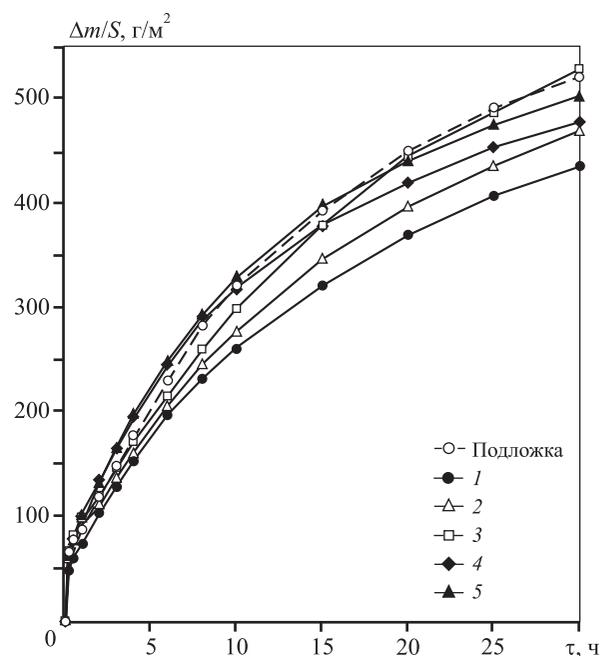
В покрытии 4, сформированном на высокочастотном режиме обработки (15000 Гц), с минимальным значением $K_{\text{тр}} = 0,36$ и максимальным приведенным износом на уровне $44,4 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$ присутствия циркония на дне дорожки износа не зафиксировано, что свидетельствует о его полном истирании.

Зависимость весового показателя окисления ($\Delta m/S$) от времени для ЭИЛ-покрытий и неупрочненной подложки приведены на рис. 4. Установлено, что окисление протекает по параболическому закону, а рост оксидного слоя лимитируется диффузией через него кислорода. Максимальная скорость окисления покрытий наблюдается в первые минуты эксперимента, а после образования на поверхности образцов окисленного слоя она снижается.

Из рис. 4 видно, что покрытие 3 ($\Delta m/S = 527,62 \text{ г/м}^2$) и неупрочненный образец ($\Delta m/S = 520,68 \text{ г/м}^2$) являются наименее жаростойкими, а лучший результат ($\Delta m/S = 434,90 \text{ г/м}^2$) показал образец 1.

Таким образом, нанесение ЭИЛ-покрытий способствует снижению весового показателя окисления на 10–20 %. Повышение жаростойкости, по-видимому, связано как с уменьшением поверхностных дефектов СЛС-сплава, так и с образованием более жаростойкого поверхностного слоя.

В табл. 5 представлен фазовый состав подложки и ЭИЛ-покрытий после длительного (суммарная выдержка 30 ч) высокотемпературного воздействия. Установлено, что в неупрочненном образце наблюдаются следующие фазы: NiAl (45 %), двойной оксид (Al,Cr)₂O₃ (46 %), а также следы HfO₂ (4 %) и NiCrO₃ (5 %).



Образец (режим)	Уравнение регрессии	Доверительный коэффициент аппроксимации
Подложка	$\Delta m/S = 97,397\tau^{0,5}$	0,9982
1	$\Delta m/S = 80,920\tau^{0,5}$	0,9992
2	$\Delta m/S = 86,761\tau^{0,5}$	0,9987
3	$\Delta m/S = 95,631\tau^{0,5}$	0,9979
4	$\Delta m/S = 93,648\tau^{0,5}$	0,9968
5	$\Delta m/S = 94,597\tau^{0,5}$	0,9934

Рис. 4. Зависимость весового показателя окисления подложки (штриховая линия) и покрытий (сплошные кривые) от времени. Цифры у кривых соответствуют номерам образцов покрытий (режимам)

Fig. 4. Oxidation weight indicator of the substrate (dashed line) and coatings (solid curves) as a function of time. Curve numbers correspond to the numbers of coating samples (modes)

Таблица 5. Фазовый состав подложки и ЭИЛ-покрытий после отжига

Table 5. Phase composition of the substrate and ESD coatings after annealing

Образец (режим)	Фаза	Тип решетки	Структурный тип	Об. доля, %	Мас. доля, %	Периоды решетки, нм Угол решетки β, град
Подложка	NiAl	<i>B2</i>	<i>cP2/1</i>	39	45	$a = 0,2873$
	HfO ₂	<i>C43</i>	<i>mP12/3</i>	2	4	–
	(Al,Cr) ₂ O ₃	<i>D5.1</i>	<i>hR10/1</i>	54	46	$a = 0,476$ $c = 1,3025$
	NiCrO ₃	<i>D5.1</i>	<i>hR10/1</i>	5	5	–
1	ZrO ₂	<i>C43</i>	<i>mP12/3</i>	6	7	–
	Ni Al	<i>B2</i>	<i>cP2/1</i>	32	35	$a = 0,2869$
	(Al,Cr) ₂ O ₃	<i>D5.1</i>	<i>hR10/1</i>	35	29	$a = 0,4766$ $c = 1,3016$
	NiCrO ₃	<i>D5.1</i>	<i>hR10/1</i>	5	5	–
	ZrO ₂	<i>C1</i>	<i>cF12/1</i>	2	2	$a = 5,136$
	Co ₃ O ₄		<i>cF56/3</i>	20	22	$a = 0,8120$
2	ZrO ₂	<i>C43</i>	<i>mP12/3</i>	26	28	$a = 0,5150$ $b = 0,5199$ $c = 0,5327$ $\beta = 99,09^\circ$
	NiAl	<i>B2</i>	<i>cP2/1</i>	19	22	$a = 0,2869$
	(Al,Cr) ₂ O ₃	<i>D5.1</i>	<i>hR10/1</i>	39	32	$a = 0,4771$ $c = 1,3030$
	NiCrO ₃	<i>D5.1</i>	<i>hR10/1</i>	4	4	–
	ZrO ₂	<i>C1</i>	<i>cF12/1</i>	1	1	$a = 0,5127$
	Co ₃ O ₄		<i>cF56/3</i>	11	13	$a = 0,8120$
3	ZrO ₂	<i>C43</i>	<i>mP12/3</i>	12	13	$a = 0,5155$ $b = 0,5175$ $c = 0,5329$ $\beta = 99,10^\circ$
	NiAl	<i>B2</i>	<i>cP2/1</i>	23	26	$a = 0,2870$
	(Al,Cr) ₂ O ₃	<i>D5.1</i>	<i>hR10/1</i>	44	37	$a = 0,477$ $c = 1,3028$
	NiCrO ₃	<i>D5.1</i>	<i>hR10/1</i>	4	5	–
	Co ₃ O ₄		<i>cF56/3</i>	17	19	$a = 0,8125$
4	ZrO ₂	<i>C43</i>	<i>mP12/3</i>	14	15	$a = 0,5146$ $b = 0,5188$ $c = 0,5322$ $\beta = 99,16^\circ$
	Ni Al	<i>B2</i>	<i>cP2/1</i>	26	28	$a = 0,2870$
	(Al,Cr) ₂ O ₃	<i>D5.1</i>	<i>hR10/1</i>	38	32	$a = 0,4770$ $c = 1,3023$
	NiCrO ₃	<i>D5.1</i>	<i>hR10/1</i>	5	5	–
	ZrO ₂	<i>C1</i>	<i>cF12/1</i>	1/1	1	$a = 0,5132$
	Co ₃ O ₄		<i>cF56/3</i>	16	19	$a = 0,8114$

Таблица 5. Фазовый состав подложки и ЭИЛ-покрытий после отжига (окончание)

Table 5. Phase composition of the substrate and ESD coatings after annealing (the ending)

Образец (режим)	Фаза	Тип решетки	Структурный тип	Об. доля, %	Мас. доля, %	Периоды решетки, нм Угол решетки β , град
5	ZrO ₂	C43	<i>mP</i> 12/3	16	17	$a = 0,5147$ $b = 0,5195$ $c = 0,5331$ $\beta = 99,19^\circ$
	Ni Al	<i>B</i> 2	<i>cP</i> 2/1	27/31	31	$a = 0,2871$
	(Al,Cr) ₂ O ₃	<i>D</i> 5.1	<i>hR</i> 10/1	40	33	$a = 0,4772$ $c = 1,3025$
	NiCrO ₃	<i>D</i> 5.1	<i>hR</i> 10/1	5	5	—
	ZrO ₂	<i>C</i> 1	<i>cF</i> 12/1	1	1	$a = 0,5148$
	Co ₃ O ₄		<i>cF</i> 56/3	11	13	$a = 0,8126$

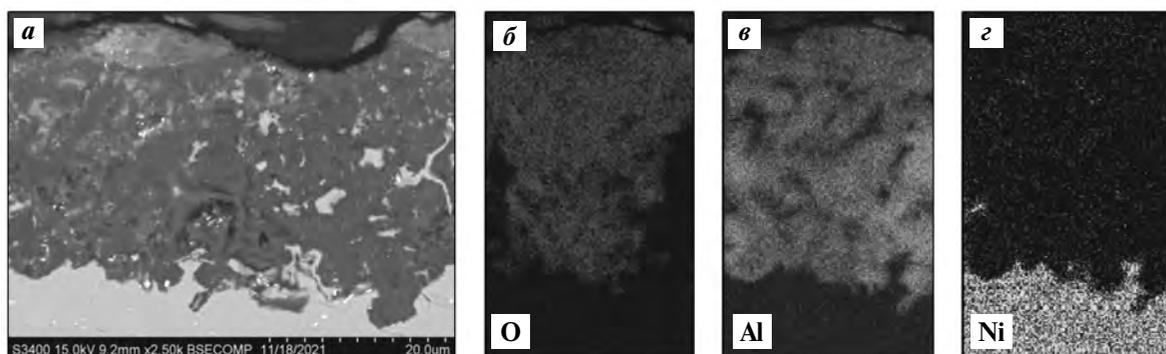


Рис. 5. РЭМ-изображение поперечного шлифа образца без покрытия после отжига (а) и карта распределения элементов в окисленном слое O (б), Al (в) и Ni (г)

Fig. 5. SEM image of uncoated sample cross-section after annealing (a) and map of O (b), Al (c) and Ni (d) distribution in the oxidized layer

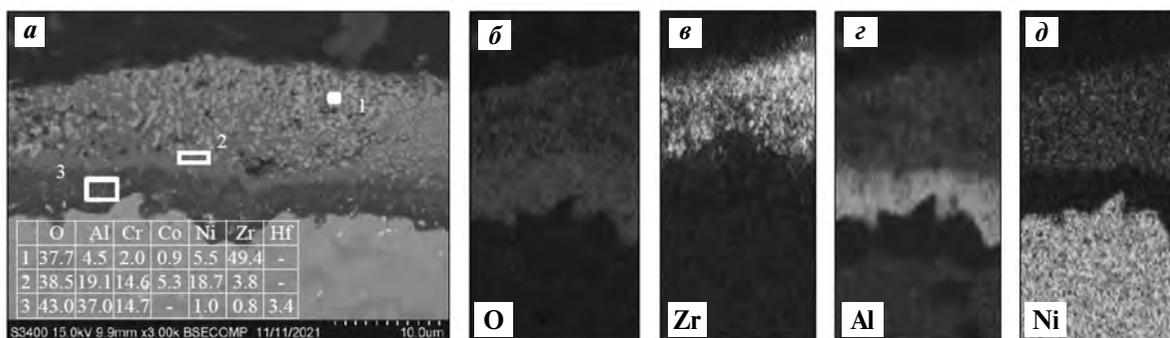


Рис. 6. РЭМ-изображение поперечного шлифа покрытия 4 после отжига с указанием областей МРСА (а) и карта распределения элементов в окисленном слое O (б), Zr (в), Al (г), Ni (д)

На вставке приведены концентрации элементов (мас.%) в указанных областях

Fig. 6. SEM image of coating 4 cross-section after annealing with indicated EPMA areas (a) and map of O (b), Zr (c), Al (d), Ni (e) distribution in the oxidized layer

The insert indicates concentrations of elements (wt.%) in the indicated areas

Во всех образцах с покрытиями выявлены NiAl, оксиды элементов, входящих в состав подложки: $(Al, Cr)_2O_3$, Co_3O_4 , $NiCrO_3$ (следы), а также диоксид циркония (ZrO_2), который присутствует в двух модификациях: с моноклинной решеткой (type C43) в количестве от 7 до 28 % и с ГЦК-решеткой (type C1) — не более 2 %.

Наличие в покрытиях оксидов $(Al, Cr)_2O_3$ и ZrO_2 является позитивным моментом. Известно, что тонкое покрытие $(Al, Cr)_2O_3/ZrO_2$, синтезированное методом дугового ионного напыления на суперсплаве на основе никеля, обладало высокой стойкостью к окислению при $t = 1200$ °C и хорошей термоизоляцией. При температуре окружающей среды 1100 °C температура подложки снижалась на более чем 40 °C [45].

На рис. 5 представлены изображение поперечного шлифа подложки после длительного отжига и карта распределения элементов (O, Al, Ni). Видно, что в результате высокотемпературного отжига на поверхности подложки сформировался окисленный слой толщиной 30 мкм, в котором никель практически отсутствует.

Изображение шлифа покрытия 4 после отжига и карта распределения элементов (O, Zr, Al, Ni) в окисленном слое приведены на рис. 6. Выявлено, что в поверхностном слое (обл. 1) присутствуют преимущественно цирконий и кислород, в промежуточном (обл. 2) — кислород, а также элементы, входящие в материал подложки (Al, Ni, Cr, Co) и электрода (Zr), в нижнем слое (обл. 3) обнаружены O, Al, Cr и незначительное количество ($\leq 1\%$) Ni и Zr. Суммарная толщина оксидных слоев не превышает 9 мкм.

Таким образом, после длительного высокотемпературного отжига наблюдается диффузия элементов в поверхностном слое. Верхний слой — Zr-содержащий; нижний, граничащий с подложкой, — на основе оксидов алюминия и хрома; средний — в котором помимо оксида алюминия присутствуют оксиды хрома, никеля и гафния. Для всех покрытий суммарная толщина оксидных слоев не превышает 10 мкм, что в 3 раза меньше, чем в образце без покрытия.

Выводы

1. Изучены особенности формирования электроискровых покрытий на Ni-содержащем СЛС-сплаве с использованием электродов из циркония. При обработке на высокоэнергетических

режимах ($\Sigma E = 5197 \div 17212$ Дж) наблюдался устойчивый привес катода, а на низкоэнергетических ($\Sigma E = 1459 \div 2915$ Дж) он происходил в начальные 1–4 мин обработки, и с увеличением времени наблюдалась убыль массы катода.

2. Определены параметры процесса ЭИЛ: энергия единичного импульсного разряда, количество импульсов, а также суммарная энергия импульсных разрядов за 1 мин обработки для всех применяемых режимов. Полученные покрытия толщиной 15–30 мкм и сплошностью до 100 % обеспечивают снижение шероховатости СЛС-образцов (параметр R_a) в 1,3–2,8 раза.

3. Установлено образование в ЭИЛ-покрытиях жаростойких фаз на основе циркония ($ZrNi_2Al$, $ZrNi$, $ZrCr_2$), а также оксидов ($Zr_3NiO(x)$, $Zr(O, N)$) в результате взаимодействия циркония с растворенным кислородом, присутствующим в СЛС-образцах.

4. ЭИЛ-покрытия характеризуются твердостью 9,0–12,5 ГПа и модулем упругости 122–145 ГПа. Применение электроискровой обработки способствует повышению характеристик СЛС сплава: твердости в 1,3–1,8 раза, износостойкости в 7,5–20 раз, жаростойкости на 10–20 %. По совокупности свойств лучшим является покрытие, полученное на низкоэнергетическом режиме при $\Sigma E = 2915$ Дж.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (проект 0718-2020-0034).

Acknowledgments: *The research was funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation as part of the State assignment (Project 0718-2020-0034).*

Литература/References

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года. *Авиационные материалы и технологии*. 2012. No. S. С. 7–17.
Kablov E.N. Strategic areas of developing materials and their processing technologies for the period up to 2030. Aviatsonnyye materialy i tekhnologii. 2012. No. S. P. 7–17 (In Russ.).
2. Логунов А.В., Берсенев А.Г., Логачёва А.И. Проблемы и перспективы применения металлургии гранул для ракетно-космической техники. *Двигатель*. 2008. No. 2. С. 8–11.
Logunov A.V., Bersenyev A.G., Logacheva A.I. Problems and prospects of application of metallurgy of pellets for rocket and space technology. Dvigatel'. 2008. No. 2. P. 8–11 (In Russ.).

3. *Kaplanskii Yu.Yu., Zaitsev A.A., Levashov E.A., Loginov P.A., Sentyurina Zh.A.* NiAl based alloy produced by HIP and SLM of pre-alloyed spherical powders. Evolution of the structure and mechanical behavior at high temperatures. *Mater. Sci. Eng. A*. 2018. Vol. 717. P. 48–59. DOI: 10.1016/j.msea.2018.01.057.
4. *Carter L.N., Martin Ch., Withers Ph. J., Attallah M.M.* The influence of the laser scan strategy on grain structure and cracking behaviour in SLM powder-bed fabricated nickel superalloy. *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 615. P. 338–347. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.06.172.
5. *Оспенникова О.Г.* Стратегия развития жаропрочных сплавов и сталей специального назначения, защитных и теплозащитных покрытий. *Авиационные материалы и технологии*. 2012. No. S. С. 19–36.
Ospennikova O.G. Development strategics of high-temperature alloys and special steels, protective and thermo-protective coatings. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii*. 2012. No. S. P. 19–36 (In Russ.).
6. *Поклад В.А., Шкретов Ю.П., Абраимов Н.В.* Покрытия для защиты от высокотемпературной газовой коррозии лопаток ротора турбины ГТД. *Двигатель*. 2010. No. 4 (70). С. 2–4.
Poklad V.A., Shkretov Yu.P., Abraimov N.V. Coatings for protection against high-temperature gas corrosion of turbine turbine rotor blades. *Dvigatel'*. 2010. No. 4 (70). P. 2–4 (In Russ.).
7. *Хокинг М., Васантасри В., Сидки П.* Металлические и керамические покрытия: Получение, свойства и применение. М.: Мир, 2000.
Khocking M., Vasantasri V., Sidki P. Metallic and ceramic coatings: Production, properties and applications. Moscow: Mir, 2000 (In Russ.).
8. *Подчерняева И.А., Панасюк А. Д., Тепленко М. А., Подольский В.И.* Защитные покрытия на жаропрочных никелевых сплавах (обзор). *Порошковая металлургия*. 2000. No. 9/10. С. 12–27.
Podchernyaeva I.A., Panasyuk A.D., Teplenko M.A., Podol'skii V.I. Protective coatings on heat-resistant nickel alloys (Review). *Powder Metal. Met. Ceram.* 2000. Vol. 39. No. 9-10. P. 434–444.
9. *Матвеев П.В., Будиновский С.А., Мубояджян С.А., Космин А.А.* Защитные жаростойкие покрытия для сплавов на основе интерметаллидов никеля. *Авиационные материалы и технологии*. 2013. No. 2 (27). С. 12–15.
Matveev P.V., Budinovsky S.A., Muboyajyan S.A., Kosmin A.A. Protective heat-resistant coatings for nickel intermetallic alloys. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii*. 2013. No. 2 (27). P. 12–15 (In Russ.).
10. *Чубаров Д.А., Будиновский С.А., Смирнов А.А.* Магнетронный способ нанесения керамических слоев теплозащитных покрытий. *Авиационные материалы и технологии*. 2016. No. 4 (45). С. 23–30.
Chubarov D.A., Budinovsky S.A., Smirnov A.A. Magnetron method of applying ceramic layers of heat-protective coatings. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii*. 2016. No. 4 (45). P. 23–30 (In Russ.).
11. *Будиновский С.А., Чубаров Д.А., Матвеев П.В.* Современные способы нанесения теплозащитных покрытий на лопатки газотурбинных двигателей (обзор). *Авиационные материалы и технологии*. 2014. No. S5. С. 38–44.
Budinovsky S.A., Chubarov D.A., Matveev P.V. Modern methods of applying heat-protective coatings to the blades of gas turbine engines (review). *Aviatsionnye materialy i tekhnologii*. 2014. No. S5. P. 38–44 (In Russ.).
12. *Абраимов Н.В., Елисеев Ю.С., Крымов В.В.* Авиационное материаловедение и технология обработки металлов Учеб. пособие для авиац. вузов. М.: Вышш. шк., 1998.
Abraimov N.V., Eliseev Yu.S., Krymov V.V. Aviation materials science and metal processing technology: Textbook. Moscow: Vysshaya shkola, 1998.
13. *Балдаев Л.Х., Балдаев С.Л., Мазилин И.В., Ахметгареева А.М.* Применение термобарьерных покрытий для лопаток современных газотурбинных установок на примере ГТД-110М. *Надежность и безопасность энергетики*. 2016. No. 2 (33). С. 70–72.
Baldaev L.H., Baldaev S.L., Mazilin I.V., Akhmetgareeva A.M. Application of thermal barrier coatings for the blades of modern gas turbine units on the example of GTD-110M. *Nadezhnost' i bezopasnost' energetiki*. 2016. No. 2 (33). P. 70–72 (In Russ.).
14. *Денисова В.С., Соловьёва Г. А., Орлова Л.А.* Синтез ресурсных жаростойких эмалевых покрытий на основе стёкол барийалюмосиликатной системы для никелевых сплавов. *Успехи в химии и химической технологии*. 2014. Т. 28. No. 8 (157). С. 39–42.
Denisova V.S., Solovieva G.A., Orlova L.A. Synthesis of resource heat-resistant enamel coatings based on glasses of the barium aluminum silicate system for nickel alloys. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*. 2014. Vol. 28. No. 8 (157). P. 39–42 (In Russ.).
15. *Wang Mao-cai, Wang Wei-fu, Xie Yu-jiang, Zhang Jie.* Electro-spark epitaxial deposition of NiCoCrAlYTa alloy on directionally solidified nickel-based superalloy. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2010. Vol. 20. Issue 5. P. 795–802.
16. *Enrique P. D., Marzbanrad E., Mahmoodkhani Y., Jiao Z., Toyserkani E., Zhou N.* Surface modification of binder-jet additive manufactured Inconel 625 via electro-

- spark deposition. *Surf. Coat. Technol.* 2019. Vol. 362. P. 141–149.
17. Левашов Е.А., Кудряшов А.Е., Замулаева Е.И., Погужев Ю.С., Санин В.Н., Андреев Д.Е., Юхвид В.И. Особенности формирования, структура, состав и свойства электроискровых покрытий на никелевом сплаве ЖС6У при использовании сплава ХТН-61 СВС-Ц. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2009. No. 2. С. 33–38.
Levashov E.A., Kudryashov A.E., Zamulaeva E.I., Pogozhev Y.S., Andreev D.E., Yukhvid V.I., Sanin V.N. Features of formation and the structure, composition, and properties of electrospark coatings on the ZhS6U nickel alloy with the use of the KhTN-61 SHS-Ts alloy. *Russ. J. Non-ferr. Met.* 2009. Vol. 50. No. 5. P. 534–539.
 18. Kudryashov A.E., Potanin A.Y., Lebedev D.N., Sukhorukova I.V., Shtansky D.V., Levashov E.A. Structure and properties of Cr–Al–Si–B coatings produced by pulsed electrospark deposition on a nickel alloy. *Surf. Coat. Technol.* 2016. Vol. 285. P. 278–288.
 19. Kudryashov A.E., Lebedev D.N., Potanin A.Y., Levashov E.A. Structure and properties of coatings produced by pulsed electrospark deposition on nickel alloy using Mo–Si–B electrodes. *Surf. Coat. Technol.* 2018. Vol. 335. P. 104–117.
 20. Kudryashov A.E., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Petrzhiik M.I., Levashov E.A. Application of Zr–Si–B electrodes for electrospark alloying of Inconel 718 in vacuum, argon and air environment. *CIS Iron Steel Rev.* 2019. Vol. 18. P. 46–51.
 21. Цивирко Э.И., Лысенко Н.А., Клочихин В.Г., Жеманюк П.Д. Легирование и модифицирование никелевых сплавов цирконием. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні.* 2007. No. 2. С. 22–29.
Tsyvirko E.I., Lysenko N.A., Klochikhin V.G., Zhemanyuk P.D. Alloying and modification of zirconium nickel alloys. *Novyye materialy i tekhnologii v metallurgii i mashinostroyenii.* 2007. No. 2. P. 22–29 (In Russ.).
 22. Базылева О.А., Аргинбаева Э.Г., Луцкая С.А. Методы повышения коррозионной стойкости жаропрочных никелевых сплавов (обзор). *Труды ВИАМ.* 2018. No. 4 (64). С. 3–8.
Vazyleva O.A., Arginbaeva E.G., Lutskaya S.A. Ways of increasing corrosion resistance of superalloys (Review). *Trudy VIAM.* 2018. No. 4 (64). P. 3–8 (In Russ.).
 23. Верхотуров А.Д., Гордиенко П.С., Коневцов Л.А., Паннин Е.С., Потапова Н.М. Температурное окисление вольфрамокобальтовых твердых сплавов. *Перспективные материалы.* 2008. No. 2. С. 68–75.
Verkhoturov A.D., Gordiyenko P.S., Konevtsov L.A., Panin E.S., Potapova N.M. Temperature oxidation of tungsten-cobalt hard alloys. *Perspektivnye materialy.* 2008. No. 2. P. 68–75 (In Russ.).
 24. Востриков Я.А., Верхотуров А.Д., Бурков А.А., Рыбалкин А.А., Коновалова Н.С. Повышение жаростойкости и износостойкости вольфрамсодержащих твердых сплавов методом ЭИЛ. *Ученые записки Комсомольского-на-Амуре гос. техн. ун-та.* 2017. Т. 1. No. 2 (30). С. 90–99.
Vostrikov Ya.A., Verkhoturov A.D., Burkov A.A., Rybalkin A.A., Konovalova N.S. Increasing the heat resistance and wear resistance of hard tungsten alloys by spark alloying. *Uchenye zapiski Komsomol'skogo-na-Amure gosudarstvennogo tehničeskogo universiteta.* 2017. Vol. 1. No. 2 (30). P. 90–99 (In Russ.).
 25. Wang X.-R., Wang Z.-Q., He P., Lin T.-S., Shi Y. Microstructure and wear properties of CuNiSiTiZr high-entropy alloy coatings on TC11 titanium alloy produced by electrospark – computer numerical control deposition process. *Surf. Coat. Technol.* 2015. Vol. 283. P. 156–161. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2015.10.013.
 26. Hong X., Tan Y., Zhou C., Xu T., Zhang Z. Microstructure and tribological properties of Zr-based amorphous-nanocrystalline coatings deposited on the surface of titanium alloys by Electrospark Deposition. *Appl. Surf. Sci.* 2015. Vol. 356. P. 1244–1251. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.08.233.
 27. Hong X., Tan Y., Wang X., Xu T., Gao L. Microstructure and wear resistant performance of TiN/Zr-base amorphous-nanocrystalline composite coatings on titanium alloy by electrospark deposition. *Surf. Coat. Technol.* 2016. Vol. 305. P. 67–75. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.07.077.
 28. Cadney S., Brochu M. Formation of amorphous Zr_{41,2}Ti_{13,8}Ni₁₀Cu_{12,5}Be_{22,5} coatings via the Electro-Spark Deposition process. *Intermetallics.* 2008. Vol. 16. P. 518–523. DOI: 10.1016/j.intermet.2007.12.013.
 29. Kuptsov K.A., Antonyuk M.N., Bondarev A.V., Sheveiko A.N., Shtansky D.V. Electrospark deposition of wear and corrosion resistant Ta(Zr)C–(Fe,Mo,Ni) coatings to protect stainless steel from tribocorrosion in seawater. *Wear.* 2021. Vol. 486–487. Art. 204094. DOI: 10.1016/j.wear.2021.204094.
 30. Верхотуров А.Д., Подчерняева И.А., Прыдко Л.Ф., Егоров Ф.Ф. Электродные материалы для электроискрового легирования. М.: Наука, 1988.
Verkhoturov A.D., Podchernyayeva I.A., Pryadko L.F., Egorov F.F. Electrode materials for electrospark alloying. Moscow: Nauka, 1988 (In Russ.).
 31. Николенко С.В., Верхотуров А.Д. Новые электродные материалы для электроискрового легирования. Владивосток: Дальнаука, 2005.

- Nikolenko S.V., Verkhoturov A.D.* New electrode materials for electrospark alloying. Vladivostok: Dalnauka, 2005 (In Russ.).
32. *Федосеев М.Е., Кошуро В.А., Аман А., Фомин А.А.* Структура и твердость стали Х12МФ после электроискрового легирования цирконием и цементации в графитовой пасте. *Вестник Саратовского гос. техн. ун-та*. 2020. No. 2 (85). С. 85—90.
Fedoshev M.E., Koshuro V.A., Aman A., Fomin A.A. Structure and hardness of steel Kh12MF after electric spark alloying with zirconium and cementation in graphite paste. *Vestnik Saratovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2020. No. 2 (85). P. 85—90 (In Russ.).
33. *Николенко С.В., Верхотуров А.Д., Коваленко С.В.* Поверхностная обработка титанового сплава ВТ-20 электроискровым легированием. *Перспективные материалы*. 2002. No. 3. С. 13—19.
Nikolenko S.V., Verkhoturov A.D., Kovalenko S.V. Surface treatment of titanium alloy VT-20 by electrospark alloying. *Perspektivnyye materialy*. 2002. No. 3. P. 13—19 (In Russ.).
34. *Николенко С.В., Пу Х.* Электродные материалы для электроискрового легирования с минеральными и самофлюсующимися добавками. Хабаровск: ТОГУ, 2015.
Nikolenko S.V., Pu H. Electrode materials for electrospark alloying with mineral and self-fluxing additives. Khabarovsk: TOGU, 2015 (In Russ.).
35. *Zaitsev A.A., Sentyurina Zh.A., Levashov E.A., Pogozhev Y.S., Sanin V.N., Loginov P.A., Petrzhik, M.I.* Structure and properties of NiAl—Cr (Co, Hf) alloys prepared by centrifugal SHS casting. Pt. 1. Room temperature investigations. *Mater. Sci. Eng. A*. 2017. Vol. 690. P. 463—472.
36. *Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н.* Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: МИСиС, 1994.
Gorelik S.S., Skakov Yu.A., Rastorguev L.N. Radiographic and electron-optical analysis. Moscow: MISIS, 1994 (In Russ.).
37. *Шелехов Е.В., Свиридова Т.А.* Программы для рентгеновского анализа поликристаллов. МИТОМ. 2000. No. 8. С. 16—19.
Shelekhov E.V., Sviridova T.A. Programs for X-ray analysis of polycrystals. *Metal Science Heat Treatment*. 2000. Vol. 42. P. 309—313.
38. *Levashov E.A., Shtansky D.V., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Petrzhik M.I., Tyurina M.Ya., Sheveyko A.N.* Multifunctional nanostructured coatings: Formation, structure, and the uniformity of measuring their mechanical and tribological properties. *Russ. Metallurgy (Metally)*. Vol. 2010. No. 10. P. 917—935.
39. *Войтович Р.Ф., Пугач Э.А.* Окисление тугоплавких соединений: Справочник. Под ред. Г.В. Самсонова. Киев: Наук. Думка. 1968.
Voitovich R.F., Pugach E.A. Oxidation of refractory compounds: Handbook (Ed. G.V. Samsonov). Kiev: Naukova Dumka. 1968 (In Russ.).
40. *Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. Под общ. ред. Н.П. Лякишева. Т. 2. М.: Машиностроение, 1997.*
Diagrams of the state of double metal systems: Guide (Ed. N.P. Lyakishev). Vol. 2. Moscow: Mashinostroyenie, 1997 (In Russ.).
41. *Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. Под общ. ред. Н.П. Лякишева. Т. 3. Кн. 1. М.: Машиностроение, 2001.*
Diagrams of the state of double metal systems: Guide (Ed. N.P. Lyakishev). Vol. 3. Book 1. Moscow: Mashinostroyenie, 2001 (In Russ.).
42. *Дриц М.Е., Будберг П.Б.* Свойства элементов: Справочник. М.: Metallurgiya, 1985.
Drits M.E., Budberg P.B. Properties of elements: Guide. Moscow: Metallurgiya, 1985 (In Russ.).
43. *Sheveyko A.N., Kuptsov K.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Kaplansky Yu.Yu., Orekhov A.S., Levashov E.A.* Protective coatings for LPBF Ni-based superalloys using a combination of electrospark deposition and pulsed arc evaporation methods. *Appl. Surf. Sci.* 2022. Vol. 581. Art. 152357. DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.152357.
44. *Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Shvindina N.V., Levashov E.A., Shtansky D.V.* Comparative study of Ti—C—Ni—Al, Ti—C—Ni—Fe, and Ti—C—Ni—Al/Ti—C—Ni—Fe coatings produced by magnetron sputtering, electro-spark deposition, and a combined two-step process. *Ceram. Inter.* 2018. Vol. 44. Iss. 7. P. 7637—7646. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884218302025>.
45. *Xian L., Zhao H., Xian G., Fan H., Xiong J.* Oxidation resistance and thermal insulation performance of thin nano-multilayered (Al,Cr)₂O₃/ZrO₂ coating prepared by arc ion plating technique. *Mater. Lett.* 2020. Vol. 281. Art. 128649. DOI: 10.1016/j.matlet.2020.128649.

УДК 621.762

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-3-78-87

Об опыте применения твердых сплавов в производстве буровых шарошечных долот в АО «Волгабурмаш»

© 2022 г. А.А. Жадяев^{1,2}, Д.А. Захаров²

¹ Самарский государственный технический университет (СамГТУ), г. Самара, Россия

² АО «Волгабурмаш», г. Самара, Россия

Статья поступила в редакцию 29.03.2022 г., доработана 20.04.2022 г., подписана в печать 25.04.2022 г.

Аннотация: С 2017 г. на предприятии АО «Волгабурмаш» (г. Самара, Россия) проводились мероприятия по испытанию покупных твердосплавных порошковых смесей состава 90%WC–10%Co и готовых твердосплавных зубков различных производителей. Работа велась с целью оценки возможности применения покупных изделий в качестве исходных материалов на предприятии для сокращения производственного цикла изготовления твердосплавного вооружения буровых шарошечных долот. Данные работы по товарозамещению (аутсорсингу) проводятся с целью возможного снижения себестоимости шарошечного долота и ускорения процесса его изготовления для функционирования предприятия в условиях острой рыночной конкуренции на внешнем и внутреннем рынках. Статья посвящена анализу и подробному сравнению микро- и макроструктуры, физических, механических, химических и технологических свойств покупных твердосплавных смесей и спеченных зубков различных производителей, в том числе и АО «Волгабурмаш». Определение всех характеристик исследуемых материалов проводилось в соответствии со стандартом предприятия СТП 582-17. Большое внимание уделено сравнению значений трещиностойкости сплавов, или вязкости разрушения по Палмквисту, и анализу снимков микроструктуры и характера распространения трещины после испытаний с использованием сканирующей электронной микроскопии. Также рассмотрены такие важные характеристики сплава, как твердость и предел прочности при поперечном изгибе. На основе результатов проведенных исследований представлены выводы о целесообразности использования в металлургическом цехе АО «Волгабурмаш» покупных твердых сплавов в сравнении с материалами собственного производства.

Ключевые слова: буровые шарошечные долота, вольфрамкобальтовые гранулированные смеси, твердые сплавы, зубки долот, структура, механические свойства, аутсорсинг.

Жадяев А.А. – аспирант кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы», СамГТУ (443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244); вед. инженер-технолог АО «Волгабурмаш» (443004, г. Самара, ул. Грозненская, 1). E-mail: alexander-zhadyaev@yandex.ru.

Захаров Д.А. – канд. техн. наук, начальник цеха, АО «Волгабурмаш». E-mail: zaharov.dmi@yandex.ru.

Для цитирования: Жадяев А.А., Захаров Д.А. Об опыте применения твердых сплавов в производстве буровых шарошечных долот в АО «Волгабурмаш». *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2022. Т. 16. № 3. С. 78–87. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-3-78-87.

About the experience of using hardmetals in the production of roller cone bits at Volgaburmash JSC

A.A. Zhadyaev^{1,2}, D.A. Zakharov²

¹ Samara State Technical University, Samara, Russia

² JSC «Volgaburmash», Samara, Russia

Received 29.03.2022, revised 20.04.2022, accepted for publication 25.04.2022

Abstract: Since 2017, Volgaburmash JSC (Samara, Russia) tested purchased 90%WC–10%Co carbide powder mixtures and finished carbide drill bits from various manufacturers. The work was carried out in order to check the possibility of using purchased products as raw materials at the plant to reduce the production cycle for the manufacture of carbide inserts for roller cone bits. This intercommodity substitution (outsourcing) is carried out with the aim of potential cone bit cost reduction and production

process acceleration so that the plant can operate in the heavily competitive environment of foreign and domestic markets. The article focuses on the analysis and detailed comparison of the micro- and macrostructure, physical, mechanical, chemical and processing properties of purchased hard-alloy mixtures and sintered inserts of various manufacturers including Volgaburmash JSC. All properties of materials under study were determined in accordance with the VBM JSC company standard STP 582-17. Much attention is paid to comparing crack resistance or Palmqvist fracture toughness values of the alloy and analysis of microstructure images and fracture propagation pattern after using scanning electron microscopy tests. In addition, consideration is given to such important hard alloy properties as hardness and transverse bending strength. Based on the results of the conducted research, conclusions are presented on the expediency of using purchased hard-alloy materials at the Volgaburmash JSC metallurgical shop in comparison with internally manufactured materials.

Keywords: roller cone bits, tungsten-cobalt granular mixtures, hard alloys, bit inserts, structure, mechanical properties, outsourcing.

Zhadyaev A.A. – Postgraduate student of the Department of metallurgy, powder metallurgy, nanomaterials, Samara State Technical University (443100, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya str., 244);
Leading process engineer of JSC «Volgaburmash» (443004, Russia, Samara, Groznenskaya str., 1).
E-mail: alexander-zhadyaev@yandex.ru.

Zakharov D.A. – Cand. Sci. (Eng.), Head of the shop of JSC «Volgaburmash».
E-mail: zaharov.dmi@yandex.ru.

For citation: Zhadyaev A.A., Zakharov D.A. About the experience of using hardmetals in the production of roller cone bits at Volgaburmash JSC. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2022. Vol. 16. No. 3. P. 78–87 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-3-78-87.

Введение

Вольфрамкобальтовые спеченные твердые сплавы (WC—Co) с высокими показателями твердости, прочности, трещино- и износостойкости широко используются в различных отраслях современной промышленности [1–4]. Помимо наиболее распространенного применения этих материалов для производства режущего и штампового инструмента все большее значение приобретает их использование для изготовления буровых шарошечных долот, работающих при высоких температурах, в агрессивных средах и в условиях Крайнего Севера и Арктики [5]. Выход из строя долота на буровой установке в связи с быстрым износом твердосплавного вооружения — это наиболее частая проблема. Если при работе долота технологические режимы бурения не нарушались, но инструмент преждевременно вышел из строя по причине износа твердосплавных зубков, то это может быть вызвано неправильно подобранным твердым сплавом или наличием дефектов его структуры [6].

На одном из крупнейших в России предприятий по изготовлению буровых долот — АО «Волгабурмаш» (г. Самара), имеется собственный металлургический цех по производству твердосплавного вооружения. В условиях острой рыночной конкуренции в производстве породоразрушающего инструмента не только на внешнем, но и на российском рынках потребители данной продукции предъявляют высокие требования к ее качеству при приемлемой стоимости инструмента.

Одним из направлений возможного снижения себестоимости шарошечного долота и ускорения процесса его изготовления является использование готовых покупных полуфабрикатов или комплектующих, требующих минимального количества производственных операций [4, 7]. Производство спеченных твердых сплавов характеризуется сложностью технологических процессов и большим числом (>20) операций, которые трудоемки и требуют дорогостоящего оборудования [8–10].

В данной работе рассмотрены следующие полуфабрикаты и комплектующие от различных производителей.

- Готовые гранулированные вольфрамкобальтовые порошковые смеси. Их использование позволит производить формование изделий на прессах в полуавтоматическом режиме для дальнейшего спекания в вакууме, минуя участок собственного производства смеси.

- Спеченные твердосплавные зубки. Форма и геометрические параметры изделия, заложенные конструкторами в долото, заранее согласуются с поставщиком. Такие полуфабрикаты позволяют максимально сократить работу с твердосплавными изделиями, оставив только механообработку, минуя операции по изготовлению смеси, ее формованию (прессованию) и спеканию в вакууме.

Цель данной работы заключалась в подробном исследовании и сравнении состава, микрострук-

туры, физико-механических и технологических свойств покупных твердосплавных смесей WC—Co и спеченных зубков различных производителей, в том числе АО «Волгабурмаш», по полученным результатам оценить целесообразность использования этих материалов в металлургическом цехе АО «Волгабурмаш».

Материалы исследований

В качестве объектов исследования выбраны следующие материалы.

1. Гранулированные вольфрамокобальтовые порошковые смеси (табл. 1), содержащие, мас. %: 90 WC и $10 \pm 0,2$ Co; размер зерен WC до 3 мкм; пластификатор на основе парафина. Гранулы твердосплавных смесей имеют сферическую форму и используются в операции прессования твердосплавных комплектов буровых долот (зуб-

ки, гидромониторные насадки, пяты и др.). Все смеси были проанализированы на соответствие требованиям стандарта предприятия СТП 582-17 АО «Волгабурмаш».

2. Спеченные твердосплавные зубки от разных производителей, соответствующие СТП 582-17 (табл. 2).

Методика исследований

Изучение морфологии и размеров частиц твердосплавных смесей с определением гранулометрического состава порошка проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Jeol JSM 6390A («JEOL Ltd.», Япония).

Для получения и исследования образцов твердых сплавов (ТС) спрессованные твердосплавные смеси подвергали жидкофазному спеканию в вакууме при температуре 1400 ± 30 °C до формирования конечной структуры [11–13]. Гравиметрическим методом определяли содержания общего ($C_{\text{общ}}$) и свободного ($C_{\text{св}}$) углерода в карбидах вольфрама по ГОСТ 25999-83 (ISO 3907:2009) [14]. (Концентрация общего углерода для сплавов WC—10%Co должна соответствовать 5,48—5,56 мас. %, что является факультативным значением.)

Плотность образцов ТС определяли гидростатическим методом на трех образцах от партии по ГОСТ 20018-74. Коэрцитивную силу оценивали в соответствии с ISO 3326:2013 (она уменьшается с увеличением содержания кобальта [15]). Твердость спеченных твердых сплавов определяли по Роквеллу по ГОСТ 25172-82 (ISO 3878-83) при нагрузке на образец 600 Н [16]. Оценку предела прочности при поперечном изгибе производили в соответствии с ГОСТ 20019-74 (ISO 3327:2009). Остаточную пористость ТС измеряли в соответствии с эталонными шкалами, заложенными в стандартах ГОСТ 9391-80 (ISO 4505-1978).

Исследование микроструктуры ТС осуществляли металлографическим методом согласно ISO 4499:2020 с использованием оптического металлографического микроскопа AxioTech 100HD-3D («Carl Zeiss», Германия) с увеличением до $1600\times$ и раствора Мураками для травления поверхности [17]. При этом не допускается наличие свободного углерода и η -фазы (двойного карбида вольфрама и кобальта «кружевной» и «озерковой» форм) для всех марок сплавов. Отклонения микроструктуры оценивали в соответствии с СТП 582-17.

Таблица 1. Гранулированные твердосплавные смеси

Table 1. Granular carbide mixtures

№ образца смеси	Производитель
1.1	АО «Волгабурмаш», Россия
1.2	Поставщик 1, Германия
1.3	Поставщик 2, Китай
1.4	Поставщик 3, Россия
1.5	Поставщик 4, Россия

Таблица 2. Спеченные твердосплавные зубки

Table 2. Sintered carbide inserts

№ обр.	Co, мас. %	Производитель
2.1	6	АО «Волгабурмаш», Россия
2.2	10	
2.3	15	
2.4	6	Поставщик 1, Россия
2.5	10	
2.6	13	
2.7	10 (Функционально-градиентный сплав)	Поставщик 2, Германия
2.8	10	Поставщик 3, Китай
2.9	6	Поставщик 4, Швеция
2.10	10	Поставщик 5, Германия

Значительное внимание было уделено исследованию трещиностойкости — способности материала сопротивляться распространению трещины и, соответственно, разрушению. В случае сплавов WC—Co, применяемых для зубков буровых долот, именно значение вязкости разрушения лучше всего говорит о потенциале материала по сопротивлению к разрушению. Это структурно-чувствительная характеристика, измерение которой позволяет оценить чувствительность сопротивления материала распространению трещины [18, 19]. Значение трещиностойкости (W_k , МН·м^{-3/2}) спеченных твердых сплавов рассчитывали по методу Палмквиста согласно ISO 28079:2009.

Для более детального изучения поверхности и характера распространения трещины использовали сканирующий электронный микроскоп Jeol JSM 6390A [13, 19]. В ранее проведенных нами работах [20, 21] описан анализ трещиностойкости твердых сплавов с установлением ее фактических значений.

Исследования твердости, трещиностойкости и микроструктуры образцов проводились на глубине 2 мм от поверхности рабочей части зубка, что

является средней глубиной износа твердого сплава («рабочей зоной зубка») до момента непригодного для работы состояния долота.

Результаты исследований и их обсуждение

О морфологии и размерах частиц гранулированных твердосплавных смесей можно судить по полученным СЭМ-изображениям (рис. 1). Видно, что смеси 1.1 и 1.2 имеют четкую выраженную сферическую форму гранул размером 50—200 мкм и однородный дисперсионный состав. Гранулы смесей 1.3, 1.4 и 1.5 частично разрушены и загрязнены более мелкой фракцией, что обусловлено измельчением порошка в результате его транспортировки, когда верхние слои порошка, имея большой удельный вес, разрушают нижние. Смесь 1.5 имеет неоднородный размер частиц. Во избежание этого потребуются применение дополнительных операций типа классифицирования (просеивания) и галтования (для придания сферической формы), что замедлит и усложнит процесс производства годной смеси и увеличит себестоимость продукции, так как будут техно-

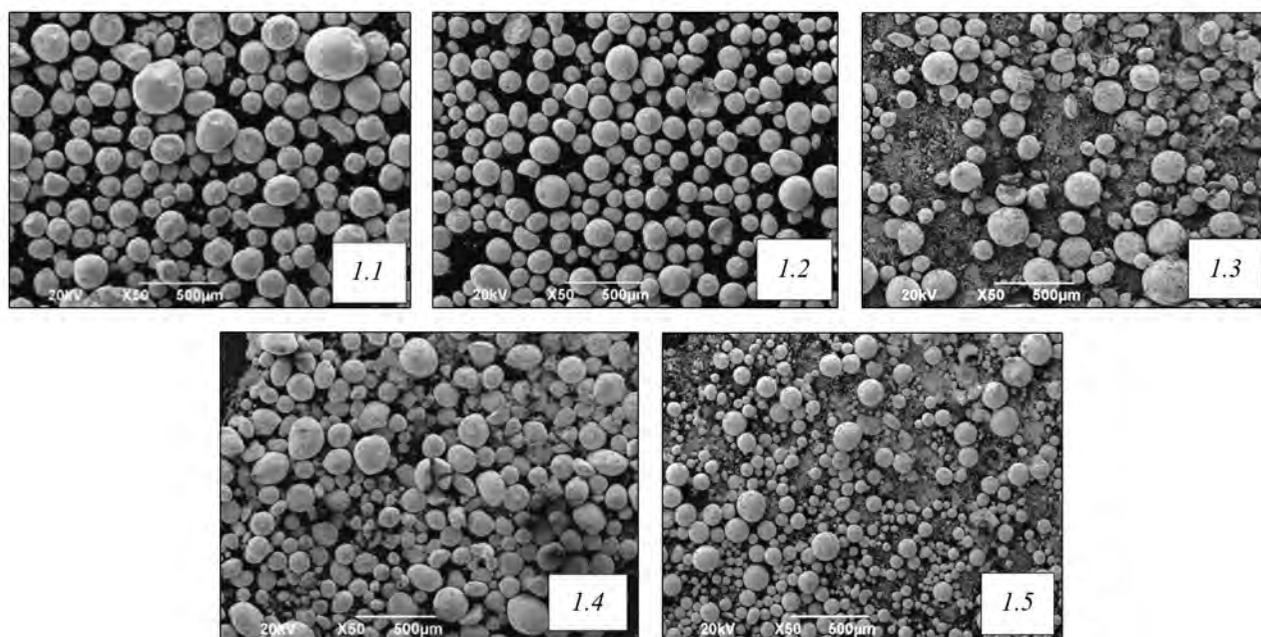


Рис. 1. Микрофотографии образцов гранулированных твердосплавных смесей 1.1–1.5 (см. табл. 1) Увеличение 50[×]

Fig. 1. Micrographs of samples of granulated carbide mixtures 1.1–1.5 (see Table 1) ×50 magnification

логические потери в виде отсевов порошка. Отсюда следует, что полная остановка собственного производства смесей в АО «Волгабурмаш» приведет к невозможности возврата данных отсевов в производство, что увеличит себестоимость продукции.

Химический состав и некоторые технологические свойства твердосплавных гранулированных смесей представлены в табл. 3. По технологическим свойствам образцы 1.2, 1.3 и 1.4 имеют отклонения по насыпной плотности и текучести, которые впоследствии привели к затруднени-

ям при прессовании изделий на полуавтоматических прессах. Это вызвано неоднородностью гранул порошка. Также в смеси 1.4 превышено содержание парафина, что может вызвать непрогнозируемую усадку изделия в процессе спекания и повлиять на содержание углерода в структуре.

На рис. 2 представлены фотографии структуры сплавов, спеченных из гранулированных твердосплавных смесей 1.1–1.5 (см. табл. 1). Микроструктура сплавов в целом соответствует СТП 582-17.

Таблица 3. Состав и свойства исследуемых твердосплавных смесей

Table 3. Composition and properties of hard alloy mixtures studied

№ образца	Содержание, мас. %				Насыпная плотность, г/см ³	Текучесть, с
	C _{общ.}	C _{св.}	Со	Парафин		
Тех. требования	5,48–5,56	≤0,05	10 ± 0,5	2 ± 0,25	3,45 ± 3,65	≤30
1.1	5,56	0,02	9,9	2,25	3,57	28
1.2	5,56	0,03	9,9	1,92	4,07	34,5
1.3	5,59	0,04	10,3	2,06	3,22	35
1.4	5,61	0,02	10,0	2,33	3,49	32
1.5	5,68	0,04	9,9	2,03	3,59	30

Примечание. Выделенные значения имеют отклонение от технических требований.

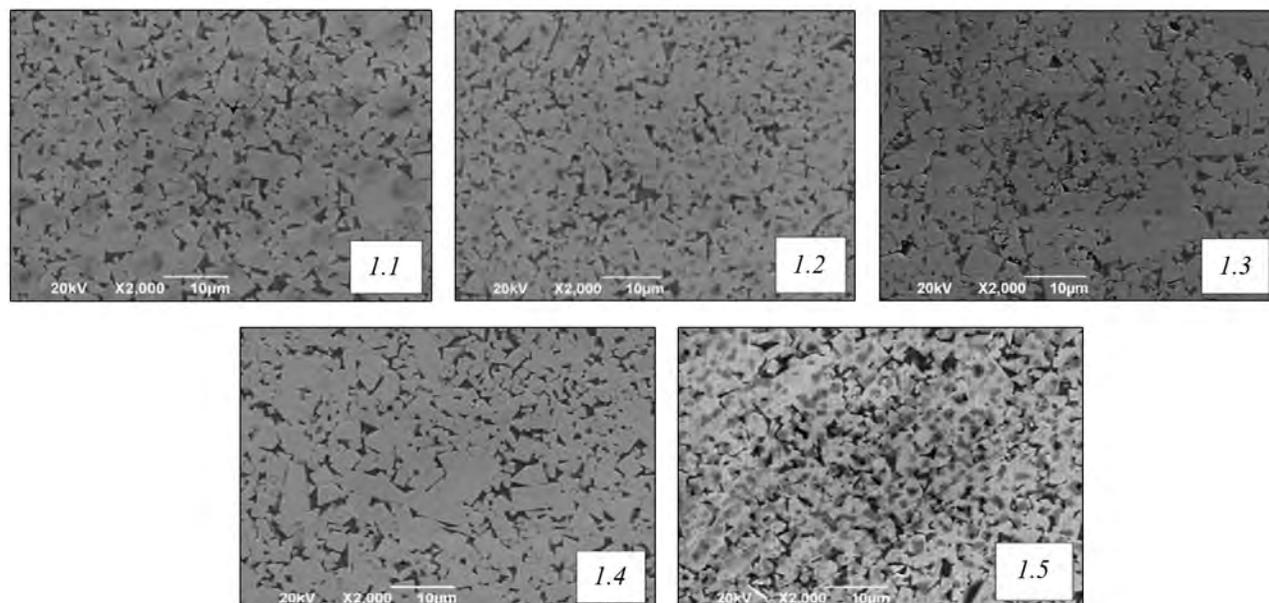


Рис. 2. Фотографии структуры сплавов, спеченных из смесей 1.1–1.5

Увеличение – 2000[×]

Fig. 2. Structure photographs of alloys sintered from mixtures 1.1–1.5

×2000 magnification

Таблица 4. Физико-механические свойства спеченных твердосплавных образцов

Table 4. Physical and mechanical properties of sintered carbide samples

№ образца	ρ , г/см ³	HRA	H_c , Э	$\sigma_{изг}$, Н/мм ²	$d_{ср}$, мкм	W_k , МН·м ^{-3/2}	l , мкм
Тех. требования	14,5 ± 0,1	88,2 ± 0,3	75–95	≥2450	2,5–3,0	Факт.*	Факт.*
1.1	14,53	88,3	83	2960	2,6	17,6	86
1.2	14,51	88,4	87	3150	2,5	17,5	89
1.3	14,47	88,3	97	2670	2,6	15,9	107
1.4	14,51	88,3	79	2900	2,6	16,8	97
1.5	14,53	88,3	83	2960	2,6	17,3	82

* Фактическое значение является факультативным, не регламентируется и служит для дополнительной информации.

Таблица 5. Физические и механические свойства зубков, содержащих 10 мас.% Со

Table 5. Physical and mechanical properties of inserts with 10 wt.% Co content

№ образца	ρ , г/см ³	HRA	H_c , Э	$\sigma_{изг}$, Н/мм ²	$d_{ср}$, мкм	W_k , МН·м ^{-3/2}	l , мкм
Тех. требования	14,53 ± 0,1	88,2 ± 0,3	75–95	≥2450	2,5–3,0	Факт.	Факт.
2.2	14,53	88,3	83	2960	2,6	17,1	82
2.5	14,53	88,3	84	2900	2,5	17,2	81
2.7	14,55	88,8	90	2950	2,7	16,2	90
2.8	14,56	88,4	91	2910	2,4	17,0	69
2.10	14,53	88,0	87	2850	2,5	16,8	87

Примечание. Выделенные значения имеют отклонение от тех. требований.

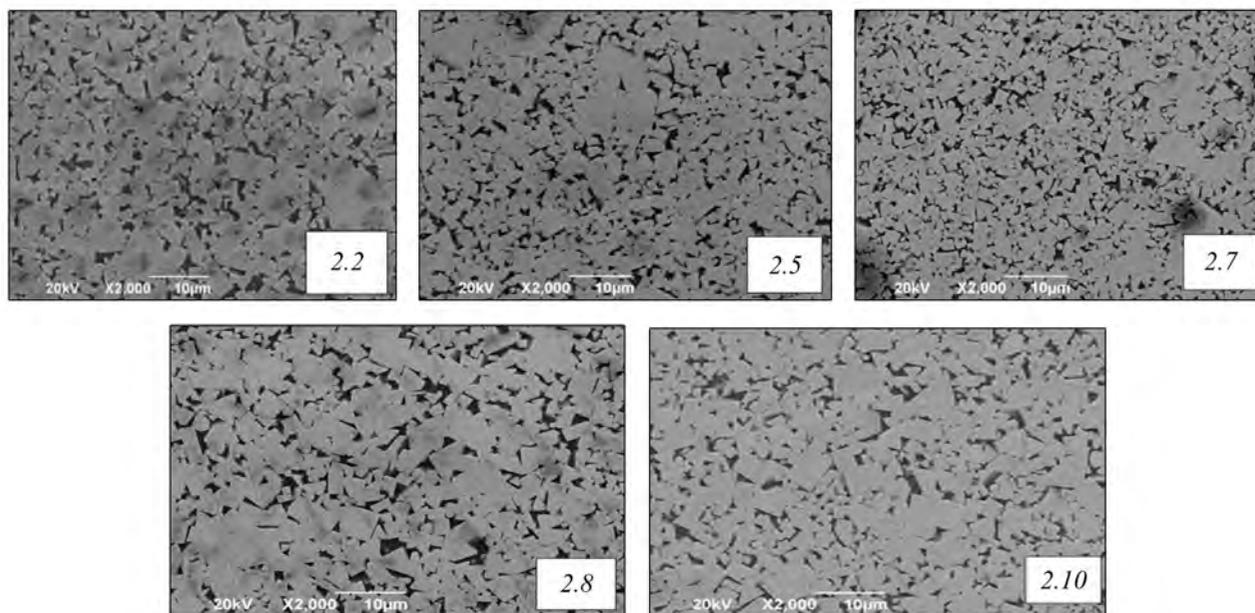


Рис. 3. Фотографии структуры зубков, содержащих 10 мас. % Со

Увеличение 2000^х

Fig. 3. Structure photographs of inserts with 10 wt.% Co content

×2000 magnification

Таблица 6. Физические и механические свойства зубков, содержащих 13 и 15 мас.% Со

Table 6. Physical and mechanical properties of inserts with 13 and 15 wt.% Co content

№ образца	ρ , г/см ³	HRA	H_c , Э	$\sigma_{изг}$ Н/мм ²	$d_{ср}$, мкм	W_k , МН·м ^{-3/2}	l , мкм
Тех. требования	14,0 ± 0,1	86,5 ± 0,5	70–90	≥2700	2,5–3,5	Факт.	Факт.
2.3	13,99	87,1	79	3130	2,4	20,3	60
2.6	14,25	86,6	75	2750	2,8	20,5	56

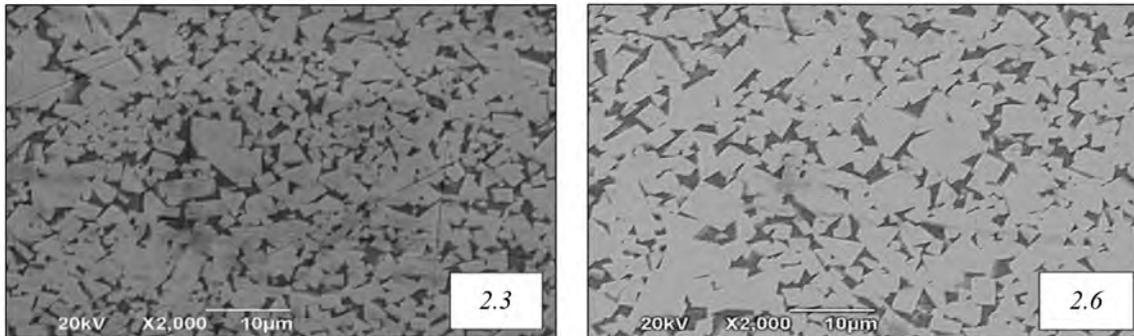


Рис. 4. Фотографии структуры зубков, содержащих 15 и 13 мас.% Со
Увеличение 2000^х

Fig. 4. Structure photographs of inserts with 15 and 13 wt.% Co content
×2000 magnification

Однако на снимке образца 1.3 имеется один участок сегрегации размером 27 мкм и два участка компаундирования, суммарная длина которых достигает 10 мкм. В структуре сплава 1.5 также наблюдается скопление кристаллов размером 175 мкм и один участок компаундирования — 13 мкм. Отметим, что данные отклонения находятся в допуске указанного стандарта «Волгабурмаш».

Результаты определения физических и механических свойств спеченных образцов 1.1–1.5: плотности (ρ), твердости (HRA), коэрцитивной силы (H_c), предела прочности при поперечном изгибе ($\sigma_{изг}$), среднего размера зерна ($d_{ср}$), вязкости разрушения (W_k) и длины трещины (l), представлены в табл. 4.

Далее были проведены сравнительные исследования структуры и свойств твердосплавных зубков различных производителей (см. табл. 2). В табл. 5 показаны результаты для образцов, содержащих 10 мас.% Со (см. табл. 2), а на рис. 3 — фотографии их структуры.

Сплав образца 2.7 по запатентованной производителем технологии является функционально-градиентным, что говорит о различном содержании Со по объему изделия и влияет на физико-механические свойства зубка.

Анализ показал, что структура соответствует нормативу СТП. Зубок 2.8 имеет сегрегацию размером 57 мкм, в образцах 2.5 и 2.10 обнаружены по два участка компаундирования размером 11 и 7 мкм соответственно, а в образце 2.2 — скопление кристаллов суммарным размером 124 мкм. Отметим, что все описанное находится в пределах допуска СТП.

В табл. 6 представлены физические и механические свойства твердосплавных зубков, содержащих 13 и 15 мас.% Со, а на рис. 4 — фотографии их микроструктуры. Зубок 2.6 имеет два участка с дефектом сегрегации WC суммарной длиной 51 мкм, что допускается стандартом.

В табл. 7 представлены физические и механические свойства твердосплавных зубков, содержащих 6 мас.% Со, а на рис. 5 — фотографии их микроструктуры. Образец 2.1 имеет два участка скопления кристаллов WC, суммарный размер которых составляет 103 мкм, а зубок 2.9 — один участок компаундирования размером 8 мкм и три участка сегрегации — 72 мкм. Данные отклонения также допускаются СТП.

На рис. 6 приведены фотографии распространения трещины в образцах зубков, содержащих 10, 15 и 6 мас.% Со.

Таблица 7. Физические и механические свойства зубков, содержащих 6 мас.% Со

Table 7. Physical and mechanical properties of inserts with 6 wt.% Co content

№ образца	ρ , г/см ³	HRA	H _c , Э	$\sigma_{изг}$ Н/мм ²	d _{ср} , мкм	W _k , МН·м ^{-3/2}	l, мкм
Тех. требования	14,95 ± 0,1	90,1 ± 0,5	110–145	≥2300	2,0–2,5	Факт.	Факт.
2.1	14,91	90,3	132	2420	2,2	13,1	99
2.4	14,86	90,5	107	2670	2,5	13,0	96
2.9	14,98	90,4	130	2750	2,7	12,6	103

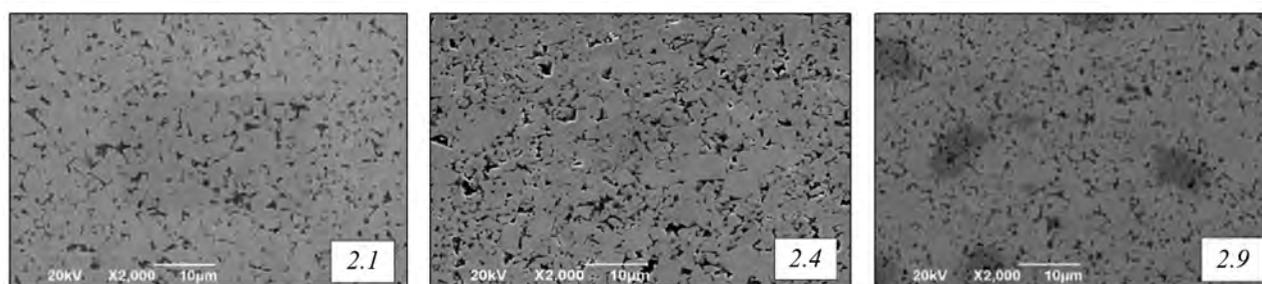


Рис. 5. Фотографии структуры зубков, содержащих 6 мас.% Со

Увеличение 2000^х

Fig. 5. Structure photographs of inserts with 6 wt.% Co content

× 2000 magnification

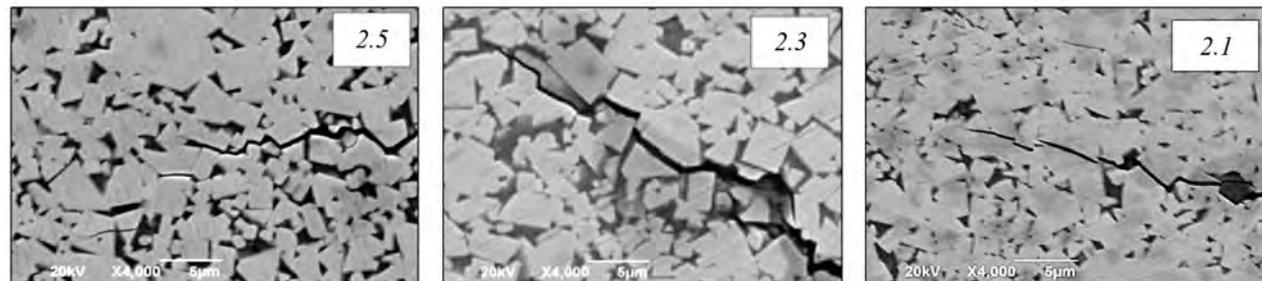


Рис. 6. Распространение трещины в зубках, содержащих 10, 15 и 6 мас.% Со

Увеличение 4000^х

Fig. 6. Fracture propagation in inserts with 10, 15 and 6 wt.% Co content

× 4000 magnification

Детальный анализ участков трещины показал, что в исследуемых образцах в основном происходит межзеренное разрушение (по границе зерен WC) — трещины распространяются по кобальтовой связке [22]. Транскристаллитный раскол для ТС с содержанием 10 мас.% Со редок и, как правило, встречается у более пластичных сплавов с ббльшим содержанием кобальта. Для ТС с содержанием 13 и 15 мас.% Со разрушение происходит по зернам WC, что видно на рис. 6 (обр. 2.3).

Выводы

Полученные в настоящей работе результаты сравнительных исследований структуры и свойств гранулированных твердосплавных смесей (см. табл. 1) и спеченных твердосплавных зубков различных производителей (см. табл. 2) с учетом стоимости и сроков поставки позволяют сделать следующие выводы о целесообразности их применения для изготовления твердосплавного вооружения буровых шарошечных долот в АО «Волгабурмаш».

1. Готовые твердосплавные смеси 1.2 и 1.5 в большей степени соответствуют требованиям СТП 582-17 АО «Волгабурмаш» к изготавливаемой продукции, но имеют выше стоимость и средний срок поставки около 2 мес.

2. Гранулы твердосплавных смесей 1.3 и 1.4 в результате транспортировки частично разрушаются и загрязняются мелкой фракцией порошка, что требует дополнительных трудозатрат для доработки данных смесей. Их можно использовать в качестве основного сырья для производства твердосплавных изделий, но с учетом следующих условий:

- требуется проведение дополнительных операций доработки смеси;
- в момент доработки присутствуют технологические потери смеси, которые могут составлять около 10 % от массы партии;
- при доработке смеси получается мелкая фракция порошка, не пригодная для работы;
- себестоимость продукции, изготовленной из данных смесей, будет выше, чем из смеси собственного производства;
- средний срок поставки смесей 1–2 мес;
- при отклонении параметров на входном контроле потребуются переработка всей партии.

3. Сравнивая физико-механические свойства образцов из всех смесей, можно сделать вывод о том, что они соответствуют требованиям СТП 582-17 АО «Волгабурмаш» и имеют практически схожие характеристики. Однако трещиностойкость спеченного образца из образца сплава 1.3 ниже ($W_k = 15,9 \text{ МН} \cdot \text{м}^{-3/2}$) по сравнению с другими (среднее значение $W_k = 17,4 \text{ МН} \cdot \text{м}^{-3/2}$) за счет малого размера зерна и большего содержания свободного углерода.

4. Все исследованные твердосплавные зубки по физико-механическим свойствам соответствуют стандарту предприятия и могут быть использованы для комплектования буровых шарошечных долот.

5. Зубок 2.9, содержащий 6 мас.% Со, имеет однородную структуру и высокие физико-механические свойства, превосходящие другие образцы благодаря условиям синтеза сплава при производстве.

6. Среди зубков с содержанием 10 мас.% Со образец 2.7 является градиентным, имеющим разное содержание кобальта от поверхности сплава к сердцевине. В исследуемой рабочей зоне зубка (до 2 мм в глубину от поверхности) твердость составила 89 HRA, что превышает требуемые значения СТП. Этим и обусловлен низкий коэффициент трещиностойкости $W_k = 16,1 \text{ МН} \cdot \text{м}^{-3/2}$.

Зубки из этого сплава не используются в АО «Волгабурмаш» из-за худших показателей стойкости по отработке долот, чем у зубков собственного производства.

7. Образцы зубков 2.4, 2.5 и 2.6 соответствуют требованиям к физико-механическим свойствам, предъявляемым к такому типу изделий на предприятии. Они имеют однородную структуру без наличия критических дефектов. На данный момент времени зубки данного производителя поставляются в АО «Волгабурмаш», и ими частично или полностью укомплектовываются долота по желанию потребителей.

8. Зубок 2.8 имеет средние показатели твердости (88,4 HRA) и трещиностойкости ($17 \text{ МН} \cdot \text{м}^{-3/2}$), а также однородную структуру. Из-за худших показателей по отработке долот, чем у зубков производства АО «Волгабурмаш», их поставка нецелесообразна.

9. Зубки, соответствующие образцу 2.10, по физико-механическим свойствам и структуре соответствуют СТП 582-17. Производитель поставляет в АО «Волгабурмаш» два типа таких зубков по желанию потребителя.

Недостатками покупных твердосплавных зубков являются:

- повышенная себестоимость изготовления долота;
- средний срок поставки зубков ~2 мес;
- каждый новый тип зубка (форма) требует согласования с конструкторской документацией, а также затрат средств и времени на изготовление пресс-форм;
- во избежание проблемы при запрессовке зубка в тело шарошки часто возникает необходимость проведения дополнительной операции по шлифованию заходной фаски на цилиндрической части (около дна) зубка с целью увеличения ее высоты, что усложняет производственный процесс;
- отсутствие возможности в короткие сроки доукомплектовать заказ в случае изменения производственного плана предприятия.

Таким образом, в варианте с собственным производством твердосплавных зубков указанные недостатки минимальны.

Литература/References

1. Okada K., Osada A. Microstructural study on the grain growth inhibition of VC-doped WC–Co cemented

- carbides. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2017. No. 62. P. 149–154.
2. Fang Z.Z., Eso O.O. Liquid phase sintering of functionally graded WC–Co composites. *Scr. Mater.* 2005. No. 52. P. 785–791.
 3. Furushima R., Katou K., Shimojima K., Hosokawa H., Matsumoto A. Control of WC grain sizes and mechanical properties in WC–FeAl composite fabricated from vacuum sintering technique. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2015. No. 50. P. 16–22. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2014.11.007.
 4. Chang S.H., Chang M.H., Huang K.T. Study on the sintered characteristics and properties of nanostructured WC–15 wt.% (Fe–Ni–Co) and WC–15 wt.% Co hard metal alloys. *J. Alloys. Compd.* 2015. No. 649. P. 89–95.
 5. Панов В.С., Коняшин И.Ю., Левашов Е.А., Зайцев А.А. Твердые сплавы: Учебник. 3-е изд., доп. и перераб. М.: Изд. дом НИТУ «МИСиС», 2019.
 6. Panov V.S., Konyashin I.Yu., Levashov E.A., Zaitsev A.A. Hard alloys: Textbook. Moscow: MISIS, 2019 (In Russ.).
 7. Zhadyaev A., Zakharov D., Amosov A., Novikov V. Comparative analysis of physical and mechanical properties of hard alloy products depending on the synthesis mode. *AIP Conf. Proc.* 2021. Vol. 2402. P. 020056. DOI: 10.1063/5.0071653.
 8. Guo Z.X., Xiong J., Yang M., Xiong S.J., Chen J.Z., Bi S.Q. Characterization and properties of MTCVD Ti(C,N) coated cemented carbide substrates with Fe/Ni binder. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2010. No. 28. P. 238–242.
 9. Norgren S., García J., Blomqvist A., Yin L. Trends in the P/M hard metal industry. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2015. No. 48. P. 31–45.
 10. Daniele Mari, Luis Miguel, Christoph Nebel. Encyclopedia comprehensive hard materials. Amsterdam: Elsevier, 2015. Vol. 1. P. 29–90.
 11. García J., Strelsky W., Lackner M. (Eds.). Ch. 9: Process development and scale up of cemented carbide production in scale-up in metallurgy. *Verlag Process. Eng.* 2010. P. 235–265
 12. Ortner H., Kolaska H., Ettmayer P. The history of the technological progress of hardmetals. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2014. No. 44. P. 148–159.
 13. Zak Fang Z., Wang X., Ryu T., Hwang K.S., Song H.Y. Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide: A review. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2009. No. 27. P. 288–299. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2008.07.011.
 14. González Oliver C.J.R., Álvarez E.A., García J.L. Kinetics of densification and grain growth in ultrafine WC–Co composites. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2016. No. 59. P. 121–131.
 15. Bolton D., Keely R.J. Effects of nonstoichiometric carbon contents on the fracture toughness of WC–Co hardmetal alloys. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 1982. No. 1 (3). P. 103–111.
 16. Stjernberg K.G. Some relations between the structure and mechanical properties of WC–TiC–Co alloys. *Powder Metall.* 1970. No. 13 (25). P. 1–12.
 17. Jonsson H. Studies of the binder phase in WC–Co cemented carbides heat-treated at 950 °C. *Planseeberichte für Pulvermetallurgie.* 1975. Vol. 23. P. 37–55.
 18. Hosokawa H., Shimojima K., Mabuchi M., Kawakami M., Sano S., Terada O. Effects of the WC grain size on the surface roughness of WC–10%Co cemented carbide micro-die machined by FIB. *Mater. Trans.* 2002. No. 43 (12). P. 3273–3275.
 19. Кушаренко В.М., Репях В.С., Чирков Е.Ю., Кушнаренко Е.В. Дефекты и повреждение деталей и конструкций. Оренбург: ОГУ, 2011.
 20. Kusharenko V.M., Repyakh V.S., Chirkov E.Yu., Kushnarenko E.V. Defects and damage to parts and structures: monograph. Orenburg: OGU, 2011 (In Russ.).
 21. Shing T.L., Luyckx S., Northrop I.T., Wolff I. The effect of ruthenium additions on the hardness, toughness and grain size of WC–Co. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2001. No. 19 (1). P. 41–44.
 22. Захаров Д.А., Жадяев А.А. Пути повышения качества твердосплавного вооружения буровых долот. *Металлургия машиностроения.* 2020. No. 5. С. 32–36.
 23. Zakharov D.A., Zhadyaev A.A. Ways to improve the quality of hard-alloy weapons of drilling bits. *Metallurgiya mashinostroeniya.* 2020. No. 5. P. 32–36 (In Russ.).
 24. Жадяев А.А. Исследование трещиностойкости вольфрамокобальтовых сплавов ВК10С производства АО «Волгабурмаш» и ВК10 производства Китай. В сб. *За нами будущее: Взгляд молодых ученых на инновационное развитие общества: Тр. Всероссийской молодежной научной конференции (05 июня 2020 г.).* Курск: Юго-Зап. гос. ун-т, 2020. С. 238–242.
 25. Zhadyaev A.A. Investigation of crack resistance of tungsten-cobalt alloys VK10S produced by «Volgaburmash» JSC and VK10 produced in China. In: *Za nami budushchee: Vzglyad molodykh uchenykh na innovatsionnoe razvitiye obshchestva: Trudy Vserossiiskoi molodezhnoi nauchnoi konferentsii (June 05, 2020).* Kursk: Yugo-Zapadnyi Gos. Universitet, 2020. P. 238–242.
 26. Shing T.L., Luyckx S., Northrop I.T., Wolff I. The effect of ruthenium additions on the hardness, toughness and grain size of WC–Co. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2001. No. 19 (1). P. 41–44.

ВАЛЕРИЮ ИВАНОВИЧУ КОСТИКОВУ – 85 ЛЕТ

11 июля 2022 г. исполнилось 85 лет доктору технических наук, профессору, члену-корреспонденту РАН, академику РАЕН Валерию Ивановичу Костикову — выдающемуся ученому в области теории и технологии композиционных и углеродных материалов, материаловедения тугоплавких соединений, порошковой металлургии.

После окончания с отличием в 1959 г. Московского института стали (с 1962 г. — МИСиС, с 2008 г. — НИТУ «МИСиС»)

по специальности «Порошковая металлургия» В.И. Костиков был распределен в Институт горючих ископаемых АН СССР, затем в 1959—1961 гг. работал на Московском электродном заводе и в НИИГрафит (г. Москва). В 1961 г. он поступил в аспирантуру МИСиС и в 1964 г. защитил кандидатскую диссертацию, а в 1970 г. — докторскую, продолжая трудиться в институте — руководителем проблемной лаборатории высокотемпературных материалов, доцентом, профессором.

В период с 1976 по 2006 г. Валерий Иванович был директором НИИГрафит и непосредственно принимал участие в разработке материалов для многих объектов авиационной и космической техники. С 2006 г. по настоящее время В.И. Костиков работает профессором на кафедре порошковой металлургии и функциональных покрытий НИТУ «МИСиС».

За время своей многолетней и плодотворной деятельности он провел большой комплекс фундаментальных исследований физическо-химических свойств расплавов тугоплавких металлов и соединений, открыл новые явления и установил закономерности их взаимодействия с поверхностью твердых тел при высоких температурах. Валерий Иванович заложил основные принципы теории смачивания, растекания, капиллярной пропитки и адсорбции в условиях интенсивного химического взаимодействия между жидкой и твердой фазами, внес существенный вклад в теорию и практику прессования и спекания порошков и наночастиц тугоплавких соединений и углерода.



На основе этих исследований были созданы и внедрены в промышленное производство новые поколения углеродных материалов: углеродные волокна, углепластики, углерод-углеродные и углерод-карбидные композиционные материалы, силицированные и рекристаллизованные графиты, синтетические алмазы, ядерные и ракетные графиты.

Валерий Иванович является автором более 720 научных работ, из них 36 монографий и учебных пособий. Наиболее из-

вестными из них являются книги «Высокотемпературные материалы», «Искусственный графит», «Рекристаллизованный графит», «Плазменные покрытия», «Порошковая металлургия и напыленные покрытия», «Волокнистые композиционные материалы с металлической матрицей», «Композиционные материалы на основе алюминиевых сплавов, легированных углеродными волокнами», «Сверхвысокотемпературные композиционные материалы».

В.И. Костиков — автор научного открытия «Явление ускоренного испарения углерода из металлокарбидных и карбидоуглеродных эвтектик», а также 216 авторских свидетельств и патентов.

Валерий Иванович — заслуженный деятель науки и техники РСФСР, лауреат государственных премий СССР и России, почетный металлург Российской Федерации, заслуженный инженер России, награжден орденами и медалями, в том числе «Человек 2000 года» в номинации «Военно-промышленный комплекс». Им подготовлено более 50 кандидатов технических наук и более 10 докторов технических наук. Он — член редакционных коллегий журналов «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия», «Перспективные материалы», «Материаловедение», «Конверсия в машиностроении», «Огнеупоры».

Редколлегия нашего журнала, ученики и друзья сердечно поздравляют юбиляра и желают ему крепкого здоровья, семейного счастья, благополучия и дальнейших творческих успехов.



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

Учредителем журнала является НИТУ «МИСИС».

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. Издается американским издательством «Allerton Press, Inc.» – ISSN 1067-8212 (Print), 1934-970X (Online).

Адрес: 119991, Москва, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСИС», редакция журнала «Известия вузов. Цветная металлургия»

Тел./факс: (495) 638-45-35, e-mail: izv.vuz@misis.ru
<http://www.cvmet.misis.ru/jour>

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



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



Учредителем журнала является НИТУ «МИСИС». 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@misis.ru
<http://www.powder.misis.ru/jour>

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