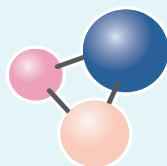


ISSN 1997-308X
eISSN 2412-8767

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ



ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ
И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

POWDER METALLURGY
AND FUNCTIONAL COATINGS

2023

Том 17 № 1
Vol. 17 No. 1

powder.misis.ru

ISSN 1997-308X
eISSN 2412-8767

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Научно-технический журнал

Основан в 2007 г.

Выходит 4 раза в год

2023

Том 17 № 1
Vol. 17 No. 1

POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

Scientific and Technical Journal

Founded in 2007

Four issues per year

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

ISSN 1997-308X
eISSN 2412-8767



Учредитель:

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский
технологический университет «МИСИС»

Адрес: 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4

<https://www.misis.ru>

Главный редактор

Евгений Александрович Левашов

д.т.н., академик РАН, профессор, НИТУ МИСИС, г. Москва

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

ОСНОВАН В 2007 Г.

ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

<http://powder.misis.ru>

Журнал включен в Перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ
для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней.

Журнал включен в базы данных: Scopus, Russian Science Citation Index (RSCI), Ulrich's Periodicals Directory, РИНЦ, БД/РЖ ВИНТИ.

Редакционная коллегия

М. И. Алымов – д.т.н., чл.-корр. РАН, проф., ИСМАН, г. Черноголовка
А. П. Амосов – д.ф.-м.н., проф., СамГТУ, г. Самара
Г. А. Баглюк – д.т.н., акад. НАНУ, проф., ИПМ НАН Украины, г. Киев
И. В. Блинков – д.т.н., проф., НИТУ МИСИС, г. Москва
П. А. Витязь – д.т.н., акад. НАНБ, проф., НАН Беларуси, г. Минск
В. Ю. Дорофеев – д.т.н., проф., ЮРГПУ (НПИ), г. Новочеркасск
А. А. Зайцев – к.т.н., доц., НИТУ МИСИС, г. Москва
А. Ф. Ильющенко – д.т.н., акад. НАН Беларуси, проф.,
ГНПО ПМ НАН Беларуси, г. Минск
Д. Ю. Ковалев – д.ф.-м.н., ИСМАН, г. Черноголовка
Ю. Р. Колобов – д.ф.-м.н., проф., ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка
В. С. Комлев – д.т.н., чл.-корр. РАН, проф., ИМЕТ РАН, г. Москва
Ю. М. Королев – д.т.н., проф., НТА «Порошковая металлургия»,
г. Москва
В. И. Костиков – д.т.н., чл.-корр. РАН, проф., НИТУ МИСИС,
г. Москва
В. П. Кузнецов – д.т.н., проф., УрФУ, г. Екатеринбург
С. В. Кузьмин – д.т.н., чл.-корр. РАН, проф., ВолГТУ, г. Волгоград
Ю. В. Левинский – д.т.н., проф., ИСМАН, г. Черноголовка
А. Е. Лигачев – д.ф.-м.н., проф., ИОФ РАН, г. Москва
А. А. Лозован – д.т.н., проф., МАИ (НИУ), г. Москва
В. Ю. Лопатин – к.т.н., доц., НИТУ МИСИС, г. Москва
В. И. Лысак – д.т.н., акад. РАН, проф., ВолГТУ, г. Волгоград
А. В. Макаров – д.т.н., чл.-корр. РАН, ИФМ УрО РАН, УрФУ,
г. Екатеринбург
С. А. Оглезнева – д.т.н., проф., ПНИПУ, г. Пермь
С. С. Орданьян – д.т.н., проф., СПбГТИ (ТУ), г. Санкт-Петербург
И. Б. Пантелеев – д.т.н., проф., СПбГТИ (ТУ), г. Санкт-Петербург
М. И. Петржик – д.т.н., проф., НИТУ МИСИС, г. Москва
Ю. С. Погожев – к.т.н., доц., НИТУ МИСИС, г. Москва

В. В. Поляков – д.ф.-м.н., проф., АлтГУ, г. Барнаул
А. А. Попович – д.т.н., чл.-корр. РАН, проф., СПбГПУ,
г. Санкт-Петербург
С. Е. Порозова – д.т.н., проф., ПНИПУ, г. Пермь
А. А. Ремпель – д.т.н., акад. РАН, проф., ИМЕТ УрО РАН, г. Екатеринбург
М. В. Чукин – д.т.н., проф., МГТУ, г. Магнитогорск
С. Д. Шляпин – д.т.н., проф., МАИ (НИУ), г. Москва
Д. В. Штанский – д.ф.-м.н., проф., НИТУ МИСИС, г. Москва
С. Pengwan – Dr. Sci., Prof., Beijing Institute of Technology,
Beijing, P.R. China
H. Dannerger – Dr. Sci., Prof., Vienna University of Technology,
Vienna, Austria
B. Derin – Dr. Sci. (Phil.), Assoc. Prof., Istanbul Technical University,
Maslak, Istanbul, Turkey
Yu. Estrin – Dr. Sci. (Nat.), Prof., Monash University, Clayton, Australia
F. Peizhong – Dr. Sci., Prof., China University of Mining and Technology,
Xuzhou, P.R. China
F. Zhengyi – Dr. Sci., Prof., Wuhan University of Technology, Wuhan,
P.R. China
I. Konyashin – Dr. Sci. (Econ.), Prof., Element Six GmbH, Burghaun,
Germany
S. A. Kulinich – PhD (Chem.), Associate Prof., Tokai University, Hiratsuka,
Kanagawa, Japan
L. L. Mishnaevsky – Dr. Habil. (Eng.), Technical University of Denmark,
Roskilde, Denmark
A. S. Mukasyan – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., University of Notre Dame
College of Engineering, Notre Dame, USA
R. Orrù – Dr. Sci. (Eng.), Prof., University of Cagliari, Cagliari, Italy
F. Rustichelli – Dr. Sci. (Phys.), Prof., University of Marche, Ancona, Italy
Zh. YongTing – Dr. Sci., Prof., Harbin Institute of Technology, Harbin,
P.R. China

Редакция журнала

Адрес: 119049, Москва,
Ленинский пр-т, 4, стр. 1. НИТУ МИСИС

Тел.: +7 (495) 638-45-35. Эл. почта: izv.vuz@misis.ru

Свидетельство о регистрации № ФС77-27955 от 12.04.2007 г.
Перерегистрация 25.09.2020 г. ПИ № ФС77-79230



© НИТУ МИСИС, Москва, 2023



Статьи доступны под лицензией Creative Commons
Attribution Non-Commercial No Derivatives

Ведущий редактор: А.А. Кудинова
Выпускающий редактор: О.В. Соснина
Дизайн и верстка: В.В. Расенец

Подписано в печать 14.03.2023. Формат 60×90 1/8
Бум. офсетная № 1. Печать цифровая. Усл. печ. л. 10,5
Заказ 16913. Цена свободная
Отпечатано в типографии Издательского Дома МИСИС
119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1
Тел./факс: +7 (499) 236-76-17

POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL
FOUNDED IN 2007
FOUR ISSUES PER YEAR

<http://powder.misis.ru>

ISSN 1997-308X
eISSN 2412-8767



Founder: National University of Science
and Technology "MISIS"

Address: 4 Leninskiy Pros., Moscow 119049, Russian Federation

<http://www.misis.ru>

Editor-in-Chief

Evgeny A. Levashov

Prof., Dr. Sci. (Eng.), Acad. of the RANS, NUST MISIS, Moscow, Russian Federation

Journal is included into the List of peer-reviewed scientific publications 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, Russian Science Citation Index (RSCI), Ulrich's Periodicals Directory, VINITI Database (Abstract Journal).

Editorial Board

M. I. Alymov – Dr. Sci. (Eng.), Corresponding Member of the RAS, Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Sciences of the RAS, Chernogolovka, Russia
A. P. Amosov – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Samara State Technical University, Samara, Russia
G. A. Bagliuk – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Acad. of the NASU, IPMS NASU, Kiev, Ukraine
I. V. Blinkov – Prof., Dr. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia
M. V. Chukin – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia
H. Danning – Prof., Dr. Sci., Vienna University of Technology, Vienna, Austria
B. Derin – Assoc. Prof., Dr. Sci. (Phil.), Istanbul Technical University, Maslak, Istanbul, Turkey
V. Yu. Dorofeyev – Prof., Dr. Sci. (Eng.), South-Russian State Polytechnical University (NPI), Novocherkassk, Russia
Yu. Estrin – Prof., Dr. Sci. (Nat.), Monash University, Clayton, Australia
A. Ph. Ilyushchanka – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Acad. of the NAS of Belarus, State Research and Production Powder Metallurgy Association, Minsk, Belarus
Yu. R. Kolobov – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of the RAS, Chernogolovka, Russia
V. S. Komlev – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Corresponding Member of the RAS, Institute of Metallurgy of the RAS, Moscow, Russia
I. Konyashin – Prof., Dr. Sci. (Econ.), Element Six GmbH, Burghaun, Germany
Yu. M. Korolyov – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Scientific and Technical Association "Powder Metallurgy", Moscow, Russia
V. I. Kostikov – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Corresp. Member of the RAS, NUST MISIS, Moscow, Russia
D. Yu. Kovalev – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Sciences of the RAS, Chernogolovka, Russia
S. A. Kulinich – Assoc. Prof., PhD (Chem.), Tokai University, Hiratsuka, Kanagawa, Japan
S. V. Kuzmin – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Corresponding Member of the RAS, Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia
V. P. Kuznetsov – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia
Yu. V. Levinsky – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Sciences of the RAS, Chernogolovka, Russia
A. E. Ligachyov – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prokhorov General Physics Institute of the RAS, Moscow, Russia
V. Yu. Lopatin – Cand. Sci., NUST MISIS, Moscow, Russia

A. A. Lozovan – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Moscow Aviation Institute (NRU), Moscow, Russia
V. I. Lysak – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Acad. of the RAS, Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia
A. V. Makarov – Dr. Sci. (Eng.), Corresponding Member of the RAS, M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the RAS, Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia
L. L. Mishnaevsky – Dr. Habil. (Eng.), Technical University of Denmark, Roskilde, Denmark
A. S. Mukasyan – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), University of Notre Dame College of Engineering, Notre Dame, USA
S. A. Oglezneva – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Perm National Research Polytechnical University, Perm, Russia
S. S. Ordanian – Prof., Dr. Sci. (Eng.), St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), St. Petersburg, Russia
R. Orrù – Prof., Dr. Sci. (Eng.), University of Cagliari, Cagliari, Italy
I. B. Pantelev – Prof., Dr. Sci. (Eng.), St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), St. Petersburg, Russia
F. Peizhong – Prof., Dr. Sci., China University of Mining and Technology, Xuzhou, P.R. China
C. Pengwan – Prof., Dr. Sci., Beijing Institute of Technology, Beijing, P.R. China
M. I. Petrzhik – Dr. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia
Yu. S. Pogozhev – Assoc. Prof., Cand. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia
V. V. Polyakov – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Altai State University, Barnaul, Russia
A. A. Popovich – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Corresp. Member of the RANS, St. Petersburg State Polytechnical University (National Research University), St. Petersburg, Russia
S. E. Porozova – Dr. Sci. (Eng.), Perm National Research Polytechnical University, Perm, Russia
A. A. Rempel – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Acad. of the RAS, Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS, Ekaterinburg, Russia
F. Rustichelli – Prof., Dr. Sci. (Phys.), University of Marches, Ancona, Italy
S. D. Shlyapin – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Moscow Aviation Institute (NRU), Moscow, Russia
D. V. Shtansky – Dr. Sci. (Phys.-Math.), NUST MISIS, Moscow, Russia
P. A. Vityaz' – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Acad. of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus
A. A. Zaitsev – Assoc. Prof., Cand. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia
Zh. YongTing – Prof., Dr. Sci., Harbin Institute of Technology, Harbin, P.R. China
F. Zhengyi – Prof., Dr. Sci., Wuhan University of Technology, Wuhan, P.R. China

Editorial Staff

Address: NUST MISIS,
build 1, 4, Leninskiy Pros., Moscow 119049, Russian Federation

Phone: +7 (495) 638-45-35. E-mail: izv.vuz@misis.ru

Certificate of registration No. FS77-27955 (12.04.2007)

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



PM & FC © NUST MISIS, Moscow, 2023



Articles are available under Creative Commons
Attribution Non-Commercial No Derivatives

Leading Editor: A.A. Kudinova

Executive Editor: O.V. Sosnina

Layout Designer: V.V. Rasenets

Signed print 14.03.2023. Format 60×90 1/8
Offset paper No. 1. Digital printing. Quires 10.5

Order 16913. Free price

Printed in the printing house of the MISIS Publish House
4 bld. 1 Leninskiy Pros., Moscow, 119049 Russian Federation
Phone/fax: +7 (499) 236-76-17

Содержание



Contents

Теория и процессы формирования и спекания порошковых материалов

- Мальцев И.М., Гетмановский Ю.А.**
Получение и свойства проката из плакированных порошков НПП-80 и Нибон-20 5
- Мариева М.А., Шацов А.А.**
Прогнозирование концентрационной неоднородности порошковых магнитотвердых сплавов на основе системы Fe–Cr–Co–Mo и влияние добавок Sm на их магнитные свойства 12

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

- Лазарев П.А., Бусурина М.Л.,
Грядун А.Н., Сычев А.Е., Беликова А.Ф.**
Получение слоевого (Ti–Al–Si)/(Ti–C)/Ti сплава методом СВС-прессования 21
- Вадченко С.Г., Вергунова Ю.С.,
Рогачев А.С., Ковалев И.Д., Мухина Н.И.**
Формирование продуктов при воспламенении, горении и плавлении смесей высокоэнтروпийного сплава FeNiCoCrCu с титаном и углеродом 28
- Горшков В.А., Милосердов П.А.,
Ковалев Д.Ю., Боярченко О.Д.**
СВС литых материалов в системе Mo–Al–C 39

Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия

- Брякунов С.В., Курлов А.С.**
Микроструктура и фазовый состав твердых сплавов, изготовленных из нанокристаллической порошковой смеси WC–6мас.%Co с добавками C, Al и ZrC 49
- Черногор А.В., Блинков И.В.,
Белов Д.С., Сергеев В.С., Демиров А.П.**
Влияние никеля на состав, структуру и свойства покрытий Ti–Cr–N 63

Применение порошковых материалов и функциональных покрытий

- Дворник М.И., Власова Н.М.**
Сравнительный анализ эксплуатационной стойкости субмикронного твердого сплава WC–10Co, спеченного из порошка, полученного электроэрозионным диспергированием в масле 75

Theory and Processes of Formation and Sintering of Powder Materials

- Mal'tsev I.M., Getmanovsky Yu.A.**
Obtaining and properties of rolled products from clad powders NPG-80 and Nibon-20 5
- Marieva M.A., Shatsov A.A.**
Prediction of the concentration inhomogeneity of powder magnetic hard alloys based on the Fe–Cr–Co–Mo system and the effect of Sm additions on their magnetic properties 12

Self-Propagating High-Temperature Synthesis

- Lazarev P.A., Busurina M.L.,
Gryadunov A.N., Sytshev A.E., Belikova A.F.**
Fabrication of (Ti–Al–Si)/(Ti–C)/Ti – layered alloy by SHS pressing 21
- Vadchenko S.G., Vergunova Yu.S.,
Rogachev A.S., Kovalev I.D., Mukhina N.I.**
Formation of products upon ignition, combustion and melting of mixtures of high-entropy alloy FeNiCoCrCu with titanium and carbon 28
- Gorshkov V.A., Miloserdov P.A.,
Kovalev D.Yu., Boyarchenko O.D.**
SHS of cast materials in the Mo–Al–C system 39

Nanostructured Materials and Functional Coatings

- Briakunov S.V., Kurlov A.S.**
Microstructure and phase composition of hard alloys produced from nanocrystalline powder mixture WC–6wt.%Co with C, Al and ZrC additives 49
- Chernogor A.V., Blinkov I.V.,
Belov D.S., Sergevnnin V.S., Demirov A.P.**
The influence of Ni on the composition, structure and properties of Ti–Cr–N coatings 63

Application of Powder Materials and Functional Coatings

- Dvornik M.I., Vlasova N.M.**
Comparative analysis of the tool life of submicron hard alloy WC–10Co sintered from powder obtained by electro discharge in oil 75



УДК 621.762

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-1-5-11>

Научная статья

Research article



Получение и свойства проката из плакированных порошков НПГ-80 и Нибон-20

И. М. Мальцев[✉], Ю. А. ГетмановскийНижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева
Россия, 603950, г. Нижний Новгород, ул. Минина, 24[✉ Maltcev@nntu.ru](mailto:Maltcev@nntu.ru)

Аннотация. При изготовлении турбин применяются антифрикционные ленточные уплотнительные материалы (ЛУМ). Проведено изучение механизма роста толщины проката. Установлено, что внутренние оксиды частиц порошка, восстанавливающиеся при спекании и отжиге в водороде, вызывают изменение размеров лент и прессовок из плакированных порошков НПГ-80 и Нибон-20. Отличительной особенностью используемых в работе порошков является наличие вокруг частицы твердой смазки (графита или нитрида бора) оболочки из никеля. Показано, что повышение температуры спекания и времени нагрева до изотермической выдержки интенсифицирует рост лент и образцов. Проведенные исследования свидетельствуют о связи восстановительных процессов, протекающих в водороде при спекании и отжиге порошков НПГ-80 и Нибон-20, содержащих в своем составе твердую смазку, с ростом толщины ленты. Увеличение продолжительности нагрева до изотермической выдержки при температуре 1150 °С сопровождается ростом толщины проката. Спекание ЛУМ Нибон-20 по 1-му режиму (4 ч до 1150 °С) создает прирост толщины на 5–7 %, а по 2-му (9 ч до 1150 °С) – на 12–13 %. Для НПГ-80 увеличение толщины произошло на 3–7 и 8–11 % соответственно. Вследствие этого происходит снижение физико-механических свойств ЛУМ. Для спекания в атмосфере водорода листовых материалов из НПГ-80 и Нибон-20 предпочтительно использование более низких температур и более высоких скоростей нагрева. Возможно устранение роста толщины ЛУМ из плакированных порошков НПГ-80 и Нибон-20 применением спекания (нагрева) под давлением. Методом электропрокатки и последующей горячей прокатки получен ЛУМ из порошка Нибон-20 при отсутствии роста толщины материала.

Ключевые слова: турбины, уплотнительные материалы, прокатка, плакированные порошки, НПГ-80, Нибон-20, электропрокатка, отжиг, спекание, свойства

Для цитирования: Мальцев И.М., Гетмановский Ю.А. Получение и свойства проката из плакированных порошков НПГ-80 и Нибон-20. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2023;17(1):5–11.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-1-5-11>

Obtaining and properties of rolled products from clad powders NPG-80 and Nibon-20

I. M. Mal'tsev[✉], Yu. A. GetmanovskyNizhny Novgorod State Technical University named after R.E. Alekseev
24 Minina Str., Nuzhny Novgorod 603950, Russian Federation[✉ Maltcev@nntu.ru](mailto:Maltcev@nntu.ru)

Abstract. Antifriction tape sealing materials (TSM) are used in the manufacture of turbines. This work studied the mechanism of the increase in thickness of rolled products. The study showed that internal oxides of powder particles, which are reduced during sintering and annealing in hydrogen, cause a change in the size of tapes and compacts from NPG-80 and Nibon-20 clad powders. The distinctive feature of powders used in the work is the presence of a nickel shell around the particle of the solid lubricant (graphite or boron nitride). It was shown that an increase in sintering temperature and heating time to isothermal holding intensifies the growth of the tapes and samples. The studies carried out point to a relationship between reduction processes occurring in hydrogen during heating, sintering, and annealing of NPG-80 and Nibon-20 powders with an increase in the

thickness of the tape containing the solid lubricant in its composition. An increase in the duration of heating to isothermal holding at 1150 °C is accompanied by an increase in the thickness of rolled stock. Sintering of TSM Nibon-20 in the first mode (4 h to 1150 °C) gives an increase in thickness by 5–7 %, whereas sintering in the second mode (9 h to 1150 °C) gives an increase of 12–13 %. For NPG-80, the increase in thickness is 3–7 % and 8–11 %, respectively. This leads to some decrease in the physical and mechanical properties of TSM. Lower temperatures and higher heating rates are recommended for the sintering of sheet materials from NPG-80 and Nibon-20 in the hydrogen atmosphere. The increase in thickness of TSM from clad powders NPG-80 and Nibon-20 can be avoided if the sintering (heating) is carried out under pressure. By the method of electric rolling and subsequent hot rolling TSM is obtained from Nibon-20.

Keywords: turbines, sealing materials, rolling, clad powders, NPG-80, Nibon-20, electric rolling, annealing, sintering, properties

For citation: Mal'tsev I.M., Getmanovsky Yu.A. Obtaining and properties of rolled products from clad powders NPG-80 and Nibon-20. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(1):5–11. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-1-5-11>

Введение

При изготовлении турбин применяются антифрикционные ленточные уплотнительные материалы (ЛУМ). Ими закрывают зазор между турбинными лопатками и корпусом турбины. Ленты должны обладать специфичным комплексом свойств: срабатывать при врезании в них турбинной лопатки, иметь низкий коэффициент трения, обладать жаропрочностью и жаростойкостью. Для создания ЛУМ наиболее часто используются методы порошковой металлургии. Порошковые материалы для ЛУМ представляют собой композиции из матрицы на никелевой или хромовой основе с равномерно распределенными в ней включениями из твердых смазок (нитрид бора с гексагональной графитоподобной кристаллической решеткой – h BN, а также графит) и характеризуются определенным уровнем пористости.

Основной способ получения формовок из таких материалов – прессование и прокатка. В настоящее время промышленно освоена технология прокатки ленты из композиционных порошковых материалов в ПАО ВМЗ (г. Выкса, цех пористого проката) [1–8]. Промышленная технология ЛУМ включает шихтоприготовление, прокатку ленты, спекание и горячую прокатку с целью плакирования основного порошкового материала компактными жаропрочными подложками.

Особенностями технологии прокатки ЛУМ является ряд технологических препятствий: трудности формования высокотекучих порошковых композиций, ограничения по количеству введения неформующейся порошковой фазы (твердой смазки), возникновение пленки из слоя частиц твердых смазок на прокатных валках. Все эти факторы приводят к вырождению процесса формования прокаткой.

Проведено изучение механизма роста толщины проката. Было установлено, что внутренние оксиды частиц порошка, восстанавливающиеся при его спекании и отжиге в водороде, вызывают изменение размеров лент и прессовок из плакированных порошков НПГ-80 и Нибон-20. Показано, что увеличение температуры спекания и времени нагрева до изотермиче-

ской выдержки интенсифицирует рост лент и образцов. Исследованы особенности спекания и отжига ЛУМ и разработан новый метод формования порошковых композиций электропрокаткой для устранения технологических причин, препятствующих созданию нового поколения ЛУМ, содержащих до 80 % объемных частиц твердой смазки. Цель работы – получение материалов из плакированных порошков НПГ-80 и Нибон-20 методом прокатки, в том числе электро- и горячей прокатки.

Методика работы и эксперименты

Отличительной особенностью используемых в работе порошков является наличие вокруг частицы твердой смазки (графита или нитрида бора) оболочки из никеля толщиной 9–12 мкм (рис. 1). Листы из этих порошков, технологические свойства и состав которых приведены в табл. 1, получены прокаткой на валках диаметром 200 мм и спеканием по двум режимам в водороде: 1 – нагрев в течение 4 ч до $t = 1150$ °C, выдержка 2 ч при этой температуре, охлаждение с печью до 400 °C, а затем на воздухе; 2 – нагрев в течение 9 ч до $t = 1150$ °C, выдержка 2 ч, охлаждение с печью до 400 °C и далее на воздухе.



Рис. 1. Структура частиц фракции +0,100 мм порошка НПГ-80

Fig. 1. The structure of the +0.100 mm size particles of the NPG-80 powder

Таблица 1. Технологические свойства и фракционный состав порошков

Table 1. Technological properties and size range of powders

Марка порошка	Насыпная плотность, г/см ³	Плотность утряски, г/см ³	Фракционный состав, %, по размерам частиц, мм					
			–0,400 +0,200	–0,200 +0,160	–0,160 +0,100	–0,100 +0,063	–0,063 +0,050	–0,050
Нибон-20	1,02	1,35	0,20	0,20	2,50	9,80	4,20	82,0
НПП-80	1,39	1,76	–	9,74	18,98	21,84	12,01	42,4

Таблица 2. Влияние режима спекания на физико-механические свойства ленты

Table 2. Influence of the sintering mode on the physical and mechanical properties of the tape

Режим спекания	Марка порошка	Плотность ленты, г/см ³	Пористость, %	σ_b , МПа	HB, МПа
1	НПП-80	3,90	30	3,80	24
	Нибон-20	3,84	31	2,90	–
2	НПП-80	3,60	35	2,50	15
	Нибон-20	3,26	42	2,66	–

Исследование свойств ленты после спекания показало, что увеличение продолжительности нагрева до изотермической выдержки при $t = 1150^\circ\text{C}$ сопровождается ростом толщины проката. Так, спекание ленты из порошка Нибон-20 по режиму 1 дает прирост толщины на 5–7 %, а по режиму 2 – на 12–13 %. Для НПП-80 увеличение толщины произошло на 3–7 и 8–11 % соответственно. Как следствие, наблюдается снижение физико-механических свойств ленты (табл. 2).

Изменение свойств материала происходит и в том случае, когда после спекания и последующей горячей

прокатки образцы подвергаются отжигу в водороде в течение 2 ч при $t = 950^\circ\text{C}$ (табл. 3). Отжиг, как и спекание, вызывает рост толщины ленты на 7 % у НПП-80 и на 10 % у Нибон-20. Повторный отжиг этих лент дает увеличение их толщины на 4–5 %. Наблюдаемые изменения геометрии лент приводят к снижению свойств уплотнительного антифрикционного материала вследствие повышения пористости. Для выявления причин, связанных с ростом толщины порошкового проката при спекании и отжиге, порошки восстанавливали 1 ч при $t = 300^\circ\text{C}$ в водороде. Свойства порошков после отжига приведены в табл. 4.

Таблица 3. Свойства порошковых лент после отжига

Table 3. Properties of the powder tapes after annealing

Материал	Вид обработки	σ_b , МПа	HB, МПа	Пористость, %	Плотность ленты, г/см ³
Нибон-20	Горячая прокатка	9,5	8,0	30	3,96
	Отжиг	4,5	4,0	56	2,50
НПП-80	Горячая прокатка	21,0	28,0	28	4,80
	Отжиг	18,0	17,0	30	4,60

Таблица 4. Технологические свойства порошков до и после отжига

Table 4. Technological properties of the powders before and after the annealing

Марка порошка	Состояние порошка	Фракционный состав, %, по размерам частиц, мм						Насыпная плотность, г/см ³	Плотность утряски, г/см ³
		–0,400 +0,200	–0,200 +0,160	–0,160 +0,100	–0,100 +0,063	–0,063 +0,050	–0,050		
Нибон-20	До отжига	0,6	0,2	2,5	9,8	4,2	82,0	1,02	1,35
	После отжига	2,6	0,2	7,3	17,0	16,5	56,4	0,89	1,02
НПП-80	До отжига	–	9,7	19,0	21,8	12,0	42,4	1,39	1,76
	После отжига	1,1	3,6	19,7	29,0	8,8	32,5	1,01	1,25

Исследование порошков показало, что при отжиге преимущественно изменяется содержание частиц мелких фракций (см. табл. 4). Кроме того, происходит уменьшение массы (на 5 %) отжигаемых в восстановительной среде (водороде) навесок порошка, что свидетельствует о значительной его окисленности в состоянии поставки. При изучении частиц порошков методом пробойного напряжения установлено, что оксиды расположены как внутри, так и снаружи никелевой оболочки. Методика определения пробойного напряжения порошковой засыпки и прибор для ее осуществления подробно представлены в работах [7; 8]. Средняя толщина оксидного слоя, выявленная экспериментально, составила $1,7 \cdot 10^{-5}$ мм, а толщина оболочки, определенная микроскопическим методом, имела средний размер $9 \cdot 10^{-3}$ мм. Измерение оксидного слоя оболочки порошков после восстановления показало, что при отжиге происходит резкое уменьшение его толщины до значения $1,06 \cdot 10^{-6}$ мм.

Изучение кинетики усадки при спекании на образцах из Нибон-20 разной плотности, спеченных в водороде при $t = 800, 900$ и 1000 °С, выявило, что повышение температуры спекания приводит к снижению их плотности (рис. 2).

Восстановительные реакции, протекающие внутри никелевой оболочки, вызывают образование влаги, а нагрев создает избыточное давление перегретых паров, приводящее к разбуханию частиц порошка и, следовательно, росту толщины образца ЛУМ. Указанные процессы интенсифицируются, если происходит уве-

личение продолжительности нагрева до температуры изотермического спекания, когда процесс термической консолидации частиц имеет приблизительно равную скорость с восстановительной реакцией (см. табл. 2). Повышение исходной плотности брикетов создает условия для более интенсивного уменьшения плотности с ростом температуры спекания (см. рис. 2). Это связано с тем, что образцы из плакированных частиц имеют большее давление газа внутри оболочки, если они изначально образуют более плотную металлическую матрицу, препятствующую при нагреве выходу газа из плакированной частицы. Снижается и сквозная пористость.

Осуществить рентгенофазовый анализ не удалось из-за технических трудностей получения образцов, уже содержащих 80 об.% твердой смазки (графита или нитрида бора). На основании проведенных исследований установлено, что при спекании в атмосфере водорода листовых материалов из порошков твердых смазок, плакированных никелем, с целью получения необходимых свойств предпочтительно применение более низких температур и более высоких скоростей нагрева.

Решение задачи

Устранение роста толщины ЛУМ из плакированных порошков НПГ-80 и Нибон-20 возможно применением спекания (нагрева) под давлением. Известны методы прокатки порошка, совмещенные с его разогревом в печи, установленной над горизонтально расположенными валками. Здесь возникают трудности с однородным нагревом порошковой массы и поступлением ее в зоны формования. Используются также способы электроспекания в валках переменным электрическим током с подведением его к валкам в разных конструктивных вариантах [2–4], но существуют проблемы, связанные со стационарностью процесса прокатки и электроспекания.

В НГТУ разработаны способ электроимпульсного спекания металлического порошка и установка для его осуществления [5]. Установка состоит из прокатного стана и генератора электрических импульсов. Импульсный электрический ток с регулируемой скважностью подводится к изолированным от прокатной клетки валкам-электродам. Электрический ток пропускают непосредственно между валками. Для проведения процесса изготовления ЛУМ используются импульсные токи высокой плотности: 10^8 – 10^9 А/м².

Прокатка разнообразных порошков и композиций на установке электропрокатки позволила выявить особенности технологии формования и спекания новым методом. Установлена взаимосвязь размеров частиц, их упругих свойств и коэффициента обжатия порошкового материала с видом процесса электро-

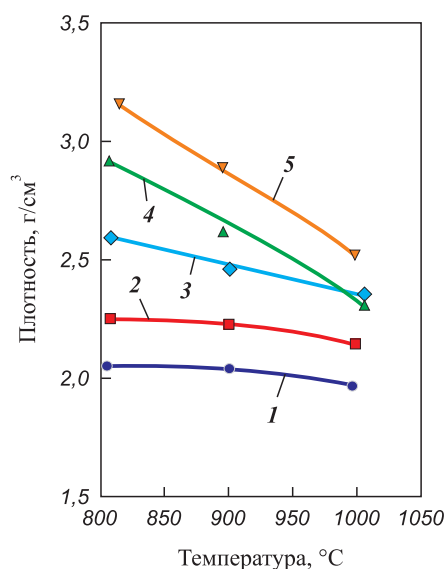


Рис. 2. Зависимость плотности брикетов из Нибон-20 от температуры спекания

Давление прессования, т/см²: 1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 1,5; 4 – 2,0; 5 – 2,5

Fig. 2. The dependence of the density of Nibon-20 pellets on the sintering temperature

Extrusion pressure, t/cm²: 1 – 0.5; 2 – 1.0; 3 – 1.5; 4 – 2.0; 5 – 2.5

прокатки. На основании математического моделирования температурного поля в системе частица–контакт–частица была разработана методика аналитических расчетов, позволяющая определять механизм (твердо- или жидкофазный) процесса электроспекания порошка при прокатке по известным ее параметрам, технологическим и электрофизическим свойствам порошков [6].

Методом электропрокатки получены экспериментальные ленточные материалы на основе порошков железа, коррозионно-стойких сталей, композиционных материалов [6].

Частицы твердой смазки нитрида бора в ЛУМ играют роль диэлектрических частиц, расположенных в токопроводящей металлической матрице материала, и оказывают влияние на электропрокатку. Свойства электропрокатанных порошковых материалов в большой степени зависят от способности к Джоулеву эффекту – с ростом последнего прочность межчастичных контактов и всего электропрокатанного материала повышается. При формировании металлического порошка прокаткой и другими способами формирования при воздействии на очаг деформации электрического тока и электромагнитного поля возникают электрофизические эффекты, упрочняющие материал и сам межчастичный контакт [7; 8]. Большую роль играют электрофизические свойства самого материала проводника, электропластический эффект и другие эффекты, на что серьезное внимание обращают зарубежные и отечественные исследователи [9–16].

Возникновение импульсного электромагнитного поля и протекание тока через формируемый порошковый материал расширили возможности метода формирования прокаткой. Так, исчезло осыпание краев ленты при прокатке высокотекучих порошков, что благотворно сказалось на макростроении порошкового триботехнического уплотнительного материала. Особенно это было заметно на таких важных порош-

ках, как Нибон-20 и НПГ-80, композициях порошков нихрома и нитрида бора. Пинч-эффект, приводящий к сжатию проводящего порошкового тела, повышал плотность материала [7] – это позволило получать порошковый прокат с большей прочностью межчастичного контакта [12].

В условиях формирования при прессовании с низким давлением (100 МПа) и одновременным пропусканием через прессовку из порошка Нибон-20 тока высокой плотности был получен уплотнительный порошковый материал с пористостью всего 3 %. С помощью электропрокатки могут быть изготовлены и другие ленточные материалы. Результаты исследований в области электрокомпактирования металлических порошковых материалов показывают упрочнение металлических материалов при воздействии электромагнитного поля [13–20]. Токи высокой плотности применяются в современных технологиях обработки металлических материалов [21–23].

С использованием традиционных элементов технологии и привлечением электропрокатки был разработан новый вариант технологии получения прокатанного ЛУМ из порошка Нибон-20. Порошок прокатывали на установке электропрокатки [5] в валках диаметром 0,2 м и шириной 0,02 м с наложением на очаг формирования электротока. Готовые ленты отвечали по свойствам прокату, прошедшему спекание в печах при температуре 900 °С. Полученные ленты разрезали и укладывали в пакеты из фольги никеля НП-2 толщиной 0,3 мм. Полученную сборку подвергали горячей прокатке на установке конструкции НГТУ при температуре 850 °С при степени деформации 20–25 % в среде водорода. Внешний вид плакированных никелем уплотнительных материалов показан на рис. 3.

По физико-механическим свойствам полученный материал соответствует требованиям к уплотнительным элементам турбин, например для ЛУМ на основе нихрома с твердой смазкой из нитрида

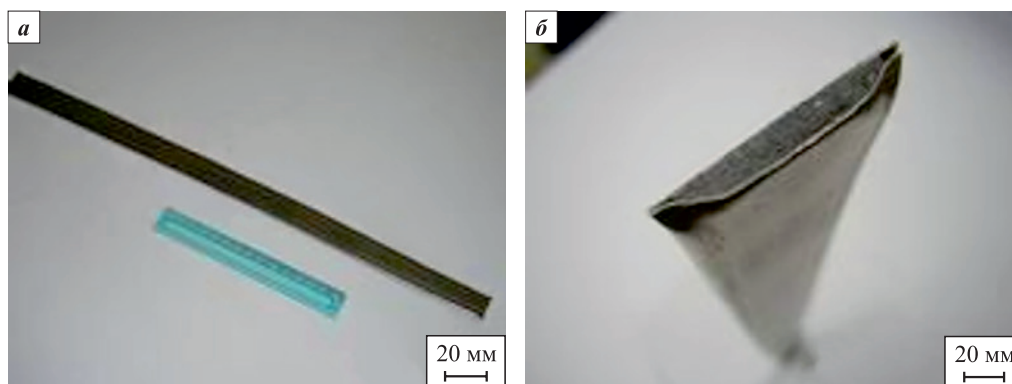


Рис. 3. Внешний вид элемента ЛУМ, плакированного никелем, из порошка Нибон-20
а – внешний вид ленты, б – ее торцевой срез

Fig. 3. Nickel-clad TSM element from Nibon-20 powder
а – the exterior of the tape, б – its cross-section



Рис. 4. Микроструктура ЛУМ из порошка НПГ-80 после электропрокатки и последующей горячей прокатки
Белая структура – никель, темная – графит

Fig. 4. The microstructure of TSM from NPG-80 powder after electric rolling and subsequent hot rolling
White substance – nickel, dark – graphite

бора. Так, исследуемый материал из Нибон-20 имеет прочность при растяжении 130–135 МПа, твердость 80–86 МПа, относительную плотность 94–95 %, толщину слоя уплотнительного материала 2,00–2,22 мм. Достоинством такого материала является высокое содержание неформующейся фазы (нитрида бора), которая в ЛУМ достигает 80 об. %, что сегодня не имеет аналогов.

На рис. 4 показана структура ЛУМ из НПГ-80. Здесь металлическая никелевая матрица толщиной 5–20 мкм имеет текстуру, направленную вдоль прокатки.

Закключение

Показано, что внутренние оксиды частиц порошка, восстанавливающиеся при спекании и отжиге в водороде, вызывают изменение размеров лент и прессовок из плакированных порошков НПГ-80 и Нибон -20. Увеличение температуры печного спекания и времени нагрева до изотермической выдержки интенсифицирует рост лент и образцов. Свойства ЛУМ, содержащих твердую смазку, зависят от режима прокатки и спекания.

Применение электропрокатки для плакированных порошков Нибон-20 и НПГ-80 позволяет формировать композиции, имеющие до 80 об. % твердой смазки, лента из которых пригодна для последующей горячей прокатки в пакетах. С помощью такой технологии возможно изготовление ЛУМ с высоким содержанием графита или нитрида бора.

Список литературы / References

1. Сорокин В.К. Производство порошкового проката. М.: Металлургиздат, 2002. 296 с.
2. Олевский Е.А., Александрова Е.В., Ильина А.М., Новоселов А.Н., Пельве К.Ю., Григорьев Е.Г. Электроконсолидация порошковых материалов. I. Методы

низковольтной и высоковольтной консолидации. *Физика и химия обработки материалов*. 2013;(2):53–64.

- Olevsky E.A., Aleksandrova E.V., Ilyina A.M., Novoselov A.N., Pelve K.Yu., Grigoriev E.G. Electroconsolidation of powder materials. I. Methods of low and high-voltage consolidation. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*. 2013;(2):53–64. (In Russ.).
3. Олевский Е.А., Александрова Е.В., Ильина А.М., Новоселов А.Н., Пельве К.Ю., Григорьев Е.Г. Электроконсолидация порошковых материалов. II. Консолидированные материалы и моделирование процессов консолидации. *Физика и химия обработки материалов*. 2013;(4):45–68.
- Olevsky E.A., Aleksandrova E.V., Ilyina A.M., Novoselov A.N., Pelve K.Yu., Grigoriev E.G. Electroconsolidation of powder materials. II. Consolidated materials and simulation of the processes of consolidation. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*. 2013;(4):45–68. (In Russ.).
4. Olevsky E.A., Aleksandrova E.V., Ilyina A.M., Dudina D.V., Novoselov A.N., Pelve K.Y., Grigoryev E.G. Outside mainstream electronic databases: Review of studies conducted in the USSR and post-soviet countries on electric current-assisted consolidation of powder materials. *Materials*. 2013;6(10):4375–4440. <https://doi.org/10.3390/ma6104375>
5. Mal'tsev I.M., Petrikov V.G. Installation for electric pulsed sintering of conducting powders during rolling. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 1993;32(3):277–279. <https://doi.org/10.1007/BF00559764>
6. Мальцев И.М. Свойства порошкового электропроката. *Заготовительные производства в машиностроении*. 2011;(9):30–38.
- Mal'tsev I.M. Properties of powdered electric rolling. *Zagotovitel'nye proizvodstva v mashinostroenii*. 2011;(9): 30–38. (In Russ.).
7. Mal'tsev I.M. The effect of the electromagnetic field and skin and pinch effects on electrorolling metal powder materials under high-density pulse currents. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2009;50(2):142–146. <https://doi.org/10.3103/S1067821209020138>
8. Mal'tsev I.M. Electrical rolling of a metal powder in roll electrodes with a high-density current. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2010;51(4):342–346. <https://doi.org/10.3103/S1067821210040152>
9. Guan L., Tang G., Chu P.K. Recent advances and challenges in electroplastic manufacturing processing of metals. *Journal of Materials Research*. 2010;25(7):1215–1224. <https://doi.org/10.1557/JMR.2010.0170>
10. Nguyen-Tran H.D., Oh H.S., Hong S.T., Han H.N., Cao J., Ahn S.H., Chun D.M. A review of electrically-assisted manufacturing. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*. 2015;2(4):365–376. <https://doi.org/10.1007/s40684-015-0045-4>
11. Xiang S., Xinfang Z. Dislocation structure evolution under electroplastic effect. *Materials Science and Engineering: A*. 2019;761:138026. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138026>
12. Мальцев И.М. Исследование электропрокатанных материалов. *Заводская лаборатория. Диагностика мате-*

- риалов. 2018;84(11):36–41.
<https://doi.org/10.26896/1028-6861-2018-84-11-36-41>
 Mal'tsev I.M. Research of electrorolled materials. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2018; 84(11):36–41. (In Russ.).
<https://doi.org/10.26896/1028-6861-2018-84-11-36-41>
13. Pan L, He W., Gu B. Effects of electric current pulses on mechanical properties and microstructures of as-quenched medium carbon steel. *Materials Science and Engineering: A*. 2016;662:404–411.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.03.031>
 14. Tyler J., Grimm, Laine Mears. Electrically assisted pulse forming using closed-loop force control. *Journal of Manufacturing Processes*. 2021;71:528–540.
<https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2021.09.029>
 15. Morsi K., El-Desouky A., Johnson B., Mar A., Lanka S. Spark plasma extrusion (SPE): Prospects and potential. *Scripta Materialia*. 2009;61(4):395–398.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.04.026>
 16. Desouky A.El., Moon K.S., Kassegne S.K., Morsi K. Green Compact temperature evolution during current-activated tip-based sintering (CATS) of nickel. *Metals*. 2013;3(2):178–187.
<https://doi.org/10.3390/met3020178>
 17. Zhylytsov A., Kondratenko I., Vasyuk V. Linear electro-mechanical transducer in the systems of welded joints of electrodynamic processing. In: *Handbook of research on energy-saving technologies for environmentally-friendly agricultural development*. IGI Global, 2020. P. 32.
<https://doi.org/10.4018/978-1-5225-9420-8.ch016>
 18. Fais A., Actis Grande M., Forno I. Influence of processing parameters on the mechanical properties of Electro-Sinter-Forged iron based powders. *Materials & Design*. 2016;93:458–466.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.12.142>
 19. Deng H., Dong J., Boi F., Saunders T., Hu C., Grasso S. Magnetic field generated during electric current-assisted sintering: from health and safety issues to Lorentz force effects. *Metals*. 2020;10(12):1653.
<https://doi.org/10.3390/met10121653>
 20. Wang Q., Ma Z., Wang X., Zhai Z. Study on the electromagnetic stress of the crack tip on a current-carrying metal plate. *Shenyang Jianzhu Gongcheng Xueyuan Xuebao (Ziran Kexue Ban)*. 2010;26(3):571–574.
 21. Stolyarov V., Rubanik V. Cold rolling electrostimulation of hard-deform alloys. *Key Engineering Materials*. 2022;910:308–313. <https://doi.org/10.4028/p-fcq55e>
 22. Pan L., He W., Gu B. Non-uniform carbon segregation induced by electric current pulse under residual stresses. *Journal of Materials Processing Technology*. 2015;226: 247–254. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2015.07.017>
 23. Sorokova S.N., Knyazeva A.G., Pobol A.I., Goranskyi G.G. Mathematical modeling of pulsed electro contact sintering of carbide powder composition. *Advanced Materials Research*. 2014;1040:495–499.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1040.495>

Сведения об авторах



Information about the Authors

Илья Михайлович Мальцев – к.т.н, доцент кафедры «Материаловедение, технологии материалов и термическая обработка металлов», Нижегородский государственный технический университет (НГТУ) им. Р.Е. Алексеева

ORCID: 0000-00023464-9372

E-mail: Maltcev@nntu.ru

Юрий Андреевич Гетмановский – ассистент кафедры «Материаловедение, технологии материалов и термическая обработка металлов», НГТУ им. Р.Е. Алексеева

ORCID: 0000-0002-4338-3414

E-mail: getmanovskij@yandex.ru

Il'ya M. Mal'tsev – Cand. Sci. (Eng.), Associate Prof. of the Department "Materials science, technologies of materials and heat treatment of metals" of Nizhny Novgorod State Technical University (NNSTU) n.a. R.E. Alekseev

ORCID: 0000-00023464-9372

E-mail: Maltcev@nntu.ru

Yurii A. Getmanovsky – Assistant of the Department "Materials science, technologies of materials and heat treatment of metals" of NNSTU n.a. R.E. Alekseev

ORCID: 0000-0002-4338-3414

E-mail: getmanovskij@yandex.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

И. М. Мальцев – руководство исследованием, постановка основной концепции, постановка целей и задач исследования, формулирование выводов, проведение расчетов, тестирование образцов, анализ результатов исследования, написание и корректировка текста.

Ю. А. Гетмановский – подготовка, проведение и руководство экспериментами, ресурсное обеспечение, обработка результатов исследований.

I. M. Mal'tsev – research guidance, basic concept statement, statement of research goals and objectives, drawing conclusions, calculations conducting, samples testing, research results analysis, text writing and correction.

Yu. A. Getmanovsky – preparation, conducting and management of experiments, resources provision, research results processing.

Статья поступила 23.03.2022 г.
 Доработана 29.04.2022 г.
 Принята к публикации 11.05.2022 г.

Received 23.03.2022
 Revised 29.04.2022
 Accepted 11.05.2022



УДК 621.318.122

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-1-12-20>

Научная статья

Research article



Прогнозирование концентрационной неоднородности порошковых магнитотвердых сплавов на основе системы Fe–Cr–Co–Mo и влияние добавок Sm на их магнитные свойства

М. А. Мариева[✉], А. А. Шацов

Пермский национальный исследовательский политехнический университет
Россия, 614990, г. Пермь, Комсомольский пр-т, 29

✉ marievamar@rambler.ru

Аннотация. Гистерезисные сплавы на основе системы Fe–Cr–Co широко применяют в приборостроении в качестве материала для синхронных двигателей навигационных систем, в электронной промышленности и других областях машиностроения. К сплавам Fe–Cr–Co предъявляется ряд требований: температурная стабильность магнитных характеристик во времени, технологичность изготовления, низкая пористость и концентрационная неоднородность, – позволяющих добиваться сочетания высоких магнитных и механических свойств. Материалы на основе традиционных систем легирования, такие как Fe–Cr–Co, исчерпывают себя. Актуальным направлением при разработке новых материалов и повышении свойств существующих является легирование редкоземельными металлами. Эффект, производимый добавкой Sm на порошковые аналоги системы Fe–Cr–Co, остается неизученным. В работе исследован магнитотвердый порошковый сплав 22X15K4MC, легированный самарием в количестве 0,5 мас. %. Заготовки получены методом холодного прессования при давлении 600 МПа и последующим спеканием в вакууме. Определена концентрационная неоднородность Cr, Co, Mo, Sm после 12 различных режимов спекания. Построена модель диффузионной гомогенизации гребневых сплавов, позволяющая численно оценивать влияние режимов спекания на концентрационную неоднородность. Распределения хрома, кобальта и молибдена соответствуют асимптотически логарифмически нормальному закону, самарий распределен в структуре неравномерно. Показано влияние добавок самария на магнитные характеристики сплава. Легирование сплава 22X15K4MC самарием в количестве 0,5 мас. % позволяет получать порошковые гистерезисные магниты с коэрцитивной силой 3,9–33,0 кА/м и остаточной магнитной индукцией 0,44–0,95 Тл.

Ключевые слова: магнитотвердый сплав, порошковый сплав, магнитные свойства, концентрационная неоднородность, диффузия, коэффициент вариации концентрации, Fe–Cr–Co–Mo

Для цитирования: Мариева М.А., Шацов А.А. Прогнозирование концентрационной неоднородности порошковых магнитотвердых сплавов на основе системы Fe–Cr–Co–Mo и влияние добавок Sm на их магнитные свойства. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2023;17(1):12–20.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-1-12-20>

Prediction of the concentration inhomogeneity of powder magnetic hard alloys based on the Fe–Cr–Co–Mo system and the effect of Sm additions on their magnetic properties

М. А. Marieva[✉], А. А. Shatsov

Perm National Research Polytechnic University
29 Komsomolskiy Prosp., Perm 614990, Russian Federation

✉ marievamar@rambler.ru

Abstract. Hysteresis alloys based on Fe–Cr–Co system are extensively used in the instrument-making industry as a material for synchronous motors of navigation systems, in the electronic industry, and other mechanical engineering fields. The following requirements are imposed on Fe–Cr–Co alloys: temperature stability of magnetic characteristics over time, manufacturability, low porosity and concentration inhomogeneity, which allow to obtain high-quality magnetic and mechanical properties. Materials based on conventional alloying systems, such as Fe–Cr–Co, have outlived themselves. An urgent line of the development of new materials and improvement of the properties of existing ones is alloying with rare-earth metals. The effect produced by Sm addition on powder analogs of Fe–Cr–Co system remains unstudied. In this paper, 22Kh15K4MS powder magnetic hard alloy alloyed with samarium in an amount of 0.5 wt. % was studied. The billets were obtained by cold pressing at a pressure of 600 MPa followed by vacuum sintering. The concentration inhomogeneity of Cr, Co, Mo, Sm was determined after 12 different sintering modes. A model of diffusion homogenization of ridge alloys, which allows to numerically evaluate the effect of sintering modes on the concentration inhomogeneity, was plotted. The distributions of chromium, cobalt, and molybdenum correspond to the asymptotically logarithmically normal law. Samarium is unevenly distributed in the structure. The effect of samarium additions on the magnetic properties of the alloy has been demonstrated. The alloying of 22Kh15K4MS alloy with 0.5 wt. % of samarium allows to obtain powder hysteresis magnets with a coercive force in the range from 3.9 to 33.0 kA/m and a residual magnetic induction from 0.44 to 0.95 T.

Keywords: hard magnetic alloy, powder alloy, magnetic properties, concentration inhomogeneity, diffusion, concentration variation coefficient, Fe–Cr–Co–Mo

For citation: Marieva M.A., Shatsov A.A. Prediction of the concentration inhomogeneity of powder magnetic hard alloys based on the Fe–Cr–Co–Mo system and the effect of Sm additions on their magnetic properties. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(1):12–20. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-1-12-20>

Введение

Для получения материалов с заданными характеристиками необходимо установление связи между структурой и свойствами [1]. Пористость и концентрационная неоднородность оказывают большое влияние на процессы структурообразования и магнитные свойства сплавов [2–4], снижая механические, физические и эксплуатационные характеристики [5]. Неоднородность сплавов оценивают с помощью коэффициентов диффузии [6–8], однако их определение не позволяет с достаточной точностью прогнозировать концентрационную неоднородность, поскольку она связана не только с диффузией, но зависит еще и от ряда других факторов [9; 10]. Исследование диффузии на стадии спекания порошковых материалов проводят на диффузионных парах, но применение данного способа в многокомпонентных системах приводит к большим экспериментальным трудностям [11; 12]. Численные методы решения гомогенизационных уравнений [13–15] не учитывают свойства частиц порошка, их форму и дефектность, а модели, основанные на статистической обработке данных о диффузионной гомогенизации, дают лишь качественную информацию о распределении элементов. Одним из современных подходов к исследованию диффузии является экспериментальное изучение закономерностей гомогенизации [13].

В работе [16] было экспериментально доказано немонотонное влияние концентрационной неоднородности на магнитные свойства материала. Кроме того, существует подход, основанный на утверждении, что процесс гомогенизации оказывает заметное

влияние на свойства за счет изменения фазового состава и распределения фаз и параллельной трансформации пористой структуры. В настоящей работе в качестве критерия неоднородности распределения легирующих элементов использовали статистическую величину – коэффициент вариации концентрации (V). Методика позволяет определять и прогнозировать неоднородность и распределение элементов, дает критерий для сравнения однородности порошковых сталей и сплавов, позволяет выбрать состав материалов и технологию их получения. Обоснованность данного метода оценки неоднородности неоднократно была подтверждена в работах [1; 11].

В последнее время ведется активное изучение сплавов на основе системы Fe–Cr–Co с легирующими добавками, в том числе редкоземельных металлов. Ферромагнитные материалы на основе соединений SmCo_5 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ широко применяются для изготовления постоянных магнитов [17]. Они обладают высокой температурой Кюри, полем анизотропии и остаточной намагниченностью, однако демонстрируют высокую твердость и низкую обрабатываемость. Сплавы системы Fe–Cr–Co имеют высокую температурную стабильность, коррозионную стойкость, пластичность и меньшую стоимость производства по сравнению с твердыми магнитами из редкоземельных металлов. В работе [18] при легировании литого сплава системы Fe–Cr–Co самарием до 2 мас. % происходил значительный рост магнитных характеристик: BH_{max} – на 86 %, B_r – на 47 % и H_c – на 28,7 %. Описанный подход к легированию сплавов ХК представляет научный и практический интерес, однако при этом не изучено влияние кон-

центрационной неоднородности на эффект от добавок самария.

Цель исследования – построение модели гомогенизации для прогнозирования режимов спекания концентрационно-неоднородных порошковых магнитотвердых сплавов на основе системы Fe–Cr–Co с самарием.

Методика проведения исследований

В работе исследовали порошковый сплав 22X15K4MC, легированный самарием, имеющий следующий химический состав, мас. %:

Fe	Cr	Co	Mo	Si	Sm
57,0	22,5	15,0	4,0	1,0	0,5

В качестве исходных компонентов шихты использовали порошки металлов и сплавов: хром ПХ-1С (ТУ 14-5-298-99, средний размер частиц $r = 10$ мкм, стандартное отклонение $\sigma = 5$ мкм); кобальт ГП-ОК (ТУ 1793-008-92, $r = 24$ мкм, $\sigma = 13$ мкм); железо ОСЧ 6-2 (ТУ 6-09-05808008-262-92, $r = 2$ мкм, $\sigma = 2$ мкм); феррокремний ФС50 (ГОСТ 1415-93-92, $r = 8$ мкм, $\sigma = 4$ мкм); молибден МПЧ (ТУ 48-19-69-80, $r = 2$ мкм, $\sigma = 1$ мкм); самарий-кобальт (ГОСТ 21559-76, $r = 39$ мкм, $\sigma = 21$ мкм).

Шихту просеивали через сетку с размером ячейки 63 мкм и усредняли в смесителе со смещенной осью вращения в течение 8 ч.

Заготовки образцов получали холодным прессованием при давлении 600 МПа с последующим спеканием в вакууме с остаточным давлением 10^{-2} Па по режимам, указанным в табл. 1.

Интервал температур спекания был выбран исходя из рассуждений, что спекание при температурах ниже 1200 °С приводит к получению магнитов с выделениями немагнитной γ -фазы. Повышение температуры спекания до 1400 °С провоцирует испарение компонентов с поверхности заготовок. В обоих случаях эти процессы обуславливают ухудшение магнитных характеристик сплава [19].

Таблица 1. Режимы спекания сплава 22X15K4MC с 0,5 мас. % Sm

Table 1. The sintering modes of 22Kh15K4MS alloy with 0.5 wt. % Sm

№ образца	Температура спекания, °С	Время выдержки, ч
1	1250	1, 3, 8
2	1300	
3	1350	
4	1380	

Закалку всех образцов проводили от 1250 °С в 15 %-ном водном растворе NaCl. Старение заготовок выполняли последовательно на 9 ступенях, показатели обработки представлены в табл. 2. Основные параметры и форму петли магнитного гистерезиса опытных образцов определяли после закалки и многоступенчатого старения на гистерезисграфе «Permagraph L» (Magnet-Physik, Германия) с программным обеспечением PERMA.

С целью изучения закономерностей изменения концентрационной неоднородности распределения элементов в процессе спекания проводили измерение концентраций Cr, Co, Mo и Sm в 100 точках, равноудаленных друг от друга на поверхности шлифа. Замер концентраций осуществляли на электронном микроскопе «Tescan Mira 3» (Tescan, Чехия) методом микрорентгеноспектрального анализа. Мерой концентрационной неоднородности принята относительная флуктуация концентрации – коэффициент вариации концентрации V , равный отношению квадратного корня из дисперсии концентрации к ее среднему значению:

$$V = \frac{\sqrt{D}}{C}, \quad (1)$$

где D – дисперсия концентрации элемента, C – средняя концентрация [16].

Предположение о логарифмической нормальности распределений проверяли по критерию Пирсона χ^2 . Весь диапазон измерений случайной величины разбивали на k непересекающихся интервалов. В соответствии с заданным разбиением подсчитывали число выборочных значений, попавших в i -й интервал (обозначено как n_i). Полученная гистограмма выборочного распределения служит основанием для выбора закона распределения [20]. Величина, характеризующая отклонение выборочного распределения от прогнозируемого, определяется следующей формулой:

Таблица 2. Режимы старения заготовок

Table 2. Billet aging modes

№ ступени	Температура старения, °С	Время выдержки, мин
1	670	30
2	640	40
3	600	40
4	575	40
5	555	30
6	535	30
7	525	30
8	500	30
9	480	30

$$\chi^2 = \frac{(n_i - np_i)^2}{np_i}, \quad (2)$$

где n – объем выборки; n_i – число элементов выборки, попавших в i -й интервал; p_i – вероятность попадания изучаемой случайной величины в i -й интервал, вычисляемая в соответствии с гипотетическим законом распределением $F(x)$.

Для прогнозирования концентрационной неоднородности использовано уравнение гомогенизации, которое имеет следующий вид:

$$V_j = \alpha_j \exp \left(\beta_j t c_j^{2/3} \exp \left[-\frac{Q_j}{RT} \right] \right), \quad (3)$$

где V_j и c_j – коэффициент вариации и средняя концентрация j -го компонента матрицы; t (ч) и T (К) – время и температура спекания соответственно; R – газовая постоянная, Дж/(моль·К); Q_j – эффективная энергия активации взаимной диффузии в системе, Дж/(моль·К); α_j и β_j – коэффициенты [16].

Результаты исследований и их обсуждение

Структура сплавов после закалки представляла α -твердый раствор Cr, Co, Mo и Si. Самарий находился в виде отдельных включений (рис. 1) с весьма малой растворимостью в α -фазе. Наличие темных областей на рис. 1 свидетельствует об остаточной пористости в материале.

Первым этапом были получены значения концентрационной неоднородности для Cr, Co, Mo, Sm. С повышением температуры спекания и времени

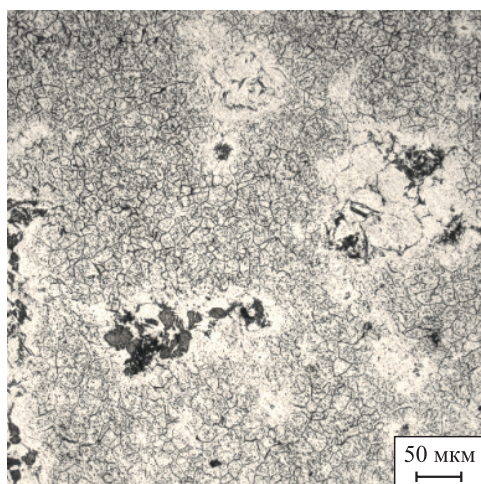


Рис. 1. Микроструктура сплава 22Х15К4МС, легированного 0,5 мас. % Sm, после закалки

Fig. 1. The microstructure of 22Kh15K4MS alloy alloyed with 0.5 wt. % of Sm after the quenching

выдержки концентрационная неоднородность снижалась (табл. 3).

Для определения закона распределения концентраций, после каждого из 12 режимов спекания рассчитывали критерий Пирсона χ^2 . Для хрома распределений, соответствующих нормальному закону, не выявлено. Логарифмически нормальному закону соответствовали 7 из 12 распределений. Похожую картину наблюдали при расчете χ^2 для кобальта и молибдена. Самарий распределен в структуре неравномерно, поэтому закон его распределения в обозначенных границах эксперимента установить не представляется возможным.

При построении гистограмм распределения элементов весь диапазон данных разбивали на 8 интервалов (рис. 2). Гистограммы распределения хрома,

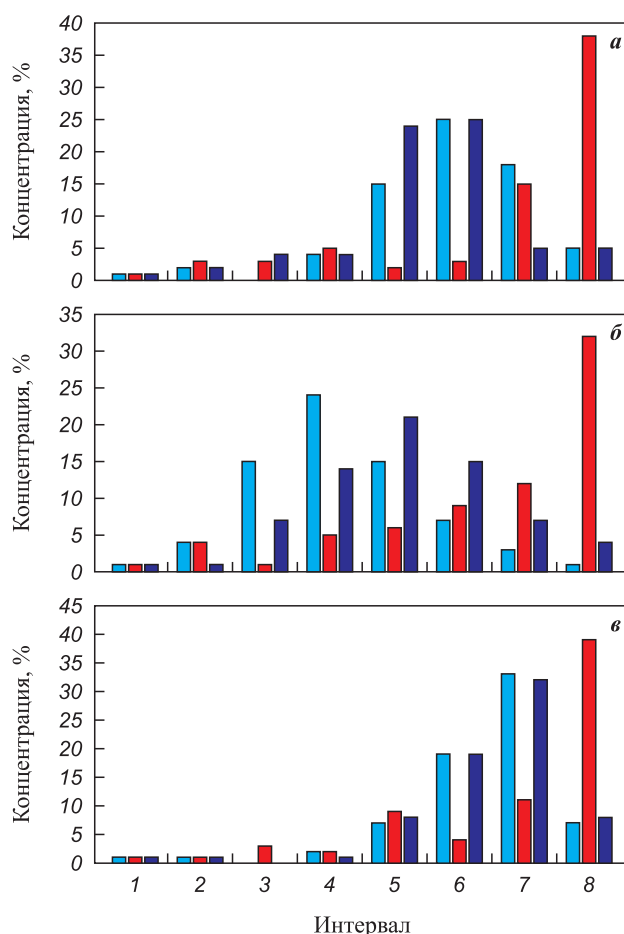


Рис. 2. Гистограммы распределения концентраций кобальта (а), молибдена (б) и хрома (в) после спекания при температуре 1250 °С в течение 3 ч
■ – наблюдаемое распределение, ■ – ожидаемое распределение по нормальному закону, ■ – ожидаемое распределение по логарифмически нормальному закону

Fig. 2. Distribution histograms of cobalt concentrations (а), molybdenum (б) and chromium (в) after sintering at a temperature of 1250 °C, 3 h
■ – observed distribution, ■ – expected normal distribution, ■ – expected log-normal distribution

Таблица 3. Экспериментальные (числитель) и прогнозируемые (знаменатель) коэффициенты вариации концентрации

Table 3. Experimental (numerator) and predicted (denominator) concentration variation coefficients

Режим спекания	Температура спекания, °С	Время выдержки при спекании, ч	V			
			Cr	Co	Mo	Sm
1	1250	1	$\frac{0,16}{0,15}$	$\frac{0,30}{0,20}$	$\frac{0,52}{0,37}$	$\frac{0,87}{-}$
2		3	$\frac{0,14}{0,15}$	$\frac{0,14}{0,18}$	$\frac{0,29}{0,29}$	$\frac{1,07}{-}$
3		8	$\frac{0,12}{0,14}$	$\frac{0,13}{0,13}$	$\frac{0,21}{0,23}$	$\frac{0,88}{-}$
4	1300	1	$\frac{0,20}{0,15}$	$\frac{0,19}{0,19}$	$\frac{0,34}{0,31}$	$\frac{0,70}{-}$
5		3	$\frac{0,17}{0,15}$	$\frac{0,18}{0,17}$	$\frac{0,25}{0,29}$	$\frac{1,08}{-}$
6		8	$\frac{0,09}{0,13}$	$\frac{0,11}{0,12}$	$\frac{0,29}{0,22}$	$\frac{1,03}{-}$
7	1350	1	$\frac{0,11}{0,13}$	$\frac{0,10}{0,90}$	$\frac{0,33}{0,31}$	$\frac{1,23}{-}$
8		3	$\frac{0,15}{0,15}$	$\frac{0,20}{0,14}$	$\frac{0,30}{0,27}$	$\frac{1,19}{-}$
9		8	$\frac{0,10}{0,11}$	$\frac{0,90}{0,70}$	$\frac{0,20}{0,20}$	$\frac{1,15}{-}$
10	1380	1	$\frac{0,15}{0,14}$	$\frac{0,16}{0,17}$	$\frac{0,34}{0,31}$	$\frac{0,91}{-}$
11		3	$\frac{0,11}{0,15}$	$\frac{0,10}{0,12}$	$\frac{0,18}{0,27}$	$\frac{0,70}{-}$
12		8	$\frac{0,09}{0,10}$	$\frac{0,06}{0,07}$	$\frac{0,16}{0,19}$	$\frac{1,66}{-}$

кобальта и молибдена имели правую асимметрию, которая усиливалась по мере повышения температуры и продолжительности спекания.

Аппроксимация экспериментальных данных (табл. 3, числитель) позволила определить коэффициенты уравнения гомогенизации α_j , β_j и энергию активации Q (табл. 4), а также прогнозируемые значения V (табл. 3, знаменатель). Из-за неравномерного распределения самария в структуре и высоких значений концентрационной неоднородности прогноз V_{Sm} не проводили.

Построена зависимость отношения V_3 (экспериментального коэффициента вариации) к V_n (прогно-

зируемому) от режима спекания (рис. 3). Наиболее близкие V_3 и V_n получили при режимах 4, 6, 8, 9, 10, которые соответствуют спеканию при температурах 1300 °С (1 и 8 ч), 1350 °С (3 и 8 ч) и 1380 °С (1 ч).

Значения Q_{Cr} соответствуют энергии активации хрома в фазе α -Fe литого сплава, полученного в работе [21]. Для сплава с 25,8 мас. % Cr энергия активации составила 197 ± 10 кДж/(моль·К), что, вероятно, обусловлено образованием труднораство-

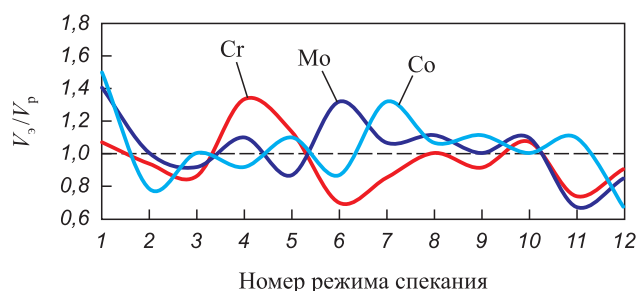


Рис. 3. Зависимость отношения V_3 (эксперимент) к V_n (прогноз) от режима спекания

Fig. 3. The dependence of V_3 ratio (experimental) to V_n ratio (predicted) on the sintering mode

Таблица 4. Энергии активации и коэффициенты уравнений

Table 4. Activation energies and equation coefficients

Элемент	Q , кДж/(моль·К)	α	β
Cr	209,2	0,157	0,252
Co	288,0	0,207	5,134
Mo	282,0	0,340	1,190
Sm	40,3	0,940	0,003

римых соединений при нагреве. Значение Q_{Co} оказалось выше, чем указано в литературе [22].

Увеличение температуры и продолжительности спекания приводило к росту однородности и снижению коэффициента V . Энергия активации Q_{Mo} оказалась на уровне энергии активации в двойных сплавах железа с Mo [20], что связано с высокой долей поверхностей и образованием труднорастворимых соединений в процессе нагрева. В сплаве Fe–6%Mo энергия активации находится на уровне 262,5 кДж/(моль·К), в порошковом сплаве Q_{Mo} составляет 282 кДж/(моль·К) (табл. 4).

Спекание при температуре 1250 °С позволяет получить V на уровне 0,16–0,12 для Cr, 0,3–0,1 для Co, 0,5–0,2 для Mo и 0,9–1,1 для Sm в зависимости от продолжительности спекания. Отмечено, что полученная концентрационная неоднородность прямо пропорциональна атомной массе элемента. Повышение температуры спекания до 1300 °С приводит к снижению V только при 8-часовой выдержке: до 0,09 для Cr и до 0,11 для Co, для Mo значения неоднородности сохраняются. Самые низкие значения концентрационной неоднородности получили после спекания при температуре 1380 °С в течение 8 ч: 0,09 для Cr, 0,06 – Co и 0,16 – Mo. Дальнейшее повышение температуры спекания требует больших энергозатрат и может повлечь интенсивное испарение хрома с поверхности заготовок, что приведет, в свою очередь, к неоднородности химического состава между поверхностным слоем и объемом образца и снижению магнитных свойств [5; 23]. Таким образом, для порошковых магнитов из сплава 22Х15К4МС, легированного Sm, оптимальным является режим спекания при температуре 1350 °С в течение 1–3 ч. Концентрационная неоднородность Cr, Co и Mo в зависимости от продолжительности выдержки

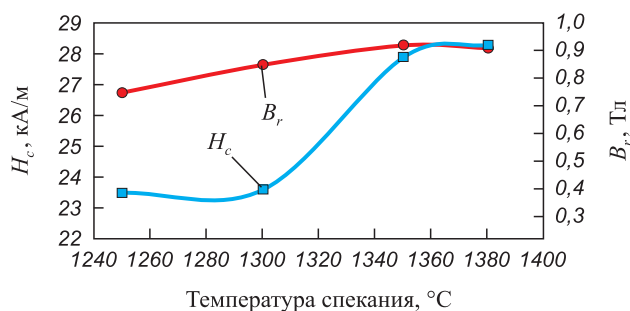


Рис. 4. Зависимость коэрцитивной силы (H_c) и магнитной индукции (B_r) от температуры спекания

Fig. 4. The dependence of coercive force (H_c) and magnetic induction (B_r) on the sintering temperature

меняется в пределах 0,01–0,06 (табл. 3). Применение закалки после спекания позволяет снизить концентрационную неоднородность хрома и кобальта до уровня $V = 0,06 \div 0,08$ [24].

Определены магнитные свойства образцов после спекания в течение 8 ч, закалки и многоступенчатого старения (см. табл. 2) для различных температур спекания (рис. 4). При увеличении температуры спекания от 1250 до 1380 °С наблюдали повышение уровня магнитных свойств на 18–20 %, что связано со снижением концентрационной неоднородности сплава (табл. 3). Оптимальные магнитные свойства были также получены после спекания при температуре 1350 °С.

С целью проверки модели гомогенизации по уравнению (3) был проведен расчет продолжительности спекания для каждого режима и элемента. В табл. 5 представлено расчетное время спекания для элемента с наибольшей продолжительностью гомогенизации при данной температуре. Согласно полученным

Таблица 5. Расчетные значения времени спекания

Table 5. Calculated sintering times

Температура спекания, °С	Элемент с наибольшей продолжительностью гомогенизации	V	Время выдержки при спекании, ч	
			Фактическое	Расчетное
1250	Co	0,30	1	0,82
	Mo	0,29	3	1,10
	Mo	0,21	8	3,20
1300	Mo	0,34	1	0,61
	Mo	0,25	3	2,10
	Mo	0,29	8	2,90
1350	Mo	0,33	1	0,61
	Mo	0,30	3	0,83
	Cr	0,10	8	11,80
1380	Mo	0,34	1	0,61
	Co	0,10	3	6,90
	Co	0,06	8	13,50

результатам, уровень концентрационной неоднородности достигается за меньшее время при температурах 1250 и 1300 °С (1, 3 и 8 ч), 1350 °С (1–3 ч), 1380 °С (1 ч). При температурах спекания 1350 °С, 1380 °С и выдержках 3–8 ч расчетная продолжительность спекания значительно превышает фактическое время. Это связано с тем, что энергия активации может не совпадать со значением, применяемым в расчете. Используемая эффективная энергия активации применима именно для данного процесса на границе существующей модели.

Для оценки влияния добавки самария на магнитные характеристики сплава 22X15K4MC было проведено многоступенчатое старение образцов без самария и с 0,5 мас. % Sm. На первых трех ступенях старения происходил наиболее быстрый рост магнитных свойств (B_r и H_c) у сплава с 0,5 мас. % Sm. На последующих ступенях продолжался рост только H_c , при этом магнитная индукция B_r на 4-й ступени старения достигала пика и далее только снижалась (табл. 6).

Коэффициент прямоугольности петли магнитного гистерезиса (K_n) имел наибольшее значение после 3-й ступени старения (табл. 6). В сравнении с исходным сплавом, у легированного сплава K_n выше на 9–11 % при данном режиме термообработки. Согласно рентгеноструктурному анализу, проведенному в работе [25], в образцах после старения, кроме α -фазы, также были обнаружены дифракционные пики, соответствующие фазам $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ (64,9°, 74,68°) и SmCo_5 (50,798°). Это, в свою очередь, говорит о перераспределении самария в процессе старения и получении стехиометрического состава, отличного от исходного компонента.

Таблица 6. Магнитные свойства сплава 22X15K4MC с добавкой самария после старения

Table 6. Magnetic properties of the 22Kh15K4MS alloy with a additive of samarium after aging

Температура старения, °С:	22X15K4MC		22X15K4MC + 0,5 мас. % Sm	
	H_c , кА/м	B_r , Тл	H_c , кА/м	B_r , Тл
670	2,7	0,40	3,9	0,44
640	5,1	0,77	6,5	0,82
600	8,5	0,97	10,7	0,93
575	16,8	0,99	19,5	0,95
555	24,7	0,99	26,4	0,92
535	28,4	0,98	29,7	0,90
525	28,4	0,93	29,4	0,86
500	31,3	0,92	32,9	0,86
480	32,1	0,92	33,0	0,85
$BH_{\max}$, кДж/м ³	12		11	
K_n , при 600 °С	0,66		0,73	

Выводы

1. Распределения хрома, кобальта и молибдена соответствуют асимптотически логарифмически нормальному закону. Самарий распределен в структуре неравномерно, поэтому закон его распределения в обозначенных границах эксперимента установить не представляется возможным. Процесс гомогенизации не повлиял на равномерность распределения самария, что, по-видимому, связано с отсутствием растворимости Sm в железе.

2. Дано полное статистическое описание распределения Cr, Co, Mo гребневого сплава 22X15K4MC с добавкой самария в количестве 0,5 мас. %. На основе экспериментального определения критерия V получено уравнение гомогенизации, позволяющее численно оценивать влияние режимов спекания на концентрационную неоднородность.

3. Для порошковых магнитов из сплава 22X15K4MC, легированного самарием, экспериментально подобран оптимальным режим спекания.

4. Легирование сплава 22X15K4MC самарием в количестве 0,5 мас. % позволяет получать порошковые гистерезисные магниты с коэрцитивной силой 3,9–33 кА/м и остаточной магнитной индукцией 0,44–0,95 Тл при K_n до 0,73, что является актуальным показателем для прецизионного приборостроения.

Список литературы / References

1. Анциферов В.Н., Беклемишев А.М., Гилев В.Г., Порозова С.Е., Швейкин Г.П. Проблемы порошкового материаловедения. Часть 2: Высокопористые проницаемые материалы. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 261 с.
2. Yamashita M., Fujimura S. Sintered Fe–Cr–Co type magnetic alloy and method for producing article made thereof: Pat. 4601876 (USA). 1986.
3. Ternero F., Rosa L.G., Urban P., Montes J.M., Cuevas F.G. Influence of the total porosity on the properties of sintered materials – A review. *Metals*. 2021;11(5):730. <https://doi.org/10.3390/met11050730>
4. Bocchini G.F. The influences of porosity on the characteristics of sintered materials. *International Journal of Powder Metallurgy* (Princeton, New Jersey). 1986;07: 185–186, 188. <https://doi.org/10.4271/860148>
5. Устюхин А.С., Алымов М.И., Миляев И.М. Магнитные гистерезисные свойства Fe–26Cr–16Co порошковых магнитотвердых сплавов. *Письма о материалах*. 2014;4(1):59–61. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2014-1-59-61>
Ustyuhin A.S., Alymov M.I., Milyaev I.M. Magnetic hysteresis properties of Fe–26Cr–16Co hard magnetic alloys. *Letters on Materials*. 2014;4(1):59–61. (In Russ.). <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2014-1-59-61>
6. Zhang B. Calculation of self-diffusion coefficients in iron. *AIP Advances*. 2014;4(1):017128. <https://doi.org/10.1063/1.4863462>

7. Xiao Y.Z., Ji-Hua Z., Yuan W., Xu-Sheng Y., Turab L., Hong-Hui W. Machine learning assisted design of FeCoNiCrMn high-entropy alloys with ultra-low hydrogen diffusion coefficients. *Acta Materialia*. 2022; 224:117535. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117535>
8. Serin B., Ellickson R.T. Determination of diffusion coefficients. *Journal of Chemical Physics*. 1941;(9):742–747.
9. Balogh J., Kemény T., Vincze I., Bujdosó L., Tóth L., Vincze G. Amorphous alloy formation by mechanical alloying and consecutive heat treatment in Fe₅₀B₅₀ powder mixture. *Journal of Applied Physics*. 1995;77(10):4997–5003. <https://doi.org/10.1063/1.359522>
10. Ivasishin O.M., Eylon D., Bondarchuk V.I., Savvakina D.G. Diffusion during powder metallurgy synthesis of titanium alloys. *Defect and Diffusion Forum*. 2008;277:177–185. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.277.177>
11. Dash A., Paul A. Body diagonal diffusion couple method for estimation of tracer diffusion coefficients in a multi-principal element alloy. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2205.06550> (accessed: 25.11.2022).
12. Purdy G.R., Kirkaldy J.S. Homogenization by diffusion. *Metallurgical Transactions*. 1971;2(2):371–378. <https://doi.org/10.1007/BF02663324>
13. Анциферов В.Н., Пещеренко С.Н., Курилов П.Г. Взаимная диффузия и гомогенизация в порошковых материалах. М.: Металлургия, 1988. 152 с.
14. Буланов В.Я., Крашанин В.А., Оглезнева С.А. Моделирование гомогенизации бинарных порошковых сплавов. *Конструкции из композиционных материалов*. 2006;(4):181–187.
Bulanov V.Ya., Krashanin V.A., Oglezneva S.A. Modeling of homogenization of binary powder alloys. *Konstruktsii iz kompozitsionnykh materialov*. 2006;(4):181–187. (In Russ.).
15. Engquist B., Souganidis P.E. Asymptotic and numerical homogenization. *Acta Numerica*. 2008;(17):147–190. <https://doi.org/10.1017/S0962492906360011>
16. Ряпосов И.В., Клейнер Л.М., Шацов А.А. Концентрационно-неоднородные прецизионные магнитно-мягкие сплавы на основе системы Fe–Si–Al. *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение*. 2011;13(3):92–102.
Ryapsov I.V., Kleiner L.M., Shatsov A.A. Concentration-precision non-uniform soft-magnetic alloys based on the system Fe–Si–Al. *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Mashinostroyeniye, materialovedeniye*. 2011;13(3):92–102. (In Russ.).
17. Ormerod J. Powder metallurgy of rare earth permanent magnets. *The International Journal of Powder Metallurgy*. 1989;25(3):197–205.
18. Tao S., Ahmad Z., Zhang P., Zheng X., Zhang S. Effects of Sm on structural, textural and magnetic properties of Fe–28Cr–20Co–3Mo–2V–2Ti hard magnetic alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;816:152619. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152619>
19. Устюхин А.С., Алымов М.И., Ашмарин А.А., Миляев И.М., Зеленский В.А. Анкудинов А.Б. Исследование фазового состава порошковых магнитотвердых сплавов Fe–30Cr–(8–24)Co, спеченных при различных температурных режимах. *Доклады Академии наук*. 2018;483(2):172–176. <https://doi.org/10.31857/S086956520003475-5>
Ustyukhin A., Alymov M., Ashmarin A., Milyaev I., Zelenskii V., Ankudinov A. The phase composition of powder hard magnetic Fe–30Cr–(8–24)Co alloys sintered under different temperature conditions. *Doklady Akademii Nauk*. 2018;482(2):172–176. (In Russ.). <https://doi.org/10.31857/S086956520003475-5>
20. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. М.: Высшая школа, 1978. 319 с.
21. Блантер М.Е. Теория термической обработки. Учебник для вузов. М.: Металлургия, 1984. 328 с.
22. Павлинов Л.В. Диффузия в двойных и многокомпонентных сплавах на основе железа в области α- и γ-твердых растворов. Обнинск: Физико-энергетический институт, 1976. 38 с.
23. Устюхин А.С., Анкудинов А.Б., Зеленский В.А. Миляев И.М., Алымов М.И. Эффект повышения магнитных свойств при горячей прокатке спеченного порошкового сплава системы Fe–Cr–Co. *Доклады Академии наук*. 2017;476(6):656–659. <https://doi.org/10.7868/S0869565217300120>
Ustyukhin A.S., Ankudinov A.B., Zelenskii V.A., Milyaev I.M., Alymov M.I. Improvement of magnetic properties by hot rolling of sintered powder alloy in the Fe–Cr–Co system. *Doklady Physical Chemistry*. 2017;476(2):193–196. <https://doi.org/10.1134/S0012501617100074>
24. Мариева М.А., Шацов А.А. Управление гистерезисными свойствами в порошковых сплавах на основе системы Fe–Cr–Co. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2021;15(3):14–21. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2021-3-14-21>
Marieva M.A., Shatsov A.A. Control of hysteretic properties in powder alloys based on the Fe–Cr–Co system. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2021; 15(3):14–21. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2021-3-14-21>
25. Мариева М.А., Козвонин В.А., Шацов А.А. Повышение прямоугольности петли магнитного гистерезиса магнитотвердого сплава на основе системы Fe–Cr–Co за счет легирования Sm. *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение*. 2021;23(3):39–46.
Marieva M.A., Kozvonin V.A., Shatsov A.A. Increasing the rectangularity of the loop of magnetic hysteresis of magnetic hysteresis based on the Fe–Cr–Co system due to the alloying Sm. *Bulletin PNRPU. Mechanical engineering, materials science*. 2021;23(3):39–46. (In Russ.).

Сведения об авторах



Мария Александровна Мариева – аспирант кафедры «Металловедение, термическая и лазерная обработка металлов», Пермский национальный исследовательский политехнический университет

 **ORCID:** 0000-0002-6599-5091

 **E-mail:** marievamar@rambler.ru

Александр Аронович Шацов – д.т.н., профессор кафедры «Металловедение, термическая и лазерная обработка металлов», Пермский национальный исследовательский политехнический университет

 **ORCID:** 0000-0002-2723-964X

 **E-mail:** shatsov@pstu.ru

Information about the Authors

Marya A. Marieva – Postgraduate Student of the Department of metal science, thermal and laser processing of metals, Perm National Research Polytechnic University

 **ORCID:** 0000-0002-6599-5091

 **E-mail:** marievamar@rambler.ru

Alexandr A. Shatsov – Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the Department of metal science, thermal and laser processing of metals, Perm National Research Polytechnic University

 **ORCID:** 0000-0002-2723-964X

 **E-mail:** shatsov@pstu.ru

Вклад авторов



М. А. Мариева – проведение расчетов, экспериментов и испытаний образцов; обработка и анализ результатов исследования; написание текста статьи.

А. А. Шацов – научное руководство, формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, обеспечение ресурсами, подготовка экспериментов, корректировка текста статьи и выводов.

Contribution of the Authors

M. A. Marieva – conducting of calculations, experiments and testing of samples; processing and analysis of research results; writing the text of the article.

A. A. Shatsov – scientific of guidance, formation of the basic concept, statement of research goal and objectives, resources provision, preparation of the experiments, correction the text of the article and conclusions.

Статья поступила 07.07.2022 г.
Доработана 27.07.2022 г.
Принята к публикации 01.08.2022 г.

Received 07.07.2022
Revised 27.07.2022
Accepted 01.08.2022



УДК 536.74, 621.762.2

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-1-21-27>Научная статья
Research article

Получение слоевого (Ti–Al–Si)/(Ti–C)/Ti сплава методом СВС-прессования

П. А. Лазарев[✉], М. Л. Бусурина, А. Н. Грядунов,
А. Е. Сычев, А. Ф. Беликова

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН
Россия, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8

✉ Lazarev@ism.ac.ru

Аннотация. Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), совмещенного с прессованием, впервые получен металл-карбидно-интерметаллидный материал на основе продуктов горения слоевой системы (Ti–Al–Si)/(Ti–C)/Ti. Экзотермический синтез из элементарных порошков осуществляли при давлении 10 МПа, а прессование горячего продукта синтеза – при давлении 100 МПа. В работе продемонстрировано, что в результате СВС-прессования формируется неразъемное соединение слоев «металл/карбид/интерметаллид». Исследованы основные особенности формирования микроструктуры, фазовый состав и прочностные свойства переходных зон на границе между реагирующими СВС-составами Ti–C и Ti–Al–Si и Ti-металлической подложкой. Показано, что в процессе СВС-реакции формируется однородная микроструктура слоев Ti–C и Ti–Al–Si с незначительным содержанием трещин и пор. Толщина переходной зоны между слоями составила не менее 15 мкм. Основной фазой, формирующейся в продукте горения слоя на основе Ti–Al–Si, является, по результатам рентгенофазового анализа, тройная фаза $Ti_{20}Al_3Si_9$, содержание которой, посчитанное по методу Ритвельда, составило не менее 87 мас.%. Кроме того, в продукте горения присутствует вторичная фаза Ti_3Al в количестве 13 мас.%. Результаты энергодисперсионного анализа показали, что наблюдается диффузия алюминия сквозь слой карбида титана в титановую подложку на глубину ~30 мкм. Значение микротвердости продукта горения слоя на основе Ti–Al–Si составило около 10 ГПа. Прямолинейный характер распространения трещин в синтезированном продукте горения слоя Ti–Al–Si, а также варьирующийся в пределах 5,1–5,7 МПа·м^{1/2} коэффициент трещиностойкости по Палмквисту говорят о хрупкости материала.

Ключевые слова: слоевой материал, интерметаллид, СВС-прессование, Ti–Al–Si

Для цитирования: Лазарев П.А., Бусурина М.Л., Грядунов А.Н., Сычев А.Е., Беликова А.Ф. Получение слоевого (Ti–Al–Si)/(Ti–C)/Ti сплава методом СВС-прессования. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2023;17(1):21–27. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-1-21-27>

Fabrication of (Ti–Al–Si)/(Ti–C)/Ti – layered alloy by SHS pressing

P. A. Lazarev[✉], M. L. Busurina, A. N. Gryadunov,
A. E. Sytschev, A. F. Belikova

Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences
8 Akademian Osip'yan Str., Chernogolovka, Moscow region 142432, Russian Federation

✉ Lazarev@ism.ac.ru

Abstract. A metal–carbide–intermetallic material based on combustion products of the layer system (Ti–Al–Si)/(Ti–C)/Ti was for the first time obtained with the help of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) combined with pressing. Exothermic synthesis from elementary powders was carried out at a pressure of 10 MPa, and pressing of the hot synthesis product was

carried out at a pressure of 100 MPa. It has been shown that SHS pressing contributes to the formation of permanent joints of «metal/carbide/intermetallic» layers. The main features of microstructure formation, phase composition, and strength properties of transition zones at the boundary between reacting SHS compositions, Ti–C and Ti–Al–Si and Ti-metal substrate are investigated. It is shown that during SHS reaction, a homogeneous microstructure of Ti–C and Ti–Al–Si layers with an insignificant content of cracks and pores is formed. The thickness of the transition zone between the layers was at least 15 μm . The main phase formed in the combustion product of Ti–Al–Si layer is, according to the results of X-ray phase analysis, triple phase $\text{Ti}_{20}\text{Al}_3\text{Si}_9$, the content of which, calculated by the Rietveld method, was at least 87 wt. %. In addition, the combustion product contains a secondary phase of Ti_3Al in the amount of 13 wt. %. The energy dispersion analysis revealed that diffusion of aluminium through the titanium carbide layer into the titanium substrate to a depth of approx. 30 μm is observed. Microhardness value of the combustion product of Ti–Al–Si layer was about 10 GPa. The rectilinear nature of crack propagation in the synthesized combustion product of Ti–Al–Si layer, as well as the Palmquist crack resistance coefficient varying within 5.1–5.7 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, indicate the fragility of the material.

Keywords: layered material, intermetallic compound, SHS-pressing, Ti–Al–Si

For citation: Lazarev P.A., Busurina M.L., Gryadunov A.N., Sytshev A.E., Belikova A.F. Fabrication of (Ti–Al–Si)/(Ti–C)/Ti – layered alloy by SHS pressing. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(1):21–27.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-1-21-27>

Введение

Получение слоевых систем и неразъемных соединений различных металл-интерметаллидных материалов – важная задача для современной промышленности, в особенности для аэрокосмического применения, принимая во внимание уникальное сочетание физико-механических характеристик металл-интерметаллидных слоистых композитов [1]. Создание микроструктуры материалов, ориентированной на определенный набор структурных и функциональных свойств, является актуальной задачей материаловедения. Из множества интерметаллидных соединений можно выделить алюминиды титана Ti–Al, которые нуждаются в повышении их температурной устойчивости к окислению и деформации [2–4]. Сплавы на основе титана с другими легкими элементами (Mg, Si и др.) перспективны для высокотемпературных применений в различных отраслях промышленности, особенно в качестве защитных покрытий. Кремний является привлекательным кандидатом на формирование армирующей составляющей (Ti_5Si_3) в композите на основе TiAl, а также положительно влияет на стойкость титана и его сплавов к высокотемпературному окислению [5; 6].

Из-за высокой стоимости и технической сложности известных методов производства требуемых материалов (горячее изостатическое прессование [7] и искровое плазменное спекание [8]) большое значение имеет поиск новых, технологически упрощенных методов их получения. Перспективным направлением решения задачи получения металл-интерметаллидных слоевых материалов [9] может стать метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Большое количество тепла, выделяющегося в процессе СВС, может быть использовано не только для дальнейшей обработки получаемого

материала или формирования его структуры, но и в качестве источника дополнительного тепла для соединения (сварки, ремонта) разнородных материалов и нанесения покрытий [10; 11]. Так, например, в работе [12] сплавы Ti–Al–Si были получены методом СВС при взаимодействии титана, кремния и сплава AlSi_{30} с добавлением легирующих элементов. В работах [13–15] был разработан способ получения сплавов Ti–Al–Si с содержанием алюминия от 8 до 20 %¹ и кремния в количестве 10–20 %. Сочетание метода СВС и прессования может быть применено для создания слоевых и градиентных материалов с карбидным упрочнением, а также для получения неразъемных соединений разнородных материалов и защитных покрытий. Метод СВС-прессования был использован для получения слоевых композиций NiAl–Ni [16] и многослойных систем «твердый сплав–интерметаллид–металл» [17].

В настоящей работе исследовались особенности формирования микроструктуры и прочностные свойства переходных зон на границе между реагирующими СВС-составами и Ti-подложкой в слоевой системе (Ti–Al–Si)/(Ti–C)/Ti.

Экспериментальная часть

В эксперименте использовали порошки металлов: Si (кремний полупроводниковый, солнечный, ~100 мкм, не менее 99 %), Ti (ПТМ, <100 мкм, 99,2 %) и Al (АСД-4, ~10 мкм, 99,20 %) для получения порошковой реакционной смеси 74,1Ti–6,3Al–19,6Si (%); поджигающую смесь Ti/C (сажа) (50/50 %); титановую фольгу (Ti) толщиной 200 мкм. Массовое соотношение слоев 1-слой/2-слой/Ti-подложка составило приблизительно 90/8/2 %. Состав реакционной смеси

¹ Здесь и далее мас. %.

на основе Ti–Al–Si был выбран с целью получения фазы $Ti_{20}Al_3Si_9$. Исходную порошковую заготовку 1-го слоя получали сухим перемешиванием в ступке с последующим прессованием цилиндрических образцов диаметром 30 мм и высотой 16 мм с относительной плотностью 0,6. Спрессованные образцы помещали в реакционную пресс-форму (рис. 1), предварительно установив их на Ti-подложку.

Для получения беспористого материала применяли методику СВС-прессования, описанную в [18; 19], при этом экзотермический синтез осуществляли при давлении 10 МПа, а прессование продукта синтеза – при давлении 100 МПа. Выдержка под нагрузкой составляла 3 с.

Микроструктуру синтезированного сплава исследовали с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения “Zeiss Ultra plus” на базе “Ultra 55”. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН-3 с использованием излучения CuK_{α} . Микротвердость (H_{μ}) измеряли на твердомере ПМТ-3 по методу Виккерса (вдавливание четырехгранной алмазной пирамидки с нагрузкой 100 г). Трещинообразование изучали методом индентирования алмазной пирамидой Виккерса при более высоких нагрузках – до 30 кг.

Обсуждение результатов

Предварительные термодинамические расчеты по программе “Thermo”² показали, что наибольший тепловой эффект имеет место в слое на основе

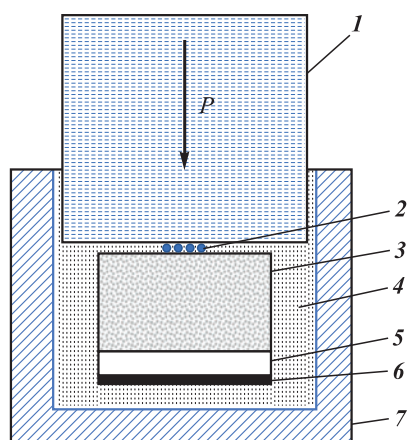


Рис. 1. Схема проведения экспериментов по СВС-прессованию

1 – верхний пуансон, 2 – поджигающая спираль W, 3 – слой Ti–Al–Si, 4 – теплоизолятор SiO_2 , 5 – слой Ti–C, 6 – Ti-подложка, 7 – пресс-форма

Fig. 1. Scheme of experiments on SHS pressing

1 – upper punch, 2 – igniting spiral W, 3 – Ti–Al–Si layer, 4 – SiO_2 heat insulator, 5 – Ti–C layer, 6 – Ti-substrate, 7 – mold

системы Ti–C, для которого адиабатическая температура горения составила 2617 °С, а энтальпия образования – 176 кДж/моль. При горении реакционного состава Ti–C, скорее всего, происходят плавление поверхностного слоя титановой подложки ($t_{Ti}^{пл} = 1670$ °С) и формирование переходной зоны Ti/TiC. Адиабатическая температура горения Ti–C намного выше температуры горения слоя Ti–Al–Si, равной 1259 °С [15], что также влияет на диффузионное взаимодействие и формирование переходной зоны между слоями Ti–C и Ti–Al–Si и обеспечивает прочное межфазное соединение между Ti-подложкой и карбидным слоем Ti–C.

На рис. 2 представлены микроструктура и карта распределения элементов Ti, Al, Si и C в синтезированном сплаве. Сформировался прочный контакт между сло-

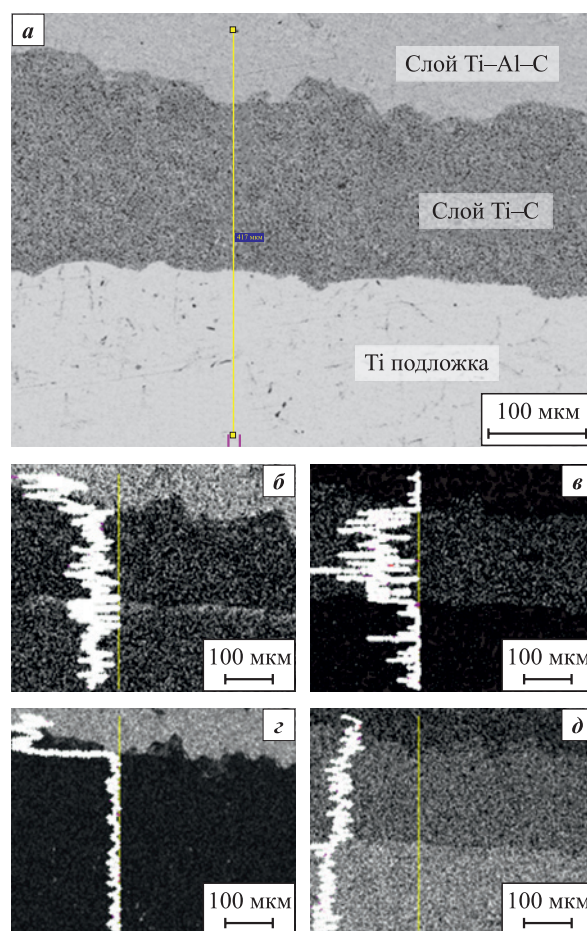


Рис. 2. Фотография микроструктуры (а) и карта распределения элементов в синтезированном сплаве б – Al, в – C, з – Si, д – Ti

Fig. 2. Photo of the microstructure (a) and element distribution map in the synthesised alloy б – Al, в – C, з – Si, д – Ti

² Program for thermodynamics equilibrium calculations “THERMO”. URL: <http://www.ism.ac.ru/thermo> (accessed: 15.02.2022).

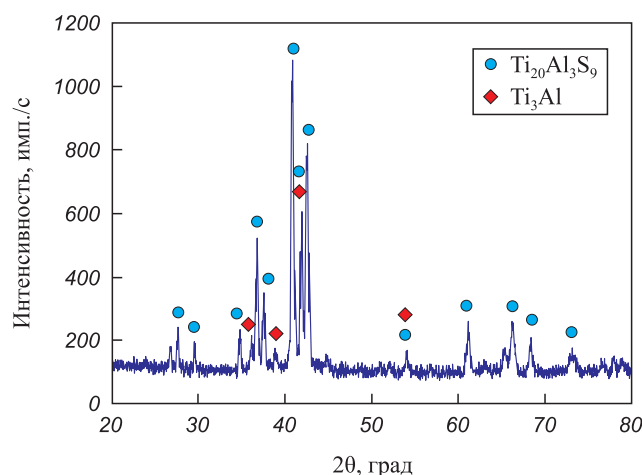


Рис. 3. Данные РФА синтезированного сплава на основе системы Ti–Al–Si (1-й слой)

Fig. 3. X-ray data of a synthesized alloy based on the Ti–Al–Si system (1st layer)

ями с отсутствием каких-либо дефектов (пор, трещин). Этот факт свидетельствует о высоком качестве диффузионного взаимодействия элементов между слоями.

Согласно результатам РФА (рис. 3), 1-й слой соответствует сплаву на основе основной фазы $\text{Ti}_{20}\text{Al}_3\text{Si}_9$ (PDF 01-079-2701) с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решеткой, кроме того, присутствует вторичная упорядоченная фаза Ti_3Al со сверхструктурой D0_{19} (PDF 52-859), обладающая ГПУ кристаллической решеткой (пространственная группа $R\bar{6}3/mmc$). Содержание основной фазы $\text{Ti}_{20}\text{Al}_3\text{Si}_9$ (рассчитанное по методу Ритвельда) составило 87 %, фазы Ti_3Al – 13 %. Согласно данным энергодисперсионного анализа (ЭДА), 2-й слой соответствует фазе $\text{TiC}_{0,66}$ (кубической структуры $Fm\bar{3}m$), а 3-й слой – титану в подложке из титановой фольги. Переходные зоны между слоями не превышают 10–15 мкм.

Как видно из концентрационного профиля распределения элементов между слоями (рис. 4), заметно небольшое увеличение концентрации алюминия в приграничной области между слоями Ti/TiC, что вызвано плавлением титановой фольги в результате тепловыделения в процессе реакции в слое Ti–C и диффузией алюминия в титановую подложку через слой Ti–C. При этом глубина диффузии Al в Ti-подложку

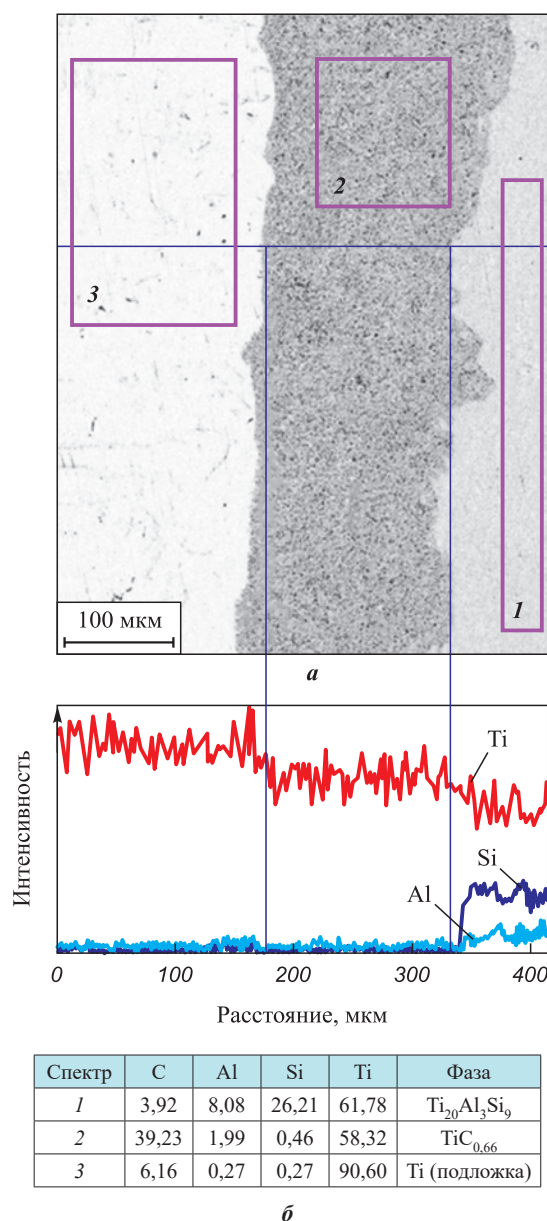


Рис. 4. Концентрационный профиль распределения элементов между слоями (а) и данные ЭДА, мас. % (б)

Fig. 4. Concentration profile of element distribution between the layers (a) and EDA data, wt. % (b)

невелика ~30 мкм. Концентрация кремния при переходе из слоя Ti–Al–Si в Ti–C резко падает и остается на нулевых значениях во 2-м и 3-м слоях.

Значения микротвердости в слоях синтезированного материала

Microhardness values in layers of the synthesized material

№	Слой	Микротвердость H_μ , ГПа	Коэффициент трещиностойкости K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}
	Состав		
1	Ti–Al–Si	10,1	5,1–5,7 (наст. работа)
2	Ti–C	12,3	2,5–4,3 [24]
3	Ti-подложка	4,1	50–55 [25]

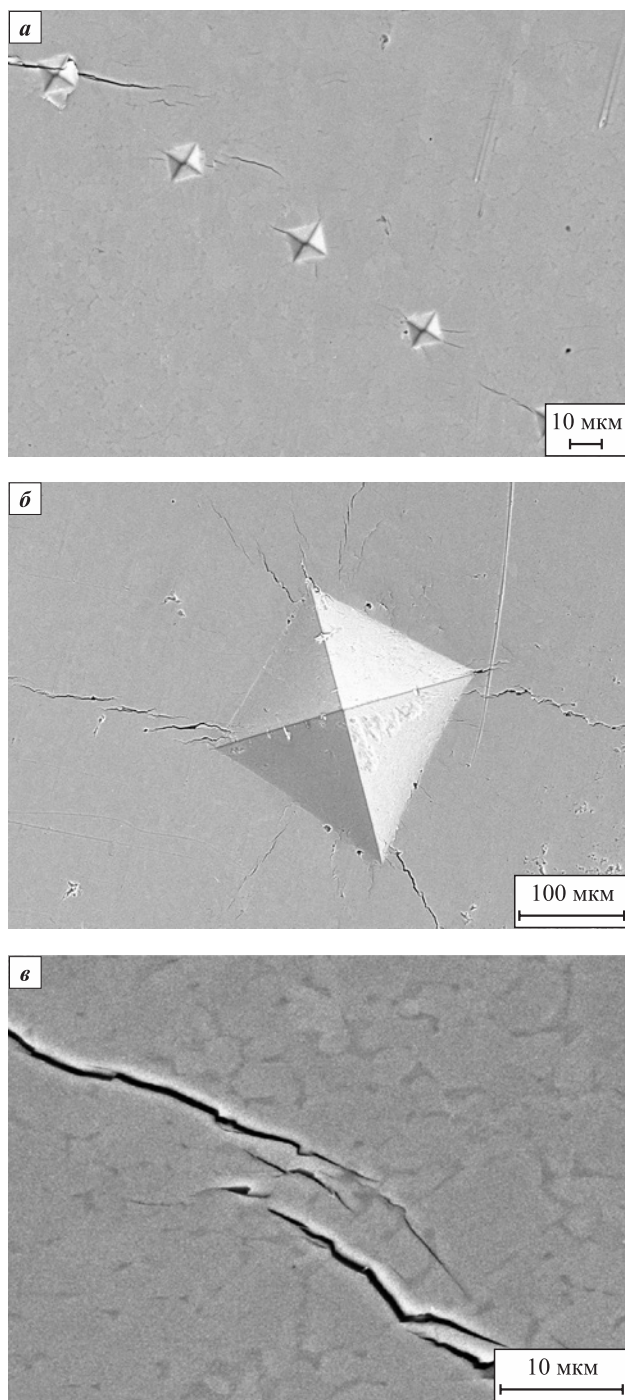


Рис. 5. Микрофотографии отпечатков индентора после измерения микротвердости H_μ (а) и твердости по Виккерсу HV (б), а также увеличенный фрагмент распространения трещины в слое на основе Ti–Al–Si (в)

Fig. 5. Microphotographics of indentation after measuring microhardness H_μ (a) and Vickers hardness HV (б), as well as an enlarged fragment of crack propagation in Ti–Al–Si layer (в)

Микротвердость (H_μ) каждого из слоев синтезированного градиентного материала представлена в таблице. Самое высокое значение H_μ (~12,3 ГПа) соответствует слою на основе Ti–C, наименьшее –

у титановой подложки (4,1 ГПа). Микротвердость слоя на основе Ti–Al–Si составляет ~10,1 ГПа.

При внедрении индентора при нагрузке >30 кг в слой на основе Ti–Al–Si в углах отпечатков пирамиды Виккерса в области максимальных растягивающих напряжений формируются радиальные трещины (рис. 5, а, б). Наблюдаются образование магистральных сопутствующих трещин и их ветвление, а также слияние трещин с микронеоднородностями и дефектами структуры (рис. 5, в). Одной из причин этого являются микропоры, оказывающие влияние на процесс распространения трещин. Прямолинейный характер распространения трещин указывает на высокую хрупкость материала. Обращает на себя внимание тот факт, что трещины распространяются как через зерна, так и огибают их (рис. 5, в). Рассчитанный по методу Палмквиста [20] для слоя на основе Ti–Al–Si коэффициент трещиностойкости составляет $K_{Ic} = 5,1 \div 5,7 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Измерения проводились при нагрузке на индентор 100 г с использованием формулы

$$K_{Ic} = 0,0028 \sqrt{HV} \sqrt{Pc}^{-1},$$

где P – нагрузка вдавливания, c – общая длина трещины от индентора, мм.

Для сравнения полученного значения K_{Ic} можно привести следующие результаты. Согласно [21], коэффициент трещиностойкости сплавов на основе Ti–Al–Si может достигать значений от 0,7 до 1,7 $\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, при том что силицид Ti_5Si_3 обладает $K_{Ic} = 7 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ [22]. В работе [23] отмечается, что материалы на основе Ti–Al₃Ti с объемной долей фазы Al₃Ti, равной 86, 80 и 65 %, характеризуются высокими значениями трещиностойкости на уровне 15, 23 и 29 $\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ соответственно. Результаты измерения K_{Ic} зависят от размера и направления движения трещин, пор, межфазных превращений, величины нагрузок на материал.

Закключение

Методом СВС-прессования синтезирован металлокарбидно-интерметаллидный слоевой материал на основе (Ti–Al–Si)/(Ti–C)/Ti. Выделившееся в результате СВС-реакций в слоях тепло и последующее прессование горячего продукта обеспечили необходимую диффузию через границы раздела (Ti–Al–Si)/(Ti–C) и (Ti–C)/Ti и, как результат, формирование прочного неразъемного соединения между слоями с толщиной переходной зоны между ними ~10÷15 мкм. В продукте горения слоя на основе Ti–Al–Si присутствуют две фазы: тройная фаза $\text{Ti}_{20}\text{Al}_3\text{Si}_9$ и Ti_3Al – их содержание 87 и 13 мас. % соответственно. Микротвердость синтезированного продукта горения слоя на основе Ti–Al–Si составила ~10,1 ГПа, коэффициент трещи-

нотойкости $K_{Ic} = 5,1 \div 5,7$ МПа·м^{1/2}. Полученные результаты могут быть использованы при разработке способов нанесения защитных покрытий/слоев на поверхность титановых изделий.

Список литературы / References

- Vecchio K.S. Synthetic multifunctional metallic-intermetallic laminate composites. *JOM*. 2005;57(3):25–31. <https://doi.org/10.1007/s11837-005-0229-4>
- Patselov A., Greenberg B., Gladkovskii S., Lavrikov R., Borodin E. Layered metal-intermetallic composites in Ti–Al system: strength under static and dynamic load. *AASRI Procedia*. 2012;3:107–112. <https://doi.org/10.1016/j.aasri.2012.11.019>
- Price R.D., Jiang F., Kulin R.M., Vecchio K.S. Effects of ductile phase volume fraction on the mechanical properties of Ti–TiAl₃ metal-intermetallic laminate (MIL) composites. *Materials Science and Engineering: A*. 2011; 528(7–8):3134–3146. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.12.087>
- Lasalmonie A. Intermetallics: Why is it so difficult to introduce them in gas turbine engines? *Intermetallics*. 2006;14(10–11):1123–1129. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2006.01.064>
- Xiong H.-P., Mao W., Xie Y.-H., Cheng Y.-Y., Li X.-H. Formation of silicide coatings on the surface of a TiAl-based alloy and improvement in oxidation resistance. *Materials Science and Engineering A*. 2005;391(1–2):10–18. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.05.026>
- Teng S., Liang W., Li Z., Ma X.J. Improvement of high-temperature oxidation resistance of TiAl-based alloy by sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008;464(1–2): 452–456. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.10.017>
- Gao N.F., Miyamoto Y., Zhang D. Dense Ti₃SiC₂ prepared by reactive HIP. *Journal of Materials Science*. 1999;34(18):4385–4392. <https://doi.org/10.1023/A:1004664500254>
- Konoplyuk S., Abe T., Uchimoto T., Takagi T. Ti₃SiC₂/TiC composites prepared by PDS. *Journal of Materials Science*. 2005;40(13):3409–3413. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-0417-1>
- Feng J.C., Cao J., Li Z.R. Microstructure evolution and reaction mechanism during reactive joining of TiAl intermetallic to TiC cermet using Ti–Al–C–Ni interlayer. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007;436(1–2):298–302. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.07.040>
- Sytschev A.E., Vadchenko S.G., Boyarchenko O.D., Vrel D., Sachkova N.V. SHS joining of intermetallics with metallic substrates. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2011;20(3):185–190. <https://doi.org/10.3103/S1061386211030149>
- Pascal C., Marin-Ayral R.M., Tédénac J.C., Merlet C. Combustion synthesis: a new route for repair of gas turbine components – principles and metallurgical structure in the NiAl/RBD61/superalloy junction. *Materials Science and Engineering: A*. 2003;341(1–2):144–151. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00205-8](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00205-8)
- Novák P., Kříž J., Průša F., Kubásek J., Marek I., Michalcová A., Voděrová M., Vojtěch D. Structure and properties of Ti–Al–Si–X alloys produced by SHS method. *Intermetallics*. 2013;39:11–19. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.03.009>
- Novák P., Michalcová A., Šerák J., Vojtěch D., Fabián T., Randáková S., Průša F., Knotek V., Novák M. Preparation of Ti–Al–Si alloys by reactive sintering. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009;470(1–2):123–126. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.02.046>
- Novák P., Popela T., Kubásek J., Šerák J., Vojtěch D., Michalcová A. Effect of reactive sintering conditions on microstructure of *in situ* titanium aluminide and silicide composites. *Powder Metallurgy*. 2011;54(1):50–55. <https://doi.org/10.1179/174329009X409651>
- Лазарев П.А., Сычев А.Е., Боярченко О.Д., Аборкин А.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в системе Ti–Al–Si. *Неорганические материалы*. 2021;57(11):1272–1278. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21110087>
- Lazarev P.A., Sytchev A.E., Boyarchenko O.D., Aborokin A.V. Self-propagating high-temperature synthesis in the Ti–Al–Si system. *Inorganic Materials*. 2021;57(11): 1201–1207. <https://doi.org/10.1134/s002016852111008x>
- Sytschev A.E., Vrel D., Boyarchenko O.D., Vadchenko S.G., Sachkova N.V. Load-assisted SHS joining of NiAl to Ni. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2013;22(1):52–55. <https://doi.org/10.3103/S1061386213010111>
- Sytschev A.E., Bondarchuk Yu.V., Pityulin A.N. SHS compunction of multilayer solid alloy/metal materials. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 1993;2(1):75–83.
- Питюлин А.Н. Силовое компактирование в СВС-процессах. В сб.: *Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика*. Под ред. А.Е. Сычева. Черноголовка: Территория, 2001. С. 333–353.
- Shcherbakov V.A., Gryadunov A.N., Alymov M.I. Synthesis and characteristics of the B₄C–ZrB₂ composites. *Letters on Materials*. 2017;7(4):398–401. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2017-4-398-401>
- Palmqvist S. A method to determine the toughness of brittle materials, especially hard materials. *Jernkontorets Ann*. 1957;141:303–307.
- Knaislová A., Novák P., Cabibbo M., Průša F., Paoletti C., Jaworska L., Vojtěch D. Combination of reaction synthesis and Spark Plasma Sintering in production of Ti–Al–Si alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018; 752:317–326. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.04.187>
- Grigorenko S.G., Grigorenko G.M., Zadorozhnyuk O.M. Intermetallics of titanium. Peculiar features, properties, application (Review). *Electrometallurgy Today (Sovremennaya Elektrometallurgiya)*. 2017;(3):51–58. <https://doi.org/10.15407/sem2017.03.08>
- Rohatgi A., Harach D.J., Vecchio K.S., Harvey K.P. Resistance-curve and fracture behavior of Ti–Al₃Ti metallic–intermetallic laminate (MIL) composite. *Acta Materialia*. 2003;51(10):2933–2957. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00108-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00108-3)
- Трефилов В.И., Мильман Ю.В., Гриднева И.В. Механические свойства ковалентных кристаллов. *Неорганические материалы*. 1984;20(6):958–966.

Trefilov V.I., Milman Yu.V., Gridneva I.V. Mechanical properties of covalent crystals. *Neorganicheskie materialy*. 1984;20(6):958–966. (In Russ.).

25. Haiyang N., Shiwei N., Oganov A.R. Simple and accurate model of fracture toughness of solids. *Journal of Applied Physics*. 2019;125(6):065105. <https://doi.org/10.1063/1.5066311>

Сведения об авторах



Павел Андреевич Лазарев – мл. науч. сотрудник лаборатории физического материаловедения, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерзханова РАН (ИСМАН)

ORCID: 0000-0003-0275-8811

E-mail: Lazarev@ism.ac.ru

Мария Леонидовна Бусурина – к.т.н., мл. науч. сотрудник лаборатории физического материаловедения, ИСМАН

ORCID: 0000-0002-9564-3310

E-mail: busurina@ism.ac.ru

Александр Николаевич Грядун – к.ф.-м.н., ст. науч. сотрудник лаборатории энергетического стимулирования физико-химических процессов, ИСМАН

ORCID: 0000-0002-7857-005X

E-mail: gryadunov@ism.ac.ru

Александр Евгеньевич Сычев – к.т.н., вед. науч. сотрудник, заведующий лабораторией физического материаловедения, ИСМАН

ORCID: 0000-0002-6774-2071

E-mail: sytschev@ism.ac.ru

Алевтина Федоровна Беликова – ст. науч. сотрудник лаборатории энергетического стимулирования физико-химических процессов, ИСМАН

ORCID: 0000-0002-6197-4381

E-mail: belikova@ism.ac.ru

Information about the Authors

Pavel A. Lazarev – Junior Researcher of the Laboratory of physical materials science of Merzhanov Institute of Structural Macrokineitics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN)

ORCID: 0000-0003-0275-8811

E-mail: Lazarev@ism.ac.ru

Maria L. Busurina – Cand. Sci. (Eng.), Junior Researcher of the Laboratory of physical materials science of ISMAN

ORCID: 0000-0002-9564-3310

E-mail: busurina@ism.ac.ru

Aleksander N. Gryadunov – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher of the Laboratory of energy stimulation of physico-chemical processes of ISMAN

ORCID: 0000-0002-7857-005X

E-mail: gryadunov@ism.ac.ru

Aleksander E. Sytschev – Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher, Head of the Laboratory of physical materials science of ISMAN

ORCID: 0000-0002-6774-2071

E-mail: sytschev@ism.ac.ru

Alevtina F. Belikova – Senior Researcher of the Laboratory of energy stimulation of physico-chemical processes of ISMAN

ORCID: 0000-0002-6197-4381

E-mail: belikova@ism.ac.ru

Вклад авторов



П. А. Лазарев – постановка цели и задачи исследования, подготовка к эксперименту, проведение экспериментов, подготовка текста, формулировка выводов.

М. Л. Бусурина – анализ полученных результатов экспериментов и исследований свойств синтезированных образцов, проведение расчетов, подготовка текста статьи.

А. Н. Грядун – проведение экспериментов на прессе, анализ результатов исследований.

А. Е. Сычев – формирование основной концепции, научное руководство, корректировка текста, корректировка выводов.

А. Ф. Беликова – измерение микротвердости синтезированных сплавов, металлографические исследования.

Contribution of the Authors

P. A. Lazarev – formation of the main concept, goal and objectives of the study; preparation and management of the experiments, writing the text, formulation of the conclusions.

M. L. Busurina – analysis of the research results, conducting the calculations, writing the text.

A. N. Gryadunov – conducting the experiments on press, analysis of the research results.

A. E. Sytschev – scientific guidance, correction of the text and conclusions.

A. F. Belikova – conducting the microhardness measurements for the synthesized samples, metallographic research.

Статья поступила 30.03.2022 г.

Доработана 20.05.2022 г.

Принята к публикации 25.05.2022 г.

Received 30.03.2022

Revised 20.05.2022

Accepted 25.05.2022



УДК 621.762

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-1-28-38>

Научная статья

Research article



Формирование продуктов при воспламенении, горении и плавлении смесей высокоэнтروпийного сплава FeNiCoCrCu с титаном и углеродом

С. Г. Вадченко[✉], Ю. С. Вергунова, А. С. Рогачев,
И. Д. Ковалев, Н. И. Мухина

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН
Россия, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8

✉ vadchenko@ism.ac.ru

Аннотация. Исследована зависимость температуры воспламенения, скорости горения и состава формирующихся продуктов от концентрации Ti + C в смесях с порошком высокоэнтропийного сплава (ВЭС) FeNiCoCrCu и исходной смесью образующих его металлов (МІХ). ВЭС получали методом механической активации (МА) смеси порошков металлов в среде аргона. При температуре плавления высокоэнтропийный сплав FeNiCoCrCu распадается на несколько фаз, но основу этого ВЭС, а также сплава, полученного при плавлении и кристаллизации МІХ, составляет 5-компонентная фаза с усредненной формулой $\text{Cu}_{1,2}\text{Fe}_{1,4}\text{Ni}_{1,4}\text{Co}_{1,4}\text{Cr}$. Кроме того, в небольших количествах в связке присутствуют 5-, 4- и 3-компонентные фазы с усредненными формулами $\text{Cu}_2\text{Ni}_2\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{Cr}$, $\text{Cu}_3\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{2,5}\text{Cr}$, $\text{Cu}_{4,8}\text{Ni}_{4,5}\text{Co}_{4,6}\text{Fe}_{4,2}\text{Cr}$, $\text{Cu}_{40}\text{Fe}_2\text{Ni}_4\text{Co}_2\text{C}$, $\text{Cr}_{12,5}\text{Fe}_{3,2}\text{Co}_{2,6}\text{Ni}$ и $\text{Co}_{3,2}\text{Fe}_{3,5}\text{Cr}$. Эксперименты по воспламенению и горению смесей МІХ и ВЭС с Ti + C проводили в аргоне при атмосферном давлении. Скорость горения, температура воспламенения и максимальная температура, достигаемая при тепловом взрыве смесей МІХ и ВЭС с Ti + C, растут с увеличением концентрации Ti + C. Из-за малой экзотермичности смесей эксперименты проводили при начальной температуре 500 °С – в этом случае предел горения образцов наступает при концентрации Ti + C в смесях ВЭС и МІХ <30 %. По результатам сканирующей электронной микроскопии рассчитана объемная концентрация частиц карбида титана (TiC) в расплавленных образцах. В сплаве со связкой из ВЭС количество частиц TiC в единице объема в 1,5–3,0 раза больше, чем в сплаве со связкой из МІХ, а их размер соответственно меньше. С повышением концентрации Ti + C от 30 до 40 % в смеси с ВЭС количество числа частиц TiC в единице объема уменьшается. В смеси с МІХ объемная концентрация частиц TiC проходит через минимум. Это связано с двумя противоположными процессами – с одной стороны, увеличивается вероятность зарождения частиц TiC, а с другой – происходит их коагуляция.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы, механическая активация, керметы, карбид титана, воспламенение, горение, плавление, энерговыделяющая добавка Ti + C

Благодарности: работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00277).

Для цитирования: Вадченко С.Г., Вергунова Ю.С., Рогачев А.С., Ковалев И.Д., Мухина Н.И. Формирование продуктов при воспламенении, горении и плавлении смесей высокоэнтропийного сплава FeNiCoCrCu с титаном и углеродом. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2023;17(1):28–38.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-1-28-38>

Formation of products upon ignition, combustion and melting of mixtures of high-entropy alloy FeNiCoCrCu with titanium and carbon

S. G. Vadchenko[✉], Yu. S. Vergunova, A. S. Rogachev,
I. D. Kovalev, N. I. Mukhina

Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences
8 Akademian Osip'yan Str., Chernogolovka, Moscow region 142432, Russian Federation

✉ vadchenko@ism.ac.ru

Abstract. The dependence of the ignition temperature, combustion rate and composition of the resulting products on the concentration of Ti + C in mixtures with powder of a high-entropy alloy (HEA) FeNiCoCrCu and the initial mixture of metals forming it (MIX) has been studied. HEA was obtained by mechanical activation (MA) of a mixture of metal powders in argon. At the melting temperature, the high-entropy FeNiCoCrCu alloy decomposes into several phases, but the basis of the HEA alloy, as well as the alloy obtained by melting and crystallizing MIX, is a 5-component phase with an average formula $\text{Cu}_{1.2}\text{Fe}_{1.4}\text{Ni}_{1.4}\text{Co}_{1.4}\text{Cr}$. In addition, 5, 4, and 3-component phases with averaged formulas $\text{Cu}_2\text{Ni}_2\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{Cr}$, $\text{Cu}_3\text{Ni}_3\text{Co}_{2.9}\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}$, $\text{Cu}_{4.8}\text{Ni}_{4.5}\text{Co}_{4.6}\text{Fe}_{4.2}\text{Cr}$, $\text{Cu}_{40}\text{Fe}_2\text{Ni}_4\text{Co}_2\text{C}$, $\text{Cr}_{12.5}\text{Fe}_{3.2}\text{Co}_{2.6}\text{Ni}$ and $\text{Co}_{3.2}\text{Fe}_{3.5}\text{Cr}$ are present in small amounts in the binder. Experiments on the ignition and combustion of mixtures of MIX and HEA with Ti + C were carried out in argon at atmospheric pressure. The combustion rate, ignition temperature, and maximum temperature reached in the thermal explosion of MIX and HEA mixtures with Ti + C increase with increasing Ti + C concentration. Due to the low exothermicity of the mixtures, the experiments were carried out at an initial temperature of 500 °C. At this initial temperature, the combustion limit of the samples occurs when the Ti + C concentration in the HEA and MIX mixtures is less than 30 %. Based on the results of scanning electron microscopy, the volume concentration of the number of titanium carbide (TiC) particles in molten samples was calculated. In an alloy with a HEA binder, the number of TiC particles per unit volume is 1.5–3.0 times greater than in an alloy with a MIX binder, and their size is correspondingly smaller. With an increase in the concentration of Ti + C from 30 to 40 % in a mixture with HEA, the number of TiC particles per unit volume decreases. In a mixture with MIX, the number of TiC particles per unit volume passes through a minimum. This is due to two opposite processes: on the one hand, the probability of the generation of TiC particles increases, on the other hand, their coagulation occurs.

Keywords: high-entropy alloys, mechanical activation, cermets, titanium carbide, ignition, combustion, melting, energy-releasing additive Ti + C

Acknowledgements: the work was carried out at the expense of a grant from the Russian Science Foundation (Project No. 20-13-00277).

For citation: Vadchenko S.G., Vergunova Yu.S., Rogachev A.S., Kovalev I.D., Mukhina N.I. Formation of products upon ignition, combustion and melting of mixtures of high-entropy alloy FeNiCoCrCu with titanium and carbon. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(1):28–38. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-1-28-38>

Введение

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) представляют собой новый класс металлических соединений, состоящих как минимум из 5 основных элементов, концентрация которых варьируется от 5 до 35 ат.%. ВЭС, как правило, демонстрируют образование простой структуры твердого раствора – ОЦК, ГЦК, ГПУ или их комбинаций – вместо интерметаллических фаз, стабилизированных за счет высокой конфигурационной энтропии их смешения [1; 2]. Благодаря особенностям структуры этих сплавов, они могут быть использованы для создания новых материалов с уникальными свойствами [3–9].

В последнее время ВЭС рассматриваются в качестве нового металлического связующего для повышения эксплуатационных свойств материалов на их основе:

- WC–CoCrFeNiMn [10],
- SiC–CoCrFeMnNi [11],
- TiC–FeCrNiCoAlCu [12; 13],
- TiC–FeMnCrNiCo [14],
- TiCN–AlCoCrFeNi [15],
- TiCN–CoCrFeNiCu [16],
- Ti(C,N)–ВЭС на основе (Co, Fe, Ni) [17],
- TiCN–CrMnFeCoNi [18],
- TiC–CoCrFeNiMe (Me = Mn, Ti, Al) [19].

В работе [13] было показано, что покрытия на основе ВЭС FeCoCrAlCu, армированные TiC (50 %), полученные методом лазерного легирования поверхности (ЛЛП), имеют максимальную микротвердость 10,82 ГПа, в то время как без армирующей добавки микротвердость была 6,29 ГПа. Кроме того, включения TiC, расположенные по границам зерен ВЭС, препятствовали их росту и улучшали износостойкость. В частности, для композиционного покрытия FeCoCrAlCu + 50 % TiC микротвердость, объем износа и удельная скорость изнашивания составили 10,78 ГПа, $5,2 \cdot 10^5$ мкм³ и $9,6 \cdot 10^{-5}$ мм³/(Н·м) соответственно.

Авторы работы [16] исследовали влияние механической активации (МА) на свойства образующегося порошка ВЭС CoCrFeNiCu, используемого в качестве связующего при изготовлении кермета Ti(C,N) путем спекания в вакууме. Порошки ВЭС CoCrFeNiCu были получены методом механического сплавления в планетарной шаровой мельнице. С увеличением времени измельчения ($\tau_{\text{МА}}$) дифракционные пики постепенно расширяются, а их интенсивности снижаются. Образование гранецентрированной кубической (ГЦК) фазы (111) с параметром решетки $a = 3,537$ Å и выделение второстепенной объемно-центрированной кубической (ОЦК) фазы (110) при $a = 2,905$ Å происходили после $\tau_{\text{МА}} = 90$ ч, а при увеличении $\tau_{\text{МА}}$ до 120 ч наблюдали небольшое уширение дифрак-

ционных пиков. В работе [16] МА-порошки ВЭС были смешаны с $\text{Ti}(\text{C}_{0,7}\text{N}_{0,3})$ (1,2 мкм), WC (2,3 мкм), Mo_2C (1,75 мкм), TaC (1,25 мкм) в шаровой мельнице при $v = 56$ об/мин и $\tau_{\text{МА}} = 72$ ч. Несмотря на такое двухстадийное длительное время МА, авторы [16] делают вывод, что высокоэнтропийный сплав CoCrFeNiCu является хорошим кандидатом для применения в качестве нового связующего в керметах на основе $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$, так как имеет более высокие показатели прочности на разрушение ($8,8 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{-1/2}$) и твердости (1726 HV) по сравнению с традиционным керметом на никелевой основе.

Аналогичную методику получения кермета на основе ВЭС-связующего использовали и авторы работы [17] – образование однофазного твердого раствора с ГЦК-структурой и параметром решетки $0,3601 \text{ \AA}$ состава CoCrCuFeNi произошло в течение $\tau_{\text{МА}} = 10$ ч.

Несмотря на частое применение метода МА для получения сплавов, его недостатками являются длительное время приготовления (10–120 ч) и небольшие количества получаемых материалов. В то же время в работе [20] уже при $\tau_{\text{МА}} = 120$ мин был получен однофазный твердый раствор с ГЦК-структурой и параметром решетки $3,597 \text{ \AA}$ с равномерным распределением всех элементов.

Ранее [19] была исследована возможность получения кермета на основе высокоэнтропийного связующего (CoCrFeNiMn , CoCrFeNiTi и CoCrFeNiAl) и добавки смеси $\text{Ti} + \text{C}$ методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), который реализуется за счет тепла, выделяющегося при экзотермической реакции титана с углеродом. В волне горения происходит плавление 5 элементов с образованием многокомпонентного расплава CoCrFeNiMe ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Ti}, \text{Al}$), который кристаллизуется в ВЭС в качестве связующей фазы. Скорость горения и температура постепенно уменьшаются с увеличением количества связующего. По результатам сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) все синтезированные материалы состоят из зерен TiC и двухфазной (ГЦК и ОЦК) металлической связи. Микротвердость по Виккерсу пресованных металлокерамических материалов с 30 % связующего находится в пределах 10–17 ГПа, повышаясь с ростом отношения ОЦК к ГЦК.

В настоящей работе впервые исследована возможность получения методом СВС кермета $\text{TiC}-\text{FeNiCoCrCu}$ с различным содержанием высокоэнтропийного связующего FeNiCoCrCu . Изучена зависимость температуры воспламенения, скорости горения и состава формирующихся продуктов от концентрации $\text{Ti} + \text{C}$ в смесях с порошком высокоэнтропийного сплава FeNiCoCrCu и исходной смесью образующих его металлов.

Материалы и методика

Порошки титана (ПТС-1, 99,6 %, средний размер частиц $d = 50$ мкм, производство АО «Полема», г. Тула) и углерода (П803, $d = 0,1$ мкм, ООО ПКФ «Экопольза», г. Астрахань), в эквивалентном соотношении смешивали в фарфоровой ступке до получения однородной массы. Также готовили эквивалентную смесь железа (Р-10, 99,96 %, $d = 10 \div 20$ мкм, АО «Полема», г. Тула), никеля (ПНЭ-1, 99,5 %, $d = 45 \div 60$ мкм, ООО ППМ «Урал Атомизация», г. Челябинск), кобальта (ПК1-У, 99,7 %, $d = 71$ мкм, ЗХК «Экотек», г. Москва), хрома (ПХ1, ТУ 14-1-1474-75, $d < 125$ мкм, МПК «Атом», г. Екатеринбург) и меди (ПМС-1, $d = 45 \div 100$ мкм, ООО ППМ «Урал Атомизация», г. Челябинск). Все металлы этой смеси МХ ($\text{Fe} + \text{Ni} + \text{Co} + \text{Cr} + \text{Cu}$) сохраняли свою индивидуальность.

Часть данной смеси МХ подвергали механической активации в планетарной мельнице «Активатор 2S» (ЗАО «Активатор», г. Новосибирск). Обработку проводили в стальных барабанах в атмосфере аргона при давлении 4 бар. Соотношение массы смеси к массе шаров составляло 1:20, частота вращения барабанов – 694 мин^{-1} , время обработки – 120 мин. В результате МА получали частицы, состоящие из высокоэнтропийного сплава FeNiCoCrCu , представляющего собой твердый раствор с гранцентрированной кубической решеткой. Распределение частиц по размеру исследовали на лазерном анализаторе частиц «Микросайзер-201С» (ВА Инсталт, г. Санкт-Петербург). Шлифовку и полировку образцов осуществляли по стандартной методике на шлифовально-полировальной машине DP-U4 (Struers, Дания). Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) проводили на микроскопе LEO 1450 VP (Carl-Zeiss SMT AG, Германия). Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре ДРОН-3 (НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург) на FeK_α -излучении. Порошки МХ и ВЭС спекали методом искрового плазменного спекания (ИПС) в вакууме в установке «Labox 650 facility» (Sinter Land, Япония) при нагрузке 50 МПа в течение 20 мин. Микротвердость образцов измеряли на микротвердомере ПМТ-3 (ЛОМО, г. Санкт-Петербург).

Ранее приготовленные смеси в соотношении $x(\text{Ti} + \text{C})$ и $(100 - x)\text{МХ}$, где $x = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80$ и 90 %, вновь смешивали в фарфоровой ступке до получения однородной массы. Для получения относительно однородных образцов из смесей $\text{Ti} + \text{C}$ с частицами ВЭС с соотношением $x(\text{Ti} + \text{C})$ и $(100 - x)$ ВЭС, где $x = 30, 40, 50, 60$ и 70 %, с помощью 2 %-ного раствора поливинилбутирала в спирте делали гранулы, содержащие от 2 до 5 частиц ВЭС, окруженных смесью $\text{Ti} + \text{C}$. Получить однородные смеси с большим содержанием смеси $\text{Ti} + \text{C}$ сложно

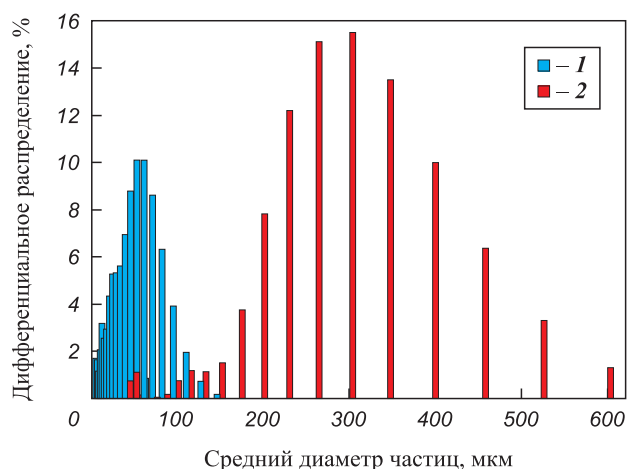


Рис. 1. Гистограмма распределения по размерам частиц титана (1) и ВЭС (2)

Fig. 1. Titanium (1) and HEA (2) particle size distribution histogram

из-за большой разницы в размерах частиц ВЭС и титана (рис. 1).

Для исследования параметров воспламенения из полученных смесей прессовали образцы диаметром $D = 3$ и 5 мм высотой до $1D$. Схема проведения экспериментов по определению температуры воспла-

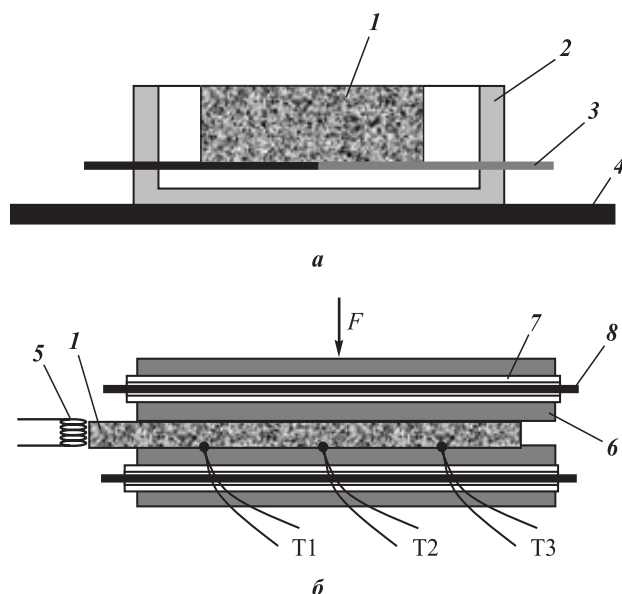


Рис. 2. Схемы измерения температуры воспламенения образцов (а) и скорости горения (б)

1 – образец, 2 – тигель, 3 – термопара, 4 – графитовый ленточный нагреватель, 5 – иницирующая спираль, 6 – графитовая пластина с нагревателями, 7 – трубки из Al_2O_3 , 8 – нагреватель, F – нагрузка, T1–T3 – термопары

Fig. 2. Samples (a) and the combustion rate (b) measuring the ignition temperature schemes

1 – sample, 2 – crucible, 3 – thermocouple, 4 – graphite heater strip, 5 – initiating coil, 6 – graphite plate with heaters, 7 – Al_2O_3 tubes, 8 – heater, F – load, T1–T3 – thermocouples

менения показана на рис. 2, а [21]. Цилиндрические образцы укладывали на плоскую термопару толщиной 30 мкм в тигель из нитрида бора или графита. Тигель лежал на графитовой ленте, нагреваемой электрическим током до температуры воспламенения или плавления образца.

Для изучения горения прессовали образцы в виде пластин размером 6×30 мм толщиной 2,5–3,0 мм. Относительная плотность образцов составляла 0,45–0,5. Их укладывали между двумя графитовыми блоками, внутри которых находились нагреватели. Горение инициировали спиралью, нагреваемой электрическим током. Скорость горения образцов определяли как отношение расстояния между термопарами T1–T2–T3 к времени прохождения между ними волны горения. Эксперименты проводили в аргоне при атмосферном давлении.

Результаты и их обсуждение

Воспламенение

На рис. 3 показаны характерные термограммы воспламенения образцов, спрессованных из исходных порошков при различных концентрациях в смеси Ti + C. Температура воспламенения образцов из смеси Ti + C составляет около 1200 °C. При уменьшении концентрации Ti + C до 80 % температура воспламенения смесей с металлами $t = 1080 \pm 30$ °C. Понижение температуры воспламенения смесей, содержащих медь, может быть обусловлено ее плавлением ($t_{\text{пл}} = 1083$ °C). При плавлении меди происходит увеличение ее объема на 6 об.% [22], что приводит к улучшению контактов между частицами, а также начинается реакция

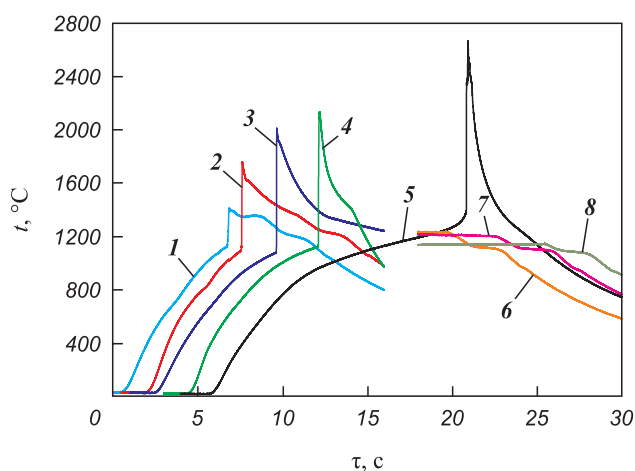


Рис. 3. Характерный вид термограмм воспламенения (1–5) и охлаждения (6–8) исходных смесей (Ti + C) + MIX
Ti + C, %: 30 (1), 40 (2), 60 (3), 80 (4), 100 (5), 20 (6–8)

Fig. 3. Initial mixtures (Ti + C) + MIX ignition (1–5) and cooling (6–8) thermograms characteristic view
Ti + C, %: 30 (1), 40 (2), 60 (3), 80 (4), 100 (5), 20 (6–8)

титана с медью, которая, несмотря на слабую экзотермичность (расчетные значения энтальпии образования $\text{CuTi} - 79$ кДж/моль [23]), может инициировать реакцию взаимодействия титана с углеродом.

Температуры воспламенения образцов из смесей на основе порошков ВЭС при концентрации $\text{Ti} + \text{C}$ в смеси, равной 30–70 %, близки к температуре воспламенения исходной смеси $\text{Ti} + \text{C}$, так как из-за большого размера частиц ВЭС они играют роль инертного разбавителя.

При охлаждении продуктов воспламенения составов с концентрацией $\text{Ti} + \text{C}$, равной 30–40 %, на термограммах наблюдаются два перегиба (плато) около 1360 и 1200 °С, связанных с кристаллизацией расплава полиметаллической связи. Температура первого плато близка к температуре эндотермических пиков, наблюдаемых при дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) смеси $\text{Fe} + \text{Ni} + \text{Co} + \text{Cr} + \text{Cu}$ (1359 °С) и ВЭС FeNiCoCrCu (1365 °С) в работе [20] и обусловленных в первом случае, по-видимому, плавлением образующегося соединения. При большем содержании $\text{Ti} + \text{C}$ используемая методика не позволяет регистрировать этот эффект. При содержании $\text{Ti} + \text{C}$ в смеси 10–20 % при охлаждении также наблюдаются плато вблизи 1200 °С (рис. 3, кр. 6–8) и перегиб вблизи 1100 °С.

Горение

В процессе горения размеры и плотность образцов практически не менялись, так как они находились под нагрузкой (давление сжатия $F = 0,1$ МПа). На рис. 4 показана структура поверхности продуктов

горения. Крупные поры размером до 0,5 мм в образце $0,4(\text{Ti} + \text{C}) + 0,6\text{ВЭС}$ образовались в результате плавления частиц ВЭС и растекания расплава по каркасу из TiC .

Плотность исходных образцов, рассчитанная как отношение измеренной массы к геометрическому объему, показана в табл. 1. Поскольку эксперименты проводили под нагрузкой, изменения размеров образцов после горения были незначительны.

Характерный вид термограмм горения показан на рис. 5. Так как при содержании $\text{Ti} + \text{C}$ в смеси менее 60 % при комнатной температуре образцы не горели или горели нестабильно, все эксперименты проводили при начальной температуре 500 ± 10 °С. Образцы с концентрацией $[\text{Ti} + \text{C}] \leq 30$ % при этой начальной температуре не горели.

На рис. 6 показана зависимость от концентрации $\text{Ti} + \text{C}$ скорости горения в смесях с МХ и ВЭС и разности $\Delta t = t_{\text{max}} - t_{\text{ig}}$ между максимальной температурой, достигаемой при воспламенении, и температурой воспламенения в смесях $\text{Ti} + \text{C}$ и МХ. При небольшой разности Δt самораспространяющийся режим горения в этой системе не реализуется.

Основной вклад в тепловыделение при воспламенении и горении смесей вносит реакция образования карбида титана. Титан также может реагировать с выделением тепла со всеми металлами, входящими в смесь или в состав ВЭС, а хром может взаимодействовать с углеродом с образованием карбида Cr_3C_2 . Энтальпия образования всех этих соединений значительно меньше, чем для реакции $\text{Ti} + \text{C}$, и на рентге-

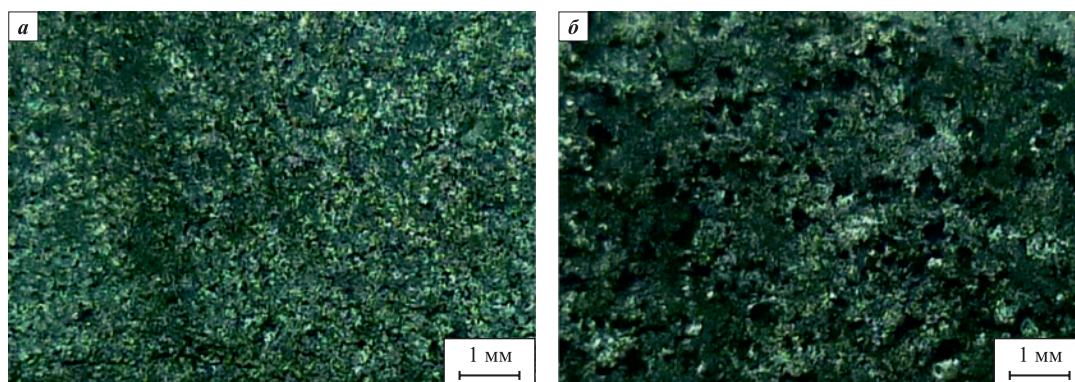


Рис. 4. Структура поверхности продуктов горения смесей $0,4(\text{Ti} + \text{C}) + 0,6\text{MIX}$ (а) и $0,4(\text{Ti} + \text{C}) + 0,6\text{ВЭС}$ (б)

Fig. 4. $0,4(\text{Ti} + \text{C}) + 0,6\text{MIX}$ (a) and $0,4(\text{Ti} + \text{C}) + 0,6\text{ВЭС}$ (b) mixtures combustion products surface structure

Таблица 1. Плотность образцов, г/см³, из смесей $\text{Ti} + \text{C}$ с МХ и ВЭС

Table 1. Samples density, g/cm³, from $\text{Ti} + \text{C}$ with МХ and HEA mixtures

Состав связки	Ti + C, %							
	30	40	50	60	70	80	90	100
МХ	3,23	3,02	2,51	2,51	2,50	2,04	1,88	1,85
ВЭС	3,20	3,01	2,79	2,78	2,48	—	—	1,85

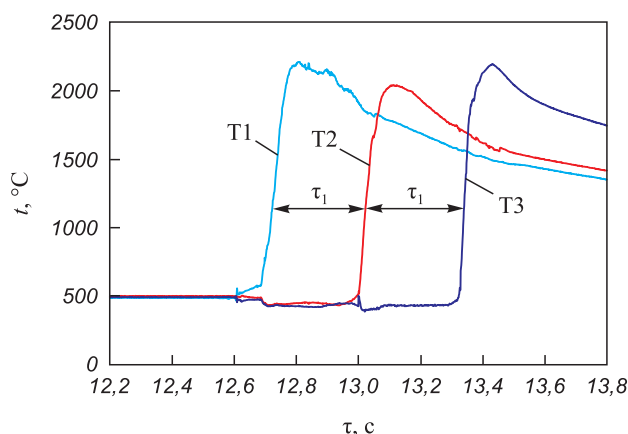


Рис. 5. Термограмма горения образца из смеси 70(Ti + C) + 30MIX

Fig. 5. Mixture 70(Ti + C) + 30MIX sample combustion thermogram

нограммах эти соединения не обнаружены. Но механизмы реакции образования композита при использовании MIX и ВЭС в качестве связки различаются, что связано с различием структуры смесей с Ti + C. В первом случае поверхность контакта между частицами титана и углерода значительно меньше, так как элементарная ячейка смеси состоит из частиц металлов и углерода, распределенного между ними. Если предположить, что частицы металлов имеют близкие размеры, то на одну частицу титана в ячейке, в зависимости от концентрации Ti + C, приходится приблизительно от 1 (при $x = 90\%$ Ti + C) до 20 (при $x = 10\%$ Ti + C) частиц других металлов. В последнем случае частицу титана окружает малая часть углерода, т.е. смесь Ti + C оказывается разбавленной как в тепловом, так и в концентрационном (Ti/C) отношении. По мере уменьшения концентрации Ti + C механизм распространения волны горения меняется от фронтального к перколяционному. В случае использования порошка ВЭС, частицы которого в несколько раз больше частиц исходных металлов, имеет место только тепловое разбавление, и переход от фронтального к перколяционному механизму горения происходит при меньшем содержании Ti + C [24].

На рис. 7 показано изменение фазового состава продуктов горения от сплавов FeNiCoCrCu до TiC при увеличении концентрации Ti + C в смеси от 0 до 100 %.

Продукты воспламенения и плавления смесей

При большой концентрации в смесях титана и углерода при воспламенении и горении образцов развивались высокие температуры, приводящие к плавлению высокоэнтропийной связки или смеси образующих ее металлов и формированию карбидных зерен. Для сравнения изменений, происходящих в структуре связки из

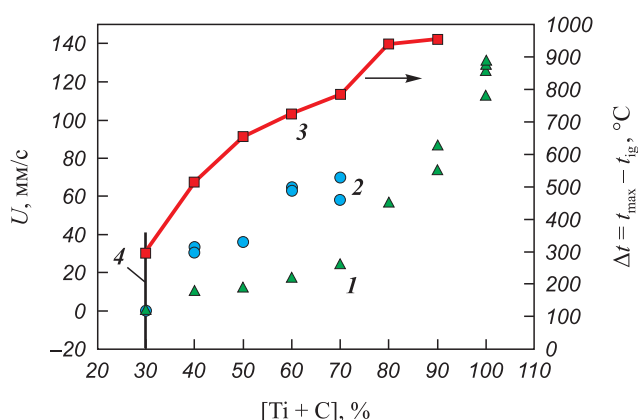


Рис. 6. Зависимость скорости горения от концентрации Ti + C в смесях с MIX (1) и с ВЭС (2)
3 – разность между максимальной температурой, достигаемой при воспламенении, и температурой воспламенения
4 – предел горения

Fig. 6. Dependence of the combustion rate on the concentration of Ti + C in mixtures with MIX (1) and with HPS (2)
3 – difference between the maximum temperature reached at ignition and the ignition temperature
4 – combustion limit

смеси металлов MIX и ВЭС, порошки были нагреты до температуры плавления. На рис. 8 показаны характерные термограммы нагрева и охлаждения.

При нагреве смеси металлов Fe + Ni + Co + Cr + Cu и ВЭС до температуры плавления и последующей кристаллизации на термограммах проявляются несколько плато. Плато при нагреве вблизи температуры 1100 °C возникает в связи с плавлением меди. Эндотермический пик при близких температурах наблюдался при ДСК этой смеси (1083 °C) и сплава (1115 °C) в работе [20]. Там же были отмечены эндотермические пики, связанные с плавлением всей композиции – смеси металлов (1359 °C) и сплава (1365 °C).

При охлаждении образцов после плавления первое плато появляется при температуре около 1200 °C и связано с кристаллизацией более тугоплавкой фазы – по-видимому, основной 5-компонентной высокоэнтропийной фазы. Второе плато при температуре около 1000 °C обусловлено кристаллизацией фазы, обогащенной медью.

При плавлении образцов, спрессованных из порошков MIX и ВЭС, происходит выделение из расплава нескольких фаз (рис. 9). Основу расплавленных образцов MIX и ВЭС составляет 5-компонентная фаза с усредненной формулой $\text{Cu}_{1.2}\text{Fe}_{1.4}\text{Ni}_{1.4}\text{Co}_{1.4}\text{Cr}$. Кроме того, в небольших количествах в связке присутствуют 5-компонентные фазы $\text{Cu}_2\text{Ni}_2\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{Cr}$, $\text{Cu}_3\text{Ni}_3\text{Co}_{2.9}\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}$, $\text{Cu}_{4.8}\text{Ni}_{4.5}\text{Co}_{4.6}\text{Fe}_{4.2}\text{Cr}$, $\text{Cu}_{40}\text{Fe}_2\text{Ni}_4\text{Co}_2\text{Cr}$, 4-компонентные с усредненной формулой $\text{Cr}_{12.5}\text{Fe}_{3.2}\text{Co}_{2.6}\text{Ni}$ и 3-компонентные с усредненной формулой $\text{Co}_{3.2}\text{Fe}_{3.5}\text{Cr}$. При плавлении MIX и ВЭС, а также при воспламенении и горении их смесей с

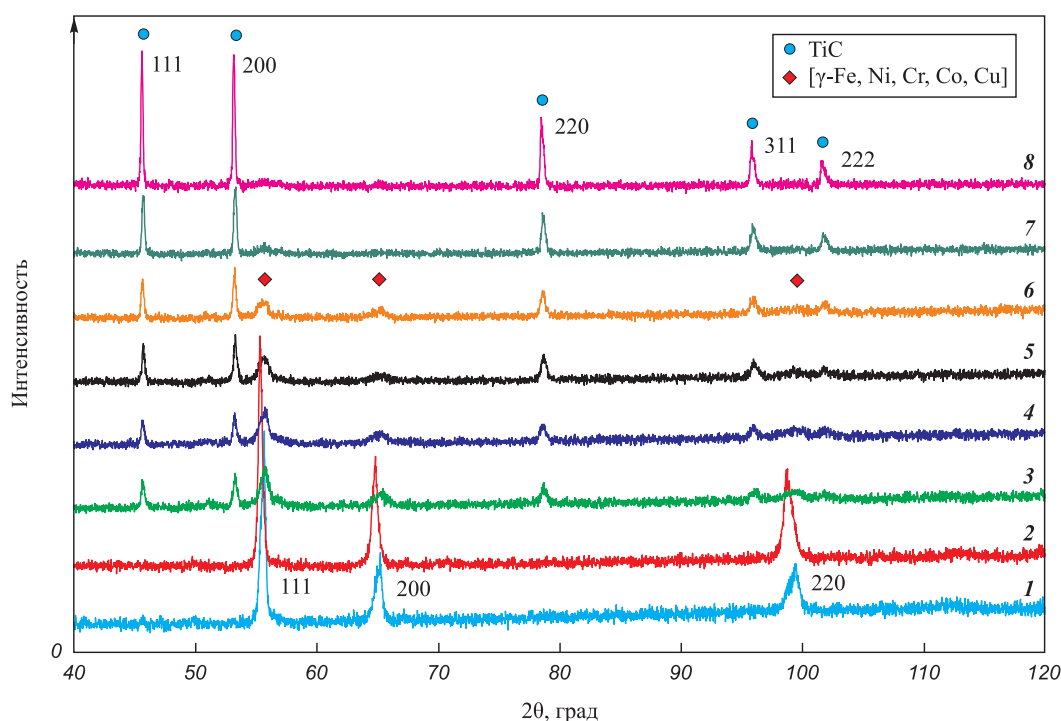


Рис. 7. Рентгенограммы продуктов плавления (1, 2) и горения (3–8) смесей
1 – MIX, 2 – ВЭС, 3 – 40TiC–60MIX, 4 – 40TiC–60ВЭС, 5 – 60TiC–40MIX, 6 – 60TiC–40ВЭС, 7 – 80TiC–20MIX, 8 – TiC

Fig. 7. Mixtures melting products (1, 2) and combustion products (3–8) X-ray patterns
1 – MIX, 2 – HEA, 3 – 40TiC–60MIX, 4 – 40TiC–60HEA, 5 – 60TiC–40MIX, 6 – 60TiC–40HEA, 7 – 80TiC–20MIX, 8 – TiC

Ti + C часть меди испаряется и осаждается на смотровом стекле и холодных деталях реактора.

Возможно, расплавы MIX и ВЭС (см. рис. 9) представляют собой один и тот же ГЦК твердый раствор, но недостаточно однородный по химическому составу. Часть хрома расходуется на формирование тройных и четверных фаз с высокой концентрацией хрома, не содержащих меди и кристаллизующихся в виде шестигранных трубок, заполненных основной фазой. Концентрации фаз, обогащенных медью (рис. 9, 1а, 2а) или хромом (рис. 9, 1б, 2б), относи-

тельно невелики, и на рентгенограммах (рис. 10, дифрактограммы 1, 2) они не проявляются. На рис. 10 также показаны рентгенограммы продуктов, полученных спеканием методом ИПС [19]. На рентгенограммах образцов после плавления порошков MIX и ВЭС, по сравнению со спеканными образцами, наблюдается сдвиг пиков влево. Неоднородность химического состава проявляется при спекании при $t = 800$ и 900 °C. При этих температурах происходят выделение второй фазы и расщепление пиков (рис. 10, дифрактограммы 3, 4). Обе образующиеся фазы имеют структуру ГЦК. При температуре спекания 1000 °C происходит гомогенизация состава.

На рис. 11 показаны фотографии микроструктур, формирующихся при кристаллизации расплавов при реакциях смесей Ti + C с MIX и ВЭС. Темные частицы – карбид титана (TiC). Связка неоднородна и включает в себя те же составляющие, которые выделяются при плавлении ВЭС или MIX.

Результаты подсчета числа (n) частиц TiC в расплавленных образцах проводили на площади шлифа $S = 2500 \div 10\,500$ мкм² и рассчитывали объемную концентрацию частиц по формуле $N = (n/S)^{3/2}$. В табл. 2 приведены ее средние значения по результатам измерений на нескольких шлифах. В сплаве со связкой из ВЭС количество частиц карбида титана в единице объема было в 1,5–3,0 раза больше, чем в сплаве со связкой из MIX, а размер частиц соответственно

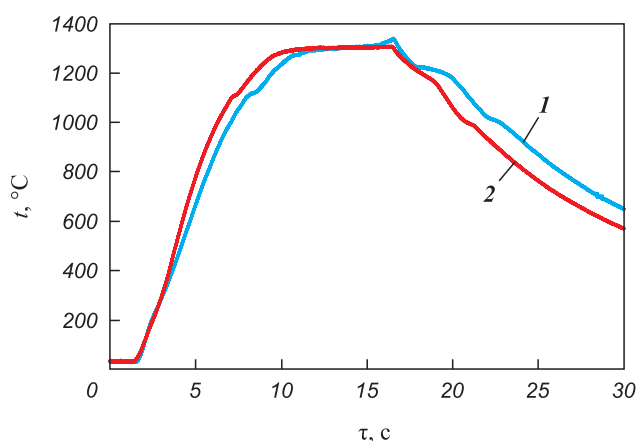
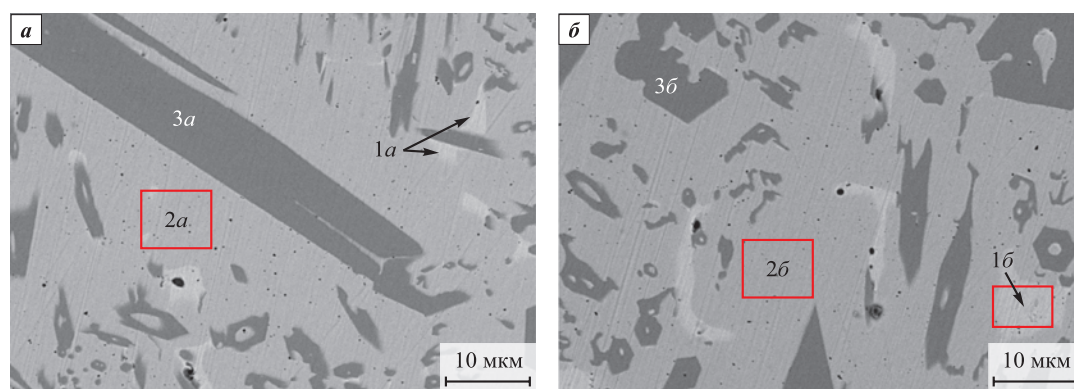


Рис. 8. Термограммы нагрева MIX (1) и ВЭС (2)

Fig. 8. MIX (1) and HEA (2) heating thermograms



Спектр	Cr	Fe	Co	Ni	Cu
1a	2,4	8,4	7,7	9,9	71,5
2a	12,4	23,8	24,9	20,5	18,3
3a	80,1	11,3	8,6	—	—
1b	1,4	4,1	3,5	6,5	84,6
2b	14,8	21,2	22,5	21,5	20,0
3b	78,4	11,2	7,8	2,6	—

Рис. 9. Структура и состав (ат. %) фаз расплавов MIX (a) и ВЭС (б)

Fig. 9. MIX (a) and HEA (b) melts phases structure and composition (at. %)

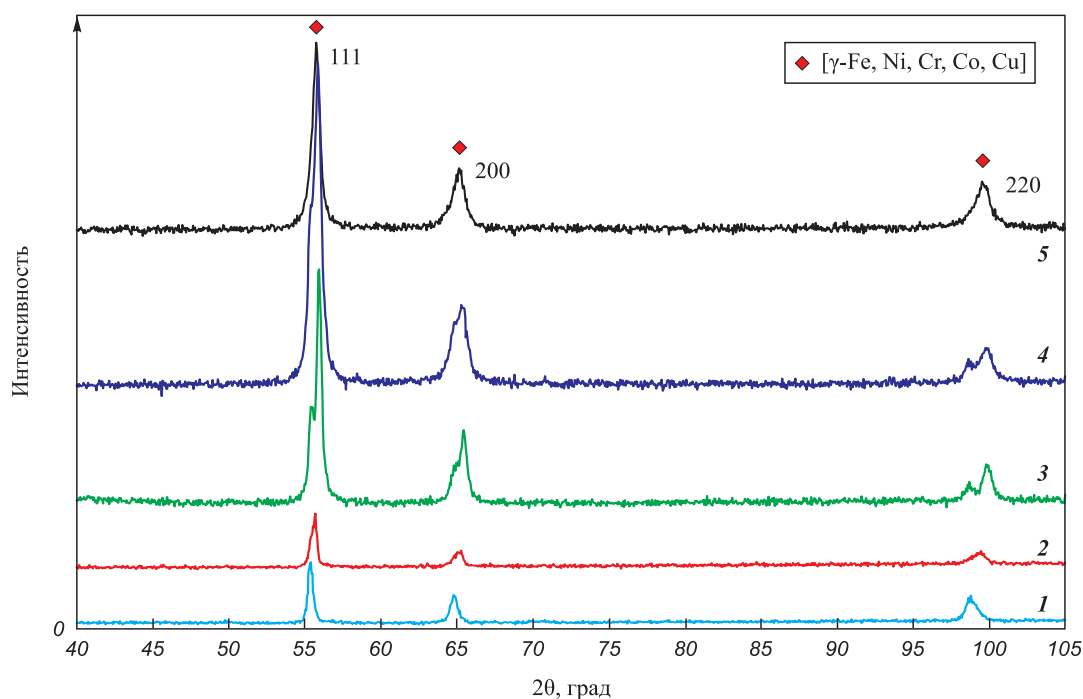


Рис. 10. Рентгенограммы продуктов плавления и спекания методом ИПС

1 – расплав ВЭС, 2 – расплав MIX, 3 – ВЭС ИПС (800 °C), 4 – ВЭС ИПС (900 °C), 5 – ВЭС ИПС (1000 °C)

Fig. 10. SPS method melting and sintering products X-ray patterns

1 – HEA melt, 2 – MIX melt, 3 – HEA SPS (800 °C), 4 – HEA SPS (900 °C), 5 – HEA SPS (1000 °C)

меньше. С увеличением концентрации Ti + C от 30 до 40 % в смеси с ВЭС количество частиц карбида титана в единице объема уменьшается. В смеси с MIX число частиц в единице объема проходит через минимум. Это может быть связано с двумя процес-

сами – с одной стороны, повышается вероятность зарождения частиц, а с другой – происходит коагуляция частиц карбида титана.

Из рис. 11 также видно, что с ростом концентрации карбида титана уменьшается размер фаз,

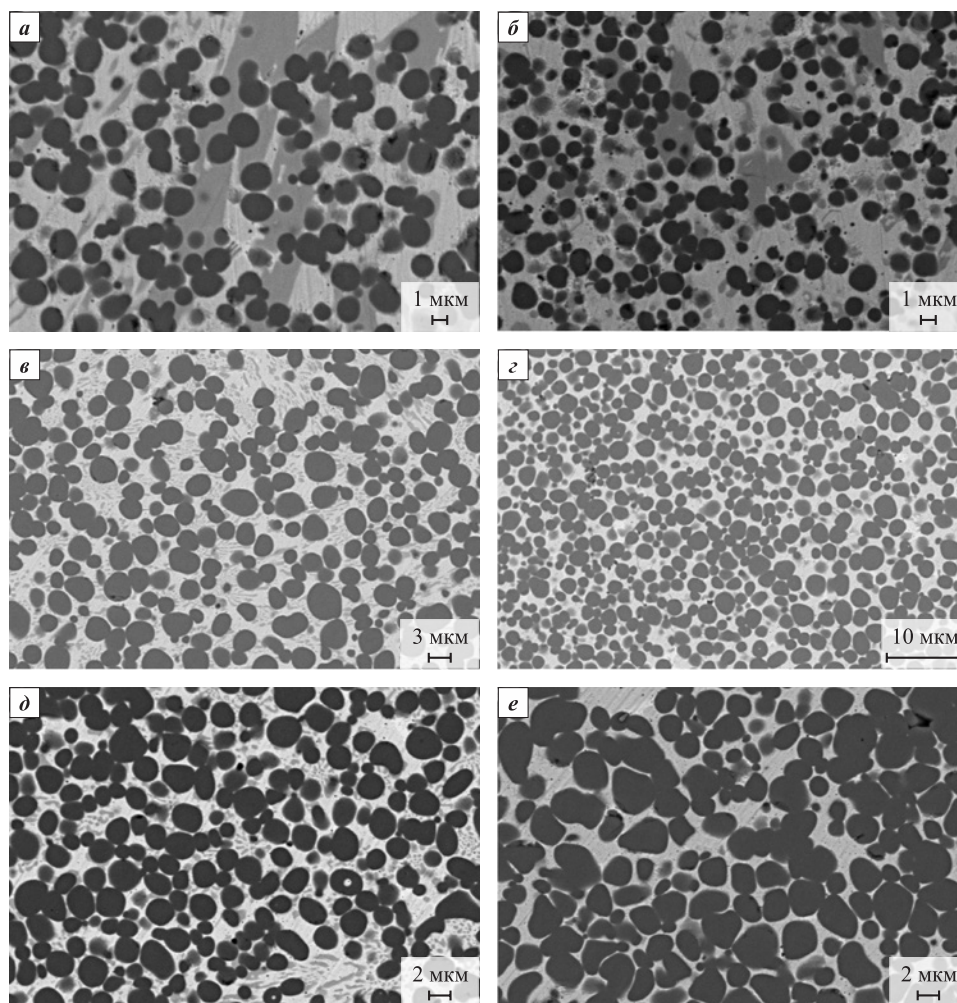


Рис. 11. Микроструктура сплавов после кристаллизации расплава
a – 30(Ti + C) + 70MIX; *б* – 30(Ti + C) + 70ВЭС; *в* – 40(Ti + C) + 60MIX;
г – 40(Ti + C) + 60ВЭС; *д* – 60(Ti + C) + 40MIX; *е* – 70(Ti + C) + 30MIX

Fig. 11. The alloys microstructure after melt crystallization
a – 30(Ti + C) + 70MIX; *б* – 30(Ti + C) + 70NEA; *в* – 40(Ti + C) + 60MIX;
г – 40(Ti + C) + 60NEA; *д* – 60(Ti + C) + 40MIX; *е* – 70(Ti + C) + 30MIX

составляющих связку. Основу связки, как и в случае расплавленных образцов MIX и ВЭС, составляет 5-компонентная фаза с усредненной формулой $\text{Cu}_{1,2}\text{Fe}_{1,4}\text{Ni}_{1,4}\text{Co}_{1,4}\text{Cr}$ с небольшими добавками указанных выше 5-, 4- и 3-компонентных фаз.

Таблица 2. Объемная концентрация частиц TiC в сплавах

Table 2. Alloys TiC particles volume concentration

№	Состав	$N, 10^3 \text{ мм}^{-3}$
1	30(Ti + C) + 70ВЭС	200
2	40(Ti + C) + 60ВЭС	112
3	30(Ti + C) + 70MIX	117
4	40(Ti + C) + 60MIX	37
5	60(Ti + C) + 40MIX	54
6	70(Ti + C) + 30MIX	105

Микротвердость образцов MIX и ВЭС без карбидных зерен находится в пределах 2,4–6,9 ГПа. Ее минимальное значение соответствует областям с высоким содержанием меди, максимальное – с высокой концентрацией хрома. Микротвердость образцов MIX и ВЭС с содержанием в исходной смеси 30–70 % Ti + C составляет 3,6–10,0 ГПа и частично определяется концентрацией меди и хрома, но основной вклад в повышение значений микротвердости вносят близость друг к другу частиц TiC и равномерность их распределения по объему кермета. Микротвердость частиц TiC составляет 25–35 ГПа и соответствует известным данным [25].

Закключение

Показана возможность получения керметов со связкой из высокоэнтропийного соединения при

использовании в качестве энергетической добавки смеси титана с углеродом, образующей частицы TiC. Это позволяет снизить энергетические затраты при получении кермета за счет проведения процесса в режиме горения или теплового взрыва. При начальной температуре 500 °C предел горения образцов наступает при концентрации Ti + C менее 30 %. При синтезе кермета связка из высокоэнтروпийного сплава FeNiCoCrCu распадается на несколько фаз, но основу сплава составляет 5-компонентная фаза с усредненной формулой $\text{Cu}_{1,2}\text{Fe}_{1,4}\text{Ni}_{1,4}\text{Co}_{1,4}\text{Cr}$.

Предварительное получение ВЭС методом механического сплавления не является необходимой стадией подготовки исходных порошков, так как высокоэнтропийная связка образуется из смеси исходных металлов в процессе высокотемпературного синтеза кермета. В кермете со связкой из предварительно приготовленного ВЭС количество частиц TiC в единице объема в 1,5–3,0 раза больше, чем в сплаве со связкой из смеси металлов.

Список литературы / References

1. Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J., Gan J.-Y., Chin T.-S., Shun T.-T., Tsau C.-H., Chang S.-Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*. 2004;6(5):299–303. <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>
2. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering: A*. 2004;375–377: 213–218. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>
3. Gludovatz B., Hohenwarter A., Catoor D., Chang E.H., George E.P., Ritchie R.O. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications. *Science*. 2014;345(6201): 1153–1158. <https://doi.org/10.1126/science.1254581>
4. Lee C.P., Chen Y.Y., Hsu C.Y., Yeh J.W., Shih H.C. The Effect of boron on the corrosion resistance of the high entropy alloys $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNiB}_x$. *Journal of the Electrochemical Society*. 2007;154(8):424–430. <https://doi.org/10.1149/1.2744133>
5. Shkodich N.F., Kuskov K.V., Sedegov A.S., Kovalev I.D., Panteleeva A.V., Vergunova Yu.S., Scheck Yu.B., Panina E., Stepanov N., Serhiiienko I., Moskovskikh D. Refractory TaTiNb, TaTiNbZr, and TaTiNbZrX (X = Mo, W) high entropy alloys by combined use of high energy ball milling and spark plasma sintering: Structural characterization, mechanical properties, electrical resistivity, and thermal conductivity. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022;893:162030. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162030>
6. Zuo T.T., Gao M.C., Ouyang L.Z., Yang X., Cheng Y.Q., Feng R., Chen S.Y., Liaw P. K., Hawk J.A., Zhang Y. Tailoring magnetic behavior of CoFeMnNiX (X = Al, Cr, Ga, and Sn) high entropy alloys by metal doping. *Acta Materialia*. 2017;130:10–18. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.03.013>
7. Tsai M.-H., Yeh J.-W. High-entropy alloys: A critical review. *Materials Research Letters*. 2014;2(3):107–123. <https://doi.org/10.1080/21663831.2014.912690>
8. Ye Y.F., Wang Q., Lu J., Liu C.T., Yang Y. High-entropy alloy: challenges and prospects. *Materials Today*. 2016;19(6):349–362. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.11.026>
9. Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*. 2017;122: 448–511. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>
10. Velo I.L., Gotor F.J., Alcalá M.D., Real C., Córdoba J.M. Fabrication and characterization of WC-HEA cemented carbide based on the CoCrFeNiMn high entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018;746:1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.292>
11. Rogal L., Kalita D., Tarasek A., Bobrowski P., Czerwinski F. Effect of SiC nano-particles on microstructure and mechanical properties of the CoCrFeMnNi high entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;708:344–352. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.274>
12. Fan Q.C., Li B.S., Zhang Y. The microstructure and properties of $(\text{FeCrNiCo})\text{Al}_x\text{Cu}_y$ high-entropy alloys and their TiC-reinforced composites. *Materials Science and Engineering: A*. 2014;598:244–250. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.01.044>
13. Jiang P.F., Zhang C.H., Zhang S., Zhang J.B., Chen J., Liu Y. Fabrication and wear behavior of TiC reinforced FeCoCrAlCu-based high entropy alloy coatings by laser surface alloying. *Materials Chemistry and Physics*. 2020;255:123571. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123571>
14. Cai Y., Zhu L., Cui Y., Shan M., Li H., Xin Y., Han J. Fracture and wear mechanisms of FeMnCrNiCo + x(TiC) composite high-entropy alloy cladding layers. *Applied Surface Science*. 2021;543:148794. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148794>
15. Zhu G., Liu Y., Ye J. Fabrication and properties of Ti(C,N)-based cermets with multi-component AlCoCrFeNi high-entropy alloys binder. *Materials Letters*. 2013;113:80–82. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.08.087>
16. Wang Z., Xiong J., Guo Z., Yang T., Liu J., Chai B. The microstructure and properties of novel Ti(C,N)-based cermets with multi-component CoCrFeNiCu high-entropy alloy binders. *Materials Science and Engineering: A*. 2019;766:138345. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138345>
17. De la Oña A.G., Sayagués M.J., Chicardi E., Gotor F.J. Development of Ti(C,N)-based cermets with (Co,Fe,Ni)-based high entropy alloys as binder phase. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;814:152218. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152218>
18. Yang S., Xiong J., Guo Z., Wu B., Yang T., You Q., Liu J., Deng C., Fang D., Gou S., Yu Z., Chend S. Effects of CrMnFeCoNi additions on microstructure, mechanical properties and wear resistance of Ti(C,N)-based cermets. *Journal of Materials Research and Technology*. 2022;17: 2480–2494. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.02.021>
19. Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu., Kovalev I.D., Shchukin A.S., Gryadunov A.N., Baras F., Politano O. Combustion synthesis of TiC-based ceramic-metal composites with high entropy al-

- loy binder. *Journal of the European Ceramic Society*. 2020;40(7):2527–2532.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.059>
20. Shkodich N.F., Kovalev I.D., Kuskov K.V., Kovalev D.Yu., Vergunova Yu.S., Scheck Yu.B., Vadchenko S.G., Politano O., Baras F., Rogachev A.S. Fast mechanical synthesis, structure evolution, and thermal stability of nanostructured CoCrFeNiCu high entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022;893:161839.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161839>
 21. Vadchenko S.G., Boyarchenko O.D., Shkodich N.F., Rogachev A.S. Thermal explosion in various Ni–Al systems: Effect of mechanical activation. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2013;22(1):60–64.
<https://doi.org/10.3103/S1061386213010123>
 22. Инюхин М.В., Коржавый А.П., Прасицкий Г.В. Параметры и техника получения теплопроводящих материалов для полупроводниковых приборов. *Научно-технические технологии*. 2014;15(2):10–19.
 - Inyukhin M.V., Korzhavyy A.P., Prasitskii G.V. Parameters and techniques of receiving of heat-absorbent materials for semiconductor device. *Naukoemkie tekhnologii*. 2014;15(2):10–19. (In Russ.).
 23. Shirasawa N., Takigawa Y., Uesugi T., Higashi K. Calculation of alloying effect on formation enthalpy of TiCu intermetallics from first-principles calculations for designing Ti–Cu-system metallic glasses. *Philosophical Magazine Letters*. 2016;96(1):27–34.
<https://doi.org/10.1080/09500839.2015.1134833>
 24. Гринчук П.С., Рабинович О.С. Перколяционный фазовый переход при горении гетерогенных смесей. *Физика горения и взрыва*. 2004;40(4):41–53.
Grinchuk P.S., Rabinovich O.S. Percolation phase transition in combustion of heterogeneous mixtures. *Combustion, Explosion and Shock Waves*. 2004;40(4):408–418.
<https://doi.org/10.1023/B:CESW.0000033563.66432.1c>
 25. Carbide, nitride, and boride materials synthesis and processing. Ed. A.W. Weimer. London: Publ. Chapman & Hall, 1997. 671 p.

Сведения об авторах



Information about the Authors

Сергей Георгиевич Вадченко – к.ф.-м.н., вед. науч. сотрудник лаборатории динамики микрогетерогенных процессов, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН (ИСМАН)

ORCID: 0000-0002-2360-2114

E-mail: vadchenko@ism.ac.ru

Юлия Сергеевна Вергунова – аспирант лаборатории динамики микрогетерогенных процессов, ИСМАН

ORCID: 0000-0002-9805-2575

E-mail: yulya-ser94@yandex.ru

Александр Сергеевич Рогачев – д.ф.-м.н., проф., заведующий лабораторией динамики микрогетерогенных процессов, ИСМАН

ORCID: 0000-0003-1554-0803

E-mail: rogachev@ism.ac.ru

Иван Дмитриевич Ковалев – к.ф.-м.н., ст. науч. сотрудник лаборатории рентгеноструктурных исследований, ИСМАН

ORCID: 0000-0003-4710-837X

E-mail: i2212@yandex.ru

Нина Илларионовна Мухина – технолог лаборатории физического материаловедения, ИСМАН

ORCID: 0000-0002-5089-0908

E-mail: muxinanina2012@yandex.ru

Sergei G. Vadchenko – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Leading Researcher, Laboratory of dynamics of microheterogeneous processes, Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN)

ORCID: 0000-0002-2360-2114

E-mail: vadchenko@ism.ac.ru

Yulia S. Vergunova – Postgraduate Student, Laboratory of dynamics of microheterogeneous processes of ISMAN

ORCID: 0000-0002-9805-2575

E-mail: yulya-ser94@yandex.ru

Aleksander S. Rogachev – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Head of the Laboratory of dynamics of microheterogeneous processes of ISMAN

ORCID: 0000-0003-1554-0803

E-mail: rogachev@ism.ac.ru

Ivan D. Kovalev – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Laboratory of X-ray investigation of ISMAN

ORCID: 0000-0003-4710-837X

E-mail: i2212@yandex.ru

Nina I. Mukhina – Technologist, Laboratory of materials science of ISMAN

ORCID: 0000-0002-5089-0908

E-mail: muxinanina2012@yandex.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

С. Г. Вадченко – постановка цели и задачи исследования, подготовка текста, формулировка выводов.

Ю. С. Вергунова – подготовка и проведение эксперимента, руководство проведением эксперимента.

А. С. Рогачев – научное руководство, формирование основной концепции, корректировка текста, корректировка выводов.

И. Д. Ковалев – проведение рентгенофазового анализа.

Н. И. Мухина – подготовка образцов и СЭМ.

S. G. Vadchenko – setting the goal and objectives of the study, preparing the text, formulating conclusions.

Yu. S. Vergunova – preparation and conduct of the experiment, management of the experiment.

A. S. Rogachev – scientific guidance, the formation of the main concept, text correction, correction of conclusions.

I. D. Kovalev – X-ray phase analysis.

N. I. Mukhina – sample preparation and SEM.

Статья поступила 19.04.2022 г.
Доработана 23.05.2022 г.
Принята к публикации 25.05.2022 г.

Received 19.04.2022
Revised 23.05.2022
Accepted 25.05.2022



УДК 546.05

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-1-39-48>Научная статья
Research article

СВС литых материалов в системе Mo–Al–C

В. А. Горшков[✉], П. А. Милосердов, Д. Ю. Ковалев,
О. Д. Боярченко

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН
Россия, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8

✉ gorsh@ism.ac.ru

Аннотация. Материалы на основе соединений молибдена с алюминием и углеродом обладают большим потенциалом для использования в условиях интенсивного износа при повышенных температурах. В настоящей работе представлены экспериментальные результаты самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) соединений в системе Mo–Al–C. При совмещении двух процессов – СВС из элементов и СВС-металлургии – получены литые материалы, содержащие фазы $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$, Mo_2C , Mo_3Al и Mo_3Al_8 . В экспериментах использовали смеси с составами, рассчитанными согласно соотношению $(1 - \alpha)(3\text{MoO}_3 - 8\text{Al} - \text{C})/\alpha(3\text{Mo} - 2\text{Al} - \text{C})$, где значение α меняли в интервале от 0 до 1. Синтез проводили в лабораторном реакторе объемом 3 л при начальном давлении аргона 5 МПа. Масса исходных смесей во всех экспериментах составляла 20 г. Процесс горения инициировали спиралью из молибденовой проволоки диаметром 0,5 мм путем подачи на нее напряжения 28 В. Полученные конечные продукты исследованы методами рентгенофазового и локального микроструктурного анализов. Установлено существенное влияние соотношения исходных реагентов на параметры синтеза, фазовый состав и микроструктуру целевых продуктов. Введение в высокоэкзотермическую смесь $3\text{MoO}_3 - 8\text{Al} - \text{C}$ инертной «холодной» смеси $3\text{Mo} - 2\text{Al} - \text{C}$ приводит к увеличению содержания карбидных фаз в слитках. Показана возможность получения литых материалов на основе тройной фазы $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$, максимальное содержание которой составляет 87 мас. %, при количестве «холодной» смеси в шихте, соответствующей $\alpha = 0,4$. Присутствие в конечных продуктах вторичных фаз карбида молибдена (Mo_2C) и алюминидов молибдена (Mo_3Al_8 , Mo_3Al) обусловлено изменением состава исходной смеси вследствие выброса компонентов при горении и недостаточным временем существования расплава, формирующегося в волне горения.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, система Mo–Al–C, микроструктура, фазовый состав

Для цитирования: Горшков В.А., Милосердов П.А., Ковалев Д.Ю., Боярченко О.Д. СВС литых материалов в системе Mo–Al–C. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2023;17(1):39–48.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-1-39-48>

SHS of cast materials in the Mo–Al–C system

V. A. Gorshkov[✉], P. A. Miloserdov, D. Yu. Kovalev,
O. D. Boyarchenko

Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences
8 Akademian Osip'yan Str., Chernogolovka, Moscow region 142432, Russian Federation

✉ gorsh@ism.ac.ru

Abstract. Materials based on molybdenum-aluminium-carbon compounds have a considerable potential for use under intense wear conditions at elevated temperatures. This paper presents the experimental results of self-propagating high-temperature synthesis

of compounds within the Mo–Al–C system. By combining two processes: SHS of the elements and SHS-metallurgy, cast materials containing the $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$, Mo_2C , Mo_3Al , and Mo_3Al_8 phases were obtained. The experiments used mixtures with compositions calculated according to the ratio $(1 - \alpha)(3\text{MoO}_3 - 8\text{Al} - \text{C})/\alpha(3\text{Mo} - 2\text{Al} - \text{C})$, where α varied in the range from 0 to 1. The synthesis was carried out in a laboratory reactor of 3 L volume at an initial argon pressure of 5 MPa. The mass of the initial mixtures in all experiments was 20 g. The process of combustion was initiated by a 0.5 mm diameter molybdenum wire spiral by applying 28 V voltage to it. The resulting end products were studied by X-ray diffraction and local microstructural analysis. A significant influence of the ratio of the initial reagents on the synthesis parameters, phase composition, and microstructure of the target products was established. Introduction into the high-exothermic mixture $3\text{MoO}_3 - 8\text{Al} - \text{C}$ inert “cold” mixture $3\text{Mo} - 2\text{Al} - \text{C}$ leads to an increase in the content of carbide phases in the ingots. The possibility of obtaining cast materials based on the triple phase $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$, the maximum content of which is 87 wt. % at the content of the “cold” mixture in the charge $\alpha = 0.4$ is shown. The presence of secondary phases of molybdenum carbide (Mo_2C) and molybdenum aluminides (Mo_3Al_8 , Mo_3Al) in the final products is due to a change in the composition of the initial mixture caused by the ejection of components during combustion and insufficient existence time of the melt formed in the combustion wave.

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis, Mo–Al–C system, microstructure, phase composition

For citation: Gorshkov V.A., Miloserdov P.A., Kovalev D.Yu., Boyarchenko O.D. SHS of cast materials in the Mo–Al–C system. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(1):39–48. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-1-39-48>

Введение

В системе Mo–Al существует ряд бинарных соединений – MoAl_3 , Mo_3Al_8 , MoAl и Mo_3Al [1]. Из-за высоких температур плавления и механических свойств эти соединения являются перспективными материалами для использования в условиях высоких температур и интенсивного износа [2–4]. В системе Al–C стабильной является фаза карбида алюминия Al_4C_3 . Частицы Al_4C_3 , тонко диспергированные в алюминиевой матрице, снижают склонность материала к ползучести, особенно в сочетании с частицами карбида кремния. Карбид алюминия может применяться в качестве абразива в высокоскоростных режущих инструментах [5; 6]. В системе Mo–C молибден с углеродом образуют карбиды Mo_2C и MoC_{1-x} . Из них наиболее широко используется в практике карбид молибдена Mo_2C . Он применяется в качестве катализатора в реакциях гидрообессеривания, в сухом риформинге метана, для разложения гидразина, в регуляторах малых двигателей ракет [7–9]. Для синтеза карбида молибдена используются разные методы: карботермическое восстановление оксида молибдена (VI) графитом в инертной среде, электрохимический синтез, плавка с графитом, восстановление оксида с помощью метан-водородной смеси или других источников углерода [10–12].

Из тройных соединений молибдена с алюминием и углеродом наибольший интерес представляет соединение $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ – сверхпроводник с температурой перехода ~ 9 К. В работах [13–16] это соединение получено методами дугового и высокочастотного плавления и при высоких давлениях (до 10 ГПа). Исследованы его транспортные, магнитные и термодинамические свойства. Объемный модуль упругости оценивается в 221 ГПа. Известные методы получения $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ являются малопродуктивными и энер-

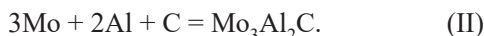
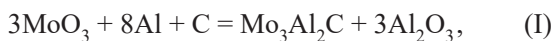
гозатратными. Для получения таких соединений перспективен одностадийный метод – самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Он практически не требует затрат электроэнергии, обладает высокой производительностью и экологической чистотой [17; 18].

Методом СВС из элементов было получено большое количество бинарных и тройных соединений [19–22]. Одним из технологических направлений самораспространяющегося высокотемпературного синтеза является СВС-металлургия, позволяющая получать «литые» материалы за счет полного плавления компонентов в волне горения. Особенность процесса заключается в использовании смесей, состоящих из оксидов металлов, металла-восстановителя (Al) и углерода. При определенном соотношении реагентов температура горения превышает температуру плавления исходных реагентов и конечных продуктов. В результате продукт во время синтеза формируется в жидком состоянии. Под действием гравитации происходит сепарация тяжелой металлоподобной и легкой оксидной фаз образовавшихся продуктов. Большой интерес представляют литые материалы, полученные методом СВС-металлургии, на основе двойных и тройных соединений (МАХ-фаз) в системах: Cr–Al–C [23–25], Nb–Al–C [26; 27] и V–Al–C [28]. В указанных работах было показано, что основным параметром синтеза, определяющим состав конечных продуктов, является время «жизни» расплава, которое зависит от температуры горения исходной смеси. Работ, посвященных получению литых материалов в системе Mo–Al–C методом СВС, на данный момент нами не обнаружено.

Целью работы являлось исследование возможности получения литых продуктов в системе Mo–Al–C при совмещении методов СВС из элементов и СВС-металлургии.

Материалы и методика исследований

В качестве исходных реагентов использовали порошки MoO_3 («Ч», чистота 99,9 %), Al (АСД–1, чистота 99,2 %, размер частиц $d < 30$ мкм), Mo (ПМ–М, 99,9 %, $d < 10$ мкм) и графит (ПГ, 99,2 %, $d < 400$ мкм). В экспериментах в качестве базовых применяли стехиометрические смеси, состав которых рассчитывали из комбинации двух химических реакций:



Массовое соотношение смесей $\alpha = \frac{M_{\text{II}}}{M_{\text{I}}}$ варьировалось в интервале от 0 до 1, где M_{I} и M_{II} – массы смесей, рассчитанные из реакций (I) и (II) соответственно.

Проведенные эксперименты показали, что горение смеси, состав которой рассчитывали по реакции (I), протекает с высокой скоростью и сильным выбросом реагентов и продуктов синтеза из реакционной формы. Смесь, состав которой рассчитывали по реакции (II), не горит и ведет себя при добавлении в первую смесь как «реакционный» инертный компонент. Соотношения исходных соединений в реакциях (I) и (II) во всех экспериментах были постоянными.

Перед смешиванием порошки сушили в течение 3 ч при температуре 60 °С. Шихту готовили перемешиванием вручную в фарфоровой ступке. Реакционную смесь насыпной плотности помещали в кварцевую форму диаметром 20 мм и высотой 50 мм (рис. 1, а). Масса исходных смесей во всех

экспериментах составляла 20 г. Синтезы проводили в реакторе (рис. 1, б) объемом 3 л в среде аргона при начальном давлении 5 МПа по методике, описанной в работе [23]. Реакцию инициировали спиралью из молибденовой проволоки диаметром 0,5 мм. Процесс горения регистрировали видеокамерой. Скорость горения вычисляли по видеозаписи процесса, измеряя время прохождения волны горения по высоте образца. Параметры синтеза определяли по следующим величинам:

$$\eta_1 = \frac{M_{\text{сл}}}{M_0} - \text{выход продукта в слиток относительно массы смеси;}$$

$$\eta_2 = \frac{M_{\text{сл}}}{M_{\text{сл}}^{\text{расч}}} - \text{полнота реакции, выход продукта в слиток относительно его расчетного значения;}$$

$$\eta_3 = \frac{M_0 - M_{\text{к}}}{M_0} - \text{потеря массы при горении за счет выброса компонентов из реакционной формы,}$$

где $M_{\text{сл}}$ – масса целевого продукта (слитка), $M_{\text{сл}}^{\text{расч}}$ – расчетная масса слитка, M_0 – масса исходной смеси, $M_{\text{к}}$ – общая масса продуктов после горения.

Для изучения конечных продуктов синтеза использовали рентгеноструктурный фазовый анализ (РФА) и микроструктурный анализ. Более подробно методики исследований полученных продуктов описаны в предыдущих работах авторов [25].

Результаты и их обсуждение

Образцы после синтеза состоят из двух легко разделяющихся механическим путем слитков. Материал в верхней части образца, по результатам РФА, пред-

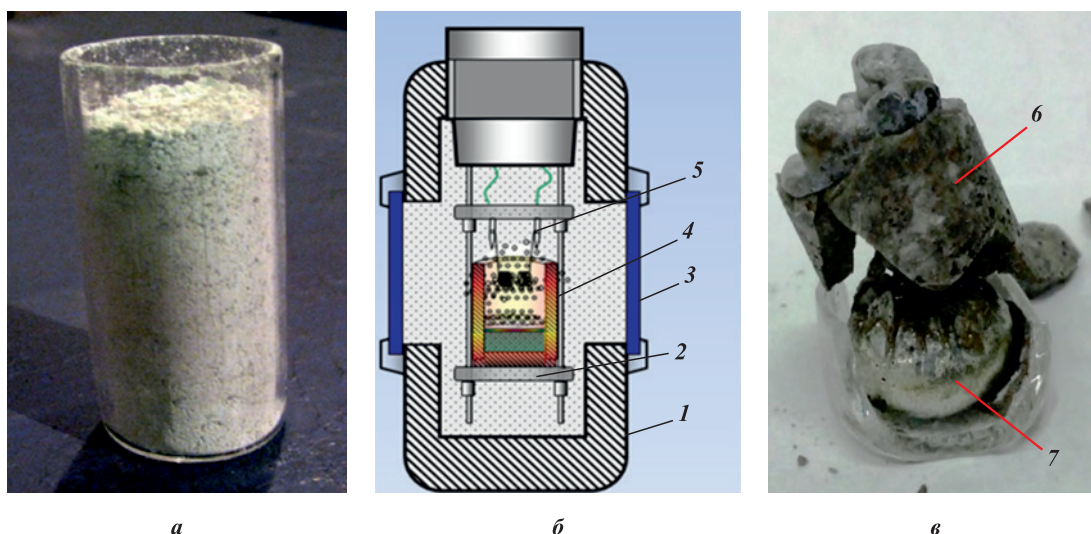


Рис. 1. Кварцевый тигель с шихтой (а), схема реактора (б) и конечные продукты (в)

1 – корпус, 2 – подложка, 3 – смотровое окно, 4 – шихта, 5 – инициирующая спираль, 6 – оксидный слой, 7 – «металлический» слиток

Fig. 1. Quartz crucible with a charge (a), reactor diagram (b), and final products (c)

1 – body, 2 – substrate, 3 – inspection window, 4 – charge, 5 – initiating coil, 6 – oxide layer, 7 – “metal” ingot

ставляет собой преимущественно фазу α -Al₂O₃. В нижней части образуется слиток (целевой продукт) с характерным металлическим блеском (рис. 1, в). Формирование слитка свидетельствует о возникновении жидкой фазы в волне горения, т.е. температура синтеза выше температуры плавления исходных компонентов и образующихся продуктов. Из-за различных удельных масс конечных продуктов под действием гравитации происходит их сепарация – тяжелая «металлическая» фаза оседает вниз тигля, а легкая оксидная фаза формируется сверху.

Значения скорости горения исходных смесей и роста давления в реакторе в зависимости от величины α приведены на рис. 2, а. С повышением α эти параметры уменьшаются. При добавлении в высокоэкзотермическую смесь, состав которой рассчитан из реакции (I), «холодной» смеси, состав которой определен из реакции (II), часть тепла, выделяемого в результате реакции (I), расходуется на ее плавление, что приводит к снижению скорости горения и прироста давления в реакторе. Зависимости полноты реакции (η_2), выхода продукта (η_1) и разброса продуктов горения (η_3) от α представлены на рис. 2, б. Параметры η_1 и η_2 растут в интервале α от 0 до 0,4, потом идет плавное снижение. Значения η_3 монотонно уменьшаются на всем интервале изменения α .

Максимальный выход продукта ($\eta_1 = 67\%$, $\eta_2 = 93\%$) наблюдается при $\alpha = 0,4$ (рис. 2, б). На выход влияют два конкурирующих фактора: разброс реагентов и температура горения. Увеличение количества «холодной» смеси, с одной стороны, уменьшает выброс реагентов из формы и, соответственно, повышает η_1 , а с другой стороны – снижает температуру горения, что приводит к уменьшению η_2 за счет сокращения времени нахождения продукта в жидком состоянии, когда происходит пространственная сепарация оксидной и «металлической» фаз. Рентгенофазовый анализ продуктов (рис. 3–5), полученных при горении смесей с различным α , показал, что в результате синтеза образуется многофазный материал, в состав которого входят Mo₃Al₂C, Mo₂C, Mo₃Al и Mo₃Al₈. Количественное соотношение фаз зависит от состава исходной шихты (см. таблицу).

Горение смесей составов 1 и 2 протекает в нестационарном режиме с нелинейным фронтом и значительным выбросом материала из тигля. Рентгенофазовый анализ полученных продуктов (см. рис. 3) показал, что в результате синтеза формируются материалы с высоким содержанием алюминидов молибдена (Mo₃Al и Mo₃Al₈) – более 65 %, в то время как суммарное содержание карбидных фаз (Mo₃Al₂C и Mo₂C) не превышает 35 %. Низкое содержание

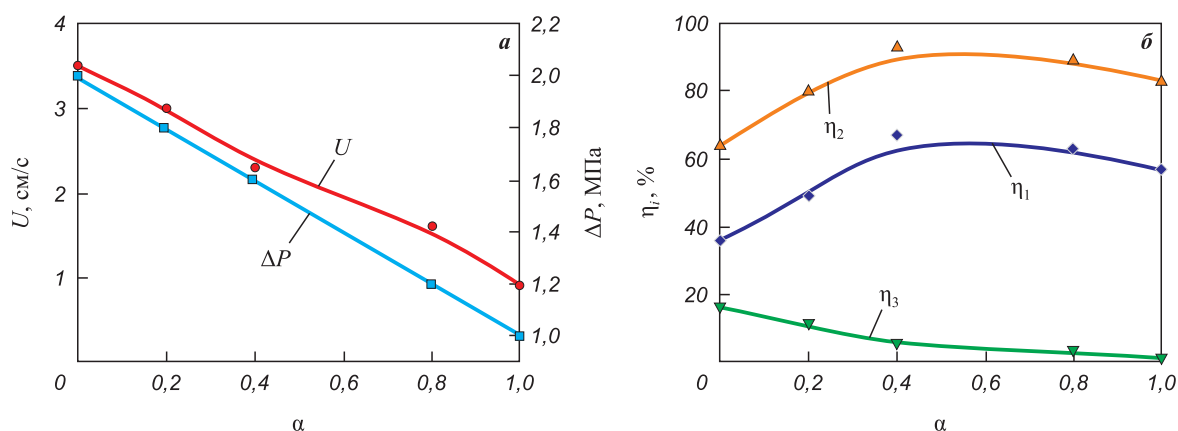


Рис. 2. Влияние показателя α на скорость горения и прирост давления в реакторе (а), а также на параметры синтеза (б)

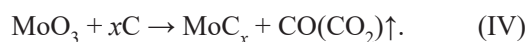
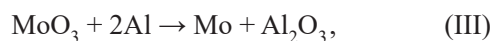
Fig. 2. Influence of α on the combustion rate and pressure increase in the reactor (a) and on the synthesis parameters (b)

Фазовый состав конечных продуктов (мас. %)

Phase composition of final products (wt. %)

№ состава	Доля смеси II, мас.%	α	Mo ₃ Al ₂ C (P4 ₃₂)	Mo ₃ Al (Pm3n)	Mo ₃ Al ₈ (C2/m)	Mo ₂ C (Pbnc)
1	0	0	24,3	57,3	9,3	9,1
2	16,7	0,2	32,0	39,5	6,1	22,0
3	28,6	0,4	87,0	5,1	2,3	5,4
4	44,4	0,8	69,0	0,9	13,6	16,9
5	50,0	1,0	77,7	1,9	3,1	19,0

последних связано, по-видимому, с недостатком углерода из-за его выброса из тигля в виде частиц или газообразных оксидов. В волне горения смесь исходных реагентов претерпевает ряд физических и химических превращений. В зоне прогрева происходит плавление алюминия и оксида молибдена, образующих жидкофазную среду, в которой распределены частицы углерода. В зоне химического превращения происходит взаимодействие алюминия и углерода с оксидом молибдена:



В результате часть углерода в виде газа улетучивается из реакционной зоны и создается его недостаток в системе. Чем выше температура горения смеси, тем больше вероятность участия углерода в окислительно-восстановительной реакции (IV). Полученный в результате горения смеси *1* материал содержит фазы интерметаллидов Mo_3Al – Mo_3Al_8 , образующих эвтектид, а также $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ и Mo_2C (см. рис. 3).

Введение в шихту «холодной» смеси приводит к увеличению содержания карбидных фаз в продукте при одновременном снижении доли алюминидов молибдена (см. таблицу). Максимальное содержание (87 %) тройного соединения $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ в материале получено при $\alpha = 0,4$ (см. рис. 4).

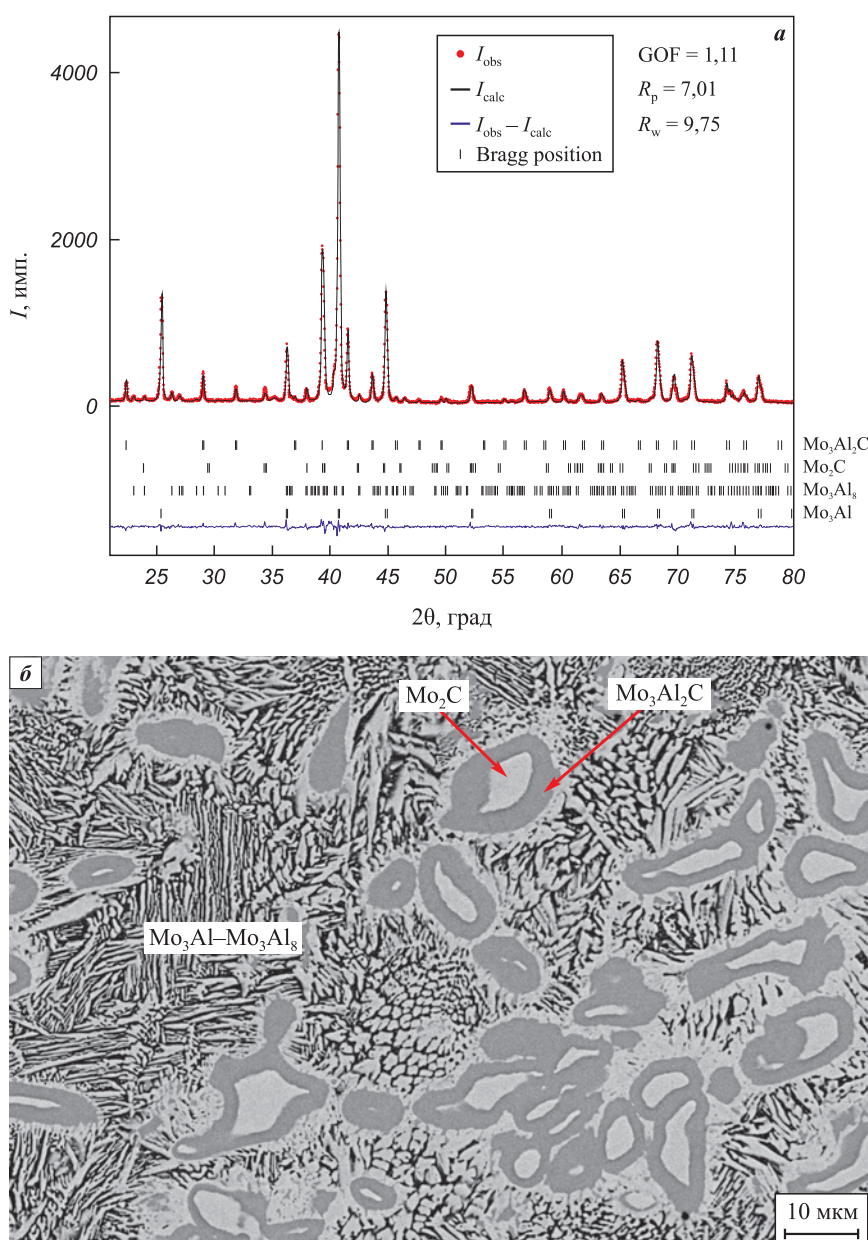


Рис. 3. Дифрактограмма (а) и микроструктура (б) продукта горения смеси *1*

Fig. 3. Diffraction pattern (a) and microstructure (b) of the combustion product of mixture *1*

Фазовый состав продуктов горения смеси 3 является практически равновесным и находится в трехфазной области $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ – Mo_2C – Mo_3Al . Увеличение доли «холодной» смеси в шихте в интервале изменения $\alpha = 0,8 \div 1,0$ приводит к повышению содержания Mo_2C в продукте при одновременном снижении содержания $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ и алюминидов молибдена (см. таблицу и рис. 5).

Результаты проведенных исследований показывают, что при добавлении в шихту «холодной» смеси скорость горения, прирост давления и потеря массы (η_3) уменьшаются во всем диапазоне изменения α (от 0 до 1,0). При этом в интервале $\alpha = 0 \div 0,4$ наблюдается увеличение выхода целевого продукта в слиток, а при $\alpha > 0,4$ – уменьшение. На выход целевого про-

дукта в слиток влияют два конкурирующих фактора: содержание в шихте смеси (II), состоящей из целевых элементов (Mo, Al, C), переходящих в составе соединений в слиток, и температура горения. С ростом количества «холодной» смеси, с одной стороны, увеличивается доля элементов целевой фазы в шихте и, соответственно, повышаются η_1 и η_2 , а с другой стороны – уменьшается температура горения, что приводит к понижению η_1 и η_2 за счет уменьшения времени нахождения продукта в жидком состоянии, когда происходит пространственная сепарация оксидной и «металлической» фаз. При $\alpha = 0 \div 0,4$ преобладает влияние первого фактора, а при $\alpha > 0,4$ – второго.

Однофазный продукт, содержащий только $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ в соответствии с реакциями (I) и (II), полу-

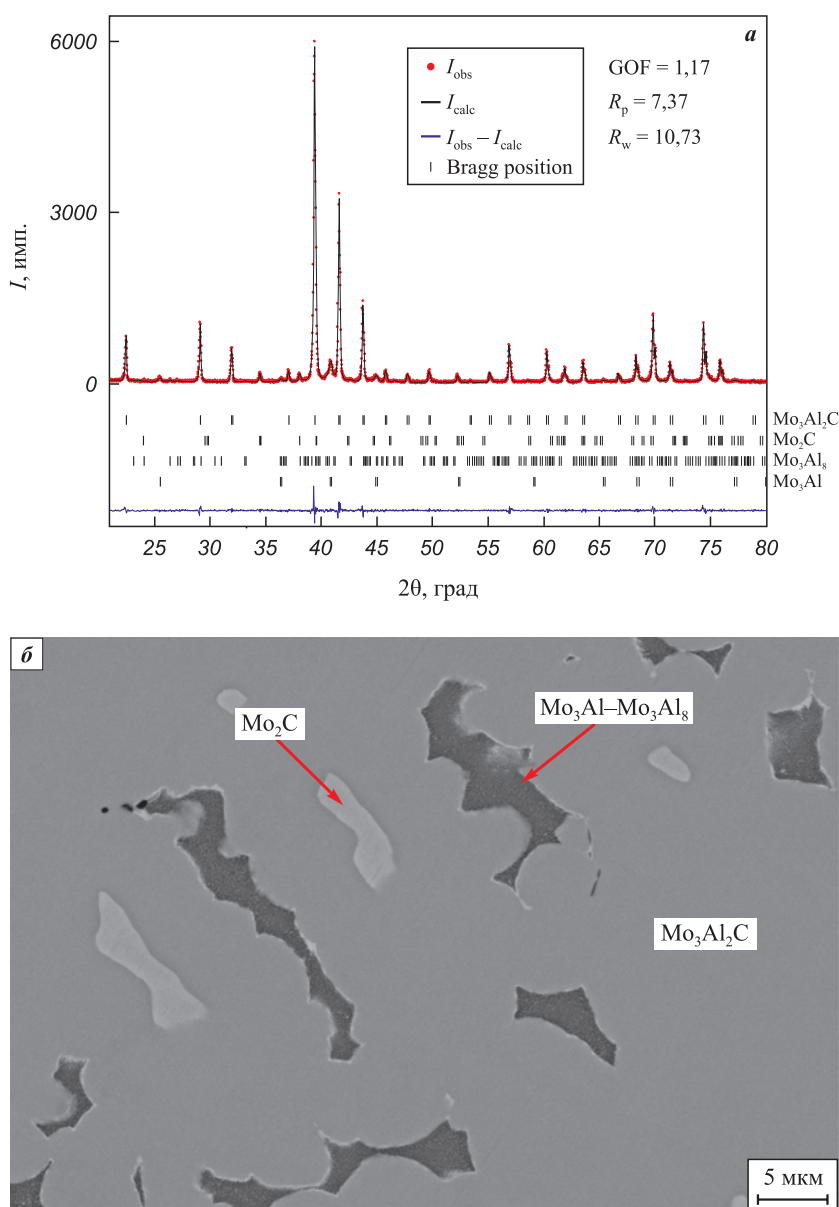


Рис. 4. Дифрактограмма (а) и микроструктура (б) продукта горения смеси 3

Fig. 4. Diffraction pattern (a) and microstructure (b) of the combustion product of a mixture 3

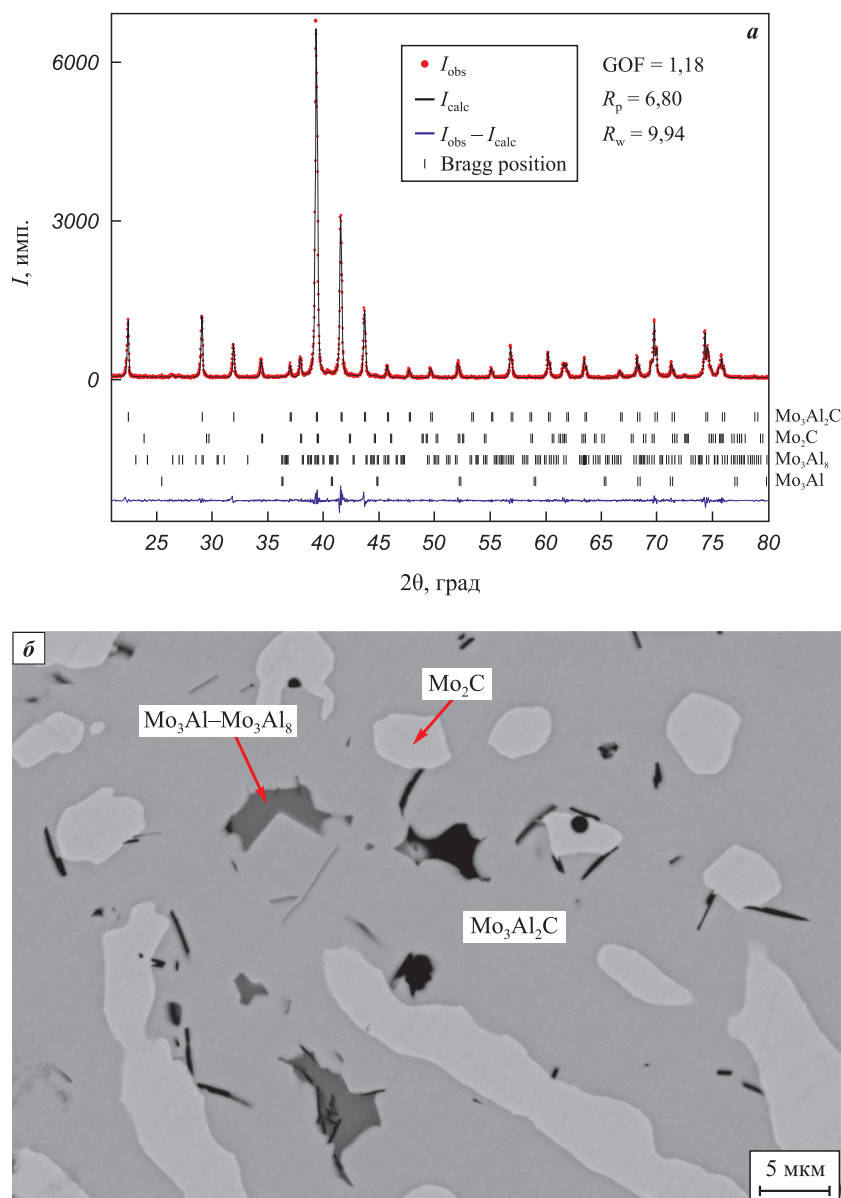


Рис. 5. Дифрактограмма (а) и микроструктура (б) продукта горения смеси 5

Fig. 5. Diffraction pattern (a) and microstructure (b) of the combustion product of mixture 5

чить не удалось, что обусловлено несколькими причинами. Очевидно, что приведенная схема реакций, на основе которых рассчитывался равновесный состав целевой тройной фазы $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$, не отражает всех реально протекающих в многофазной системе взаимодействий при СВС. Рентгеноструктурный фазовый анализ синтезированного материала показал, что его фазовый состав отличается от расчетного. Это свидетельствует о том, что процессы, происходящие в жидкой фазе, формирующейся в волне горения, и при ее быстрой кристаллизации, приводят к формированию неравновесного состава продукта. Кроме того, процесс горения сопровождается выбросом компонентов в результате протекания реакции (IV). Вполне вероятно, что полученный материал обед-

няется при этом как углеродом, так и алюминием. Косвенным доказательством этого служит фазовый состав смеси 5, находящийся практически в двухфазной области $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}-\text{Mo}_2\text{C}$.

Анализируя данные микроструктурного анализа, можно предположить следующий механизм фазообразования конечного продукта. Фазовый состав слитка формируется в результате ряда фазовых превращений. Сначала происходит кристаллизация тугоплавких карбидных зерен Mo_2C при температуре около 2500°C . В результате формируется расплав $\text{Mo}-\text{Al}$, окружающий зерна Mo_2C . Затем при охлаждении в интервале температур $2500-1720^\circ\text{C}$ осуществляется взаимодействие Al из расплава и Mo_2C , что приводит к образованию на их поверхности кар-

бидного зерна фазы $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ в виде кольцевой структуры (см. рис. 3). Рост слоя обусловлен диффузией Al из расплава Mo–Al через слой $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ в зерно Mo_2C . При температуре ниже 1720°C происходит кристаллизация межзеренного расплава с образованием Mo_3Al и MoAl. Затем при температуре 1467°C фаза MoAl претерпевает эвтектоидное превращение $\text{MoAl} \rightarrow \text{Mo}_3\text{Al}_8 + \text{Mo}_3\text{Al}$ [1]. Таким образом, образование многофазного литого материала объясняется многостадийностью его формирования и быстрым охлаждением расплава.

Заключение

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза при совмещении двух вариантов процесса – СВС из элементарных порошков и СВС-металлургии – получены литые материалы, содержащие фазы $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$, Mo_2C , Mo_3Al и Mo_3Al_8 . Установлено существенное влияние соотношения реагентов исходных смесей на параметры процесса горения, микроструктуру и фазовый состав продуктов. Введение в высокоэкзотермическую смесь $3\text{MoO}_3\text{--}8\text{Al--C}$ инертной «холодной» смеси $3\text{Mo--}2\text{Al--C}$ приводит к увеличению содержания карбидных фаз в слитках. Максимальное содержание (~ 87 мас. %) тройной фазы $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ получено при $\alpha = 0,4$. Наличие в конечных продуктах карбида Mo_2C и алюминидов молибдена Mo_3Al_8 , Mo_3Al обусловлено изменением стехиометрического состава исходной шихты вследствие выброса компонентов при горении и недостаточным временем «жизни» расплава, что приводит к формированию неравновесного состава продукта.

Список литературы / References

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. Т. 1. Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.
2. Saunders N., Thermotech Ltd. The Al–Mo system (aluminum–molybdenum). *Journal of Phase Equilibria*. 1997;18(4):370–378.
<https://doi.org/10.1007/s11669-997-0063-1>
3. Cupid D.M., Fabrichnaya O., Ebrahimi F., Seifert H.J. Thermodynamic assessment of the Al–Mo system and of the Ti–Al–Mo system from 0 to 20 at.% Ti. *Intermetallics*. 2010;18(6):1185–1196.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.03.010>
4. Kriegel M.J., Walnsch A., Fabrichnaya O., Pavlyuchkov D., Klemm V., Freudenberger J., Rafaja D., Leineweber A. High-temperature phase equilibria with the bcc-type β (AlMo) phase in the binary Al–Mo system. *Intermetallics*. 2017;83:29–37.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2016.12.004>
5. Zhu S.J., Peng L.M., Zhou Q., Ma Z.Y., Kuchařová K., Čadek J. Creep behaviour of aluminum strengthened by fine aluminum carbide particles and reinforced by silicon carbide particulates DS Al–SiC/ Al_4C_3 composites. *Materials Science and Engineering: A*. 1999;268(1–2):236–245.
[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(98\)01119-8](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(98)01119-8)
6. Gmelins Handbuch Der Anorganischen Chemie. 8th ed. Ed. by the German Chemical Society. System-Number 35: Aluminium. Teil A-Lieferung 1. Pp. iv + 284. Berlin: Verlag Chemie, 1934.
<https://doi.org/10.1002/jctb.5000541621>
7. Wang X.-H., Hao H.-L., Zhang M.-H., Li W., Tao K.-Y. Synthesis and characterization of molybdenum carbides using propane as carbon source. *Journal of Solid State Chemistry*. 2006;179(2):538–543.
<https://doi.org/doi:10.1016/j.jssc.2005.11.009>
8. Manoli J.-M., Da Costa P., Brun M., Vrinat M., Maugé F., Potvin C. Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over promoted (Ni,P) alumina-supported molybdenum carbide catalysts: activity and characterization of active sites. *Journal of Catalysis*. 2004;221(2):365–377.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2003.08.011>
9. Zeng L., Zhang L., Li W., Zhao S., Lei J., Zhou Z. Molybdenum carbide as anodic catalyst for microbial fuel cell based on *Klebsiella pneumoniae*. *Biosensors and Bioelectronics*. 2010;25(12):2696–2700.
<https://doi.org/10.1016/j.bios.2010.05.002>
10. Cho S.J., Lee J., Lee Y.S., Kim D.P. Characterization of iridium catalyst for decomposition of hydrazine hydrate for hydrogen generation. *Catalysis Letters*. 2006;109(3):181–186.
<https://doi.org/10.1007/s10562-006-0081-3>
11. Anselmi-Tamburini U., Maglia F., Spinolo G., Munir Z.A. Combustion synthesis: An effective tool for the synthesis of advanced materials. *Chimica & Industria*. 2000;82(10):1–10.
12. Nguyen T.H., Nguyen T.V., Lee Y.J., Safinski T., Adesina A.A. Structural evolution of alumina supported Mo–W carbide nanoparticles synthesized by precipitation from homogeneous solution. *Materials Research Bulletin*. 2005;40(1):149–157.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2004.09.007>
13. Zhu Q., Chen Q., Yang X., Ke D. A new method for the synthesis of molybdenum carbide. *Materials Letters*. 2007;61(29):5173–5174.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.04.056>
14. Karki A.B., Xiong Y.M., Vekhter I., Browne D., Adams P.W., Young D.P., Thomas K.R., Chan J.Y., Kim H., Prozorov R. Structure and physical properties of the noncentrosymmetric superconductor $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$. *Physical Review B*. 2010;82(6):064512.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.064512>
15. Bonalde I., Kim H., Prozorov R., Rojas C., Rogl P., Bauer E. Evidence for conventional superconducting behavior in noncentrosymmetric $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$. *Physical Review B*. 2011;84(13):134506.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.134506>
16. Sekine C., Sai U., Hayashi J., Kawamura Y., Bauer E. High-pressure synthesis and bulk modulus of non-cent-

- rosymmetric superconductor $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$. *Journal of Physics: Conference Series*. 2017;950(4):042028.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/950/4/042028>
17. Merzhanov A.G. SHS on the pathway to industrialization. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2001;10(2):237–256.
 18. Merzhanov A.G. The chemistry of self-propagating high-temperature synthesis. *Journal of Materials Chemistry*. 2004;14(12):1779–1786.
<https://doi.org/10.1039/B401358C>
 19. Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Shtansky D.V. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings. *International Materials Reviews*. 2017;62(4):203–239.
<https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1243291>
 20. Łopacinski M., Puszynski J., Lis J. Synthesis of ternary titanium aluminum carbides using self-propagating high-temperature synthesis technique. *Journal of the American Ceramic Society*. 2004;84(12):3051–3053.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb01138.x>
 21. Zhu C.-C., Zhu J., Wu H., Lin H. Synthesis of Ti_3AlC_2 by SHS and thermodynamic calculation based on first principles. *Rare Metals*. 2015;34(2):107–110.
<https://doi.org/10.1007/s12598-013-0174-2>
 22. Konovalikhin S.V., Kovalev D.Yu., Sytshev A.E., Vadchenko S.G., Shchukin A.S. Formation of nanolaminate structures in the Ti–Si–C system: A crystallochemical study. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2014;23(4):217–221.
<https://doi.org/10.3103/S1061386214040049>
 23. Горшков В.А., Милосердов П.А., Лугинина М.А., Сачкова Н.В., Беликова А.Ф. Высокотемпературный синтез литого материала с максимальным содержанием МАХ-фазы Cr_2AlC . *Неорганические материалы*. 2017;53(3):260–266.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X1703006X>
 Gorshkov V.A., Miloserdov P.A., Luginina M.A., Sachkova N.V., Belikova A.F. High-temperature synthesis of a cast material with a maximum content of the MAX phase Cr_2AlC . *Inorganic Materials*. 2017;53(3):271–277.
<https://doi.org/10.1134/S0020168517030062>
 24. Горшков В.А., Милосердов П.А., Сачкова Н.В., Лугинина М.А., Юхвид В.И. СВС-металлургия литых материалов на основе МАХ-фазы Cr_2AlC . *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2017;(2):47–54.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-47-54>
 Gorshkov V.A., Miloserdov P.A., Sachkova N.V., Luginina M.A., Yuxhvid V.I. SHS metallurgy of Cr_2AlC MAX phase-based cast materials. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2018;59(5):570–575.
<https://doi.org/0.3103/S106782121805005X>
 25. Горшков В.А., Милосердов П.А., Хоменко Н.Ю., Сачкова Н.В. Получение литых материалов на основе МАХ-фазы Cr_2AlC методом СВС-металлургии с использованием химически сопряженных реакций. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2019;(4):14–20.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2019-4-14-20>
 Gorshkov V.A., Miloserdov P.A., Khomenko N.Yu., Sachkova N.V. Production of cast materials based on the Cr_2AlC MAX phase by SHS metallurgy using coupled chemical reactions. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2020;61(3):362–367.
<https://doi.org/10.3103/S1067821220030086>
 26. Miloserdov P.A., Gorshkov V.A., Kovalev I.D., Kovalev D.Yu. High-temperature synthesis of cast materials based on Nb_2AlC MAX phase. *Ceramics International*. 2019;45(2, Part A):2689–2691.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.198>
 27. Ковалев И.Д., Милосердов П.А., Горшков В.А., Ковалев Д.Ю. Синтез МАХ-фазы Nb_2AlC методом СВС-металлургии. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2019;(2):42–48.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2019-2-42-48>
 Kovalev I.D., Miloserdov P.A., Gorshkov V.A., Kovalev D.Yu. Synthesis of Nb_2AlC MAX phase by SHS metallurgy. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2020;61(1):126–131.
<https://doi.org/10.3103/S1067821220010083>
 28. Горшков В.А., Карпов А.В., Ковалев Д.Ю., Сычев А.Е. Синтез, структура и свойства материала на основе МАХ-фазы V_2AlC . *Физика металлов и металловедение*. 2020;121(8):842–848.
<https://doi.org/10.31857/S0015323020080033>
 Gorshkov V.A., Karpov A.V., Kovalev D.Yu., Sychev A.E. Synthesis, structure and properties of material based on V_2AlC MAX phase. *Physics of Metals and Metallography*. 2020;121(8):765–771.
<https://doi.org/10.1134/s0031918x20080037>

Сведения об авторах



Information about the Authors

Владимир Алексеевич Горшков – д.т.н., вед. науч. сотрудник лаборатории «Жидкофазные СВС-процессы и литые материалы», Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН (ИСМАН)

 **ORCID:** 0000-0001-8845-4717

 **E-mail:** gorsh@ism.ac.ru

Павел Александрович Милосердов – к.т.н., ст. науч. сотрудник лаборатории «Жидкофазные СВС-процессы и литые материалы», ИСМАН

 **ORCID:** 0000-0002-2587-0067

 **E-mail:** yu_group@ism.ac.ru

Vladimir A. Gorshkov – Dr. Sci. (Eng.), Leading Researcher of the Laboratory of SHS melts and cast materials of Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN)

 **ORCID:** 0000-0001-8845-4717

 **E-mail:** gorsh@ism.ac.ru

Pavel A. Miloserdov – Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Laboratory of SHS melts and cast materials of ISMAN

 **ORCID:** 0000-0002-2587-0067

 **E-mail:** yu_group@ism.ac.ru

Дмитрий Юрьевич Ковалев – д.ф.-м.н., заведующий лабораторией рентгеноструктурных исследований, ИСМАН

 **ORCID:** 0000-0002-8285-5656

 **E-mail:** kovalev@ism.ac.ru

Ольга Дмитриевна Боярченко – к.ф.-м.н., науч. сотрудник лаборатории физического материаловедения, ИСМАН

 **ORCID:** 0000-0002-7543-7608

 **E-mail:** olgaboyarchenko@gmail.com

Dmitrii Yu. Kovalev – D.Yu. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Head of the Laboratory of X-ray investigation of ISMAN

 **ORCID:** 0000-0002-8285-5656

 **E-mail:** kovalev@ism.ac.ru

Ol'ga D. Boyarchenko – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Researcher of the Laboratory of materials science of ISMAN

 **ORCID:** 0000-0002-7543-7608

 **E-mail:** olgaboyarchenko@gmail.com

Вклад авторов



Contribution of the Authors

В. А. Горшков – формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, проведение экспериментов, подготовка текста, формулировка выводов.

П. А. Милосердов – проведение расчетов, проведение экспериментов, обработка результатов исследований, подготовка текста статьи.

Д. Ю. Ковалев – проведение рентгенофазового анализа, обработка результатов исследований.

О.Д. Боярченко – проведение микроструктурного анализа, обработка результатов исследований.

V. A. Gorshkov – formation of the main concept, setting the goal and objectives of the study, conducting experiments, preparing the text, formulating conclusions.

P. A. Miloserdov – conducting the calculations, conducting experiments, processing research results, preparing the text of the article.

D. Yu. Kovalev – X-ray phase analysis, processing of research results.

O. D. Boyarchenko – microstructural analysis, processing of research results.

Статья поступила 03.08.2022 г.
Доработана 03.10.2022 г.
Принята к публикации 05.10.2022 г.

Received 03.08.2022
Revised 03.10.2022
Accepted 05.10.2022



УДК 621.762

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-1-49-62>

Научная статья

Research article



Микроструктура и фазовый состав твердых сплавов, изготовленных из нанокристаллической порошковой смеси WC–6мас.%Co с добавками C, Al и ZrC

С. В. Брякунов^{1,2}, А. С. Курлов¹ ¹ Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН
Россия, 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91² Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина
Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19 kurlov@ihim.uran.ru

Аннотация. Большая удельная поверхность нанопорошка WC обуславливает его высокую химическую активность и делает его очень чувствительным к различным примесям, среди которых кислород является наиболее вредной и неизбежной. При нагреве кислород взаимодействует с углеродом WC, удаляясь в виде CO/CO₂, что в конечном итоге приводит к образованию в твердом сплаве охрупчивающих η-фаз, аномальному росту зерен WC и формированию пористой микроструктуры. Для предотвращения сильного обезуглероживания WC при вакуумном спекании твердого сплава из нанокристаллической порошковой смеси WC–6мас.%Co в данной работе сравнивались три способа: добавление избыточного углерода для компенсации потерь в результате обезуглероживания; введение в порошковую смесь алюминия для связывания примесного кислорода в Al₂O₃ до взаимодействия его с углеродом WC; использование добавки ZrC для компенсации потери углерода и связывания примесного кислорода в ZrO₂. Нанокристаллические порошковые смеси на основе WC–6мас.%Co с добавками C, Al, ZrC и без них готовились из микрокристаллических порошков WC, Co, Al, ZrC и сажи с помощью высокоэнергетического размола, затем компактировались в цилиндрической пресс-форме путем одноосного прессования при давлении ~460 МПа и спекались в графитовых тиглях в течение 15 мин при температуре 1380 °C в вакууме ~10⁻² Па. Скорость нагрева до температуры спекания составляла 10 °C/мин. Аттестация исходных порошков, приготовленных из них порошковых смесей, а также спеченных твердых сплавов осуществлялась с помощью рентгеновской дифракции, химического анализа, сканирующей электронной микроскопии, адсорбционного метода БЭТ, гелиевой пикнометрии и метода Вика. Исследования показали, что средний размер частиц во всех приготовленных порошковых смесях не превышает 100 нм, а содержание примесного кислорода в них варьируется от 3,3 до 4,3 мас. % в зависимости от добавок. Установлено, что лишь часть содержащегося в порошковых смесях кислорода находится в хемосорбированном состоянии и принимает участие в обезуглероживании WC при вакуумном спекании. Добавка Al при размоле порошковой смеси полностью окисляется и превращается в нанокристаллический оксид Al₂O₃, что только усугубляет потерю углерода при спекании и приводит к формированию многофазной и относительно пористой микроструктуры твердого сплава. Наоборот, с помощью добавок углерода и ZrC удается предотвратить обезуглероживание WC при спекании твердого сплава и сформировать в нем наименее пористую микроструктуру. Показано, что наличие оксидных включений ZrO₂ не препятствует интенсивному росту зерен WC при спекании, а скорее, наоборот, способствует этому. Дефицит углерода немного сдерживает интенсивный рост зерен WC при спекании твердого сплава, приводя к образованию η-фаз и повышению плотности и микротвердости, но присутствие оксидных включений Al₂O₃ и ZrO₂ в микроструктуре снижает величины этих свойств.

Ключевые слова: карбид вольфрама, алюминий, карбид циркония, высокоэнергетический размол, нанокристаллический порошок, вакуумное спекание, обезуглероживание, твердый сплав, микроструктура, микротвердость

Благодарности: исследование выполнено в рамках государственного задания ИХТТ Уральского отделения РАН № АААА-А19-119031890029-7.

Авторы благодарны О.В. Макаровой за помощь в измерении плотности, а также Л.Ю. Булдаковой и Д.А. Данилову за помощь в определении содержания углерода и кислорода в порошках.

Для цитирования: Брякунов С.В., Курлов А.С. Микроструктура и фазовый состав твердых сплавов, изготовленных из нанокристаллической порошковой смеси WC–6мас.%Co с добавками C, Al и ZrC. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2023;17(1):49–62. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-1-49-62>

Microstructure and phase composition of hard alloys produced from nanocrystalline powder mixture WC–6wt.%Co with C, Al and ZrC additives

S. V. Briakunov^{1, 2}, A. S. Kurlov¹

¹ Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences
91 Pervomaiskaya Str., Ekaterinburg 620990, Russian Federation

² Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin
19 Mira Str., Ekaterinburg 620002, Russian Federation

kurlov@ihim.uran.ru

Abstract. A large specific surface area of WC nanopowder determines its high chemical activity and makes it very sensitive to various impurities, among which oxygen is most harmful and unavoidable. During heating, oxygen interacts with carbon of WC being removed in the form of CO/CO₂, which finally leads to the appearance of embrittling η-phases in the hard alloy, abnormal growth of WC grains, and formation of a porous microstructure. To prevent heavy decarburization of WC during vacuum sintering of hard alloy from a nanocrystalline powder mixture WC–6wt.%Co, in this work we compared three methods: addition of extra carbon to compensate for carbon loss as a result of decarburization; addition of Al to bind impurity oxygen into Al₂O₃ before it interacts with carbon of WC; and addition of ZrC to compensate for carbon loss and bind impurity oxygen into ZrO₂. Nanocrystalline powder mixtures based on WC–6 wt.%Co with and without additions of C, Al, and ZrC were prepared from microcrystalline powders of WC, Co, Al, ZrC, and carbon black by high-energy milling, then they were compacted in a cylindrical mold by uniaxial pressing at a pressure of ~460 MPa and sintered in graphite crucibles for 15 min at 1380 °C in vacuum of ~10⁻² Pa. The heating rate to the temperature of sintering was 10 °C/min. The initial powders, powder mixtures prepared therefrom, and sintered hard alloys were certified using X-ray diffraction, chemical analysis, scanning electron microscopy, BET adsorption method, helium pycnometry, and Vickers method. The studies performed showed that the average particle size in all the prepared powder mixtures does not exceed 100 nm, and the content of impurity oxygen in them varies from 3.3 to 4.3 wt.% depending on the additives. It was established that only a part of oxygen contained in the powder mixtures is in the chemisorbed state and takes part in the decarburization of WC during vacuum sintering. The Al additive is completely oxidized during milling of the powder mixture and transforms into nanocrystalline Al₂O₃, which only aggravates carbon loss during sintering and results in the formation of a multiphase and relatively porous microstructure of the hard alloy. On the contrary, using carbon and ZrC additives we managed to prevent the decarburization of WC during sintering of the hard alloy and to form a less porous microstructure in it. It was shown that the presence of ZrO₂ inclusions does not impede intensive growth of WC grains during sintering, but rather promotes it. Carbon deficit slightly suppresses intensive WC grain growth during sintering of hard alloy leading to the formation of η-phases and to an increase in the density and microhardness, but the presence of oxide inclusions Al₂O₃ and ZrO₂ in the microstructure reduces the values of these properties.

Keywords: tungsten carbide, aluminum, zirconium carbide, high-energy milling, nanocrystalline powder, vacuum sintering, decarburization, hard alloy, microstructure, microhardness

Acknowledgements: the study was carried out within the framework of the state assignment of the Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences No. AAAA-A19-119031890029-7. The authors kindly acknowledge the assistance of O.V. Makarova in the density measurements and of L.Yu. Buldakova and D.A. Danilov in the determination of carbon and oxygen content in powders.

For citation: Briakunov S.V., Kurlov A.S. Microstructure and phase composition of hard alloys produced from nanocrystalline powder mixture WC–6 wt.% Co with C, Al, and ZrC additives. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(1): 49–62. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-1-49-62>

Введение

Твердые сплавы, благодаря выдающемуся сочетанию в них высокой твердости и ударной вязкости, по сравнению с другими режущими материалами (такими, как алмазные или быстрорежущие стали), имеют широкий спектр применения во многих отраслях промышленности – например, в качестве режущих инструментов (токарных, фрезерных, сверлильных) для металлообработки, в составе компонентов буровых долот для бурения скважин, горнопроходческих работ и снятия дорожных покрытий, в качестве износостойких частей в волоочильных и штамповочных инструментах и т.д. [1–3]. Сплавы системы WC–Co среди имеющегося многообразия твердых сплавов являются одними из наиболее распространенных и востребованных. Сочетание высоких твердости и прочности WC, сохраняющихся даже при относительно высоких температурах, с пластичностью и большой ударной вязкостью Co обеспечивает сплавам WC–Co высокие твердость, прочность и износостойкость [4; 5]. Исследования, посвященные повышению физико-механических и эксплуатационных характеристик этих сплавов, продолжают по сей день. Основные усилия в течение последних трех десятилетий направлены на разработку различных способов получения нанокристаллических порошков WC и смесей на их основе [6–10], а также методов их консолидации [11–20] для производства твердых сплавов с субмикро- и нанокристаллической структурой, благодаря которой можно значительно улучшить их механические свойства [21–23].

Однако вместе с переходом на использование нанокристаллических карбидных порошков вместо микрокристаллических усугубляется проблема, связанная с их загрязнением. Чрезвычайно большая удельная поверхность нанопорошков обуславливает их высокую химическую активность и делает их очень чувствительными к различным примесям. На поверхности наночастиц карбидов может содержаться адсорбированная вода, а также другие загрязнения, среди которых кислород наиболее вреден и неизбежен, а его доля обычно значительно превосходит суммарное содержание всех остальных примесей и определяет общую чистоту карбидного нанопорошка [24]. В работах [25; 26] показано, что нагрев в вакууме нанокристаллических порошков WC, независимо от способа их получения, сопровождается обезуглероживанием WC и приводит к изменению их фазового состава. Добавка углерода в нанопорошок WC позволяет сохранить его однофазность, но провоцирует сильный рост карбидных частиц, превращая его в микрокристаллический. В случае твердых сплавов WC–Co, изготавливаемых из нанопорошков, обезуглероживание при спекании, вызванное

адсорбированным на поверхности наночастиц кислородом, в конечном итоге приводит к образованию в сплаве охрупчивающих η -фаз и аномальному росту карбидных зерен [27–29].

Исследование микро- и нанокристаллических порошков TaC показало, что содержание в них адсорбированного кислорода линейно возрастает вместе с удельной поверхностью порошка, причем большая часть кислорода в порошках находится преимущественно в хемосорбированном состоянии, образуя на поверхности частиц несколько монослоев оксидной фазы Ta_2O_3 [30]. Оценка возможной потери углерода карбида из-за десорбции хемосорбированного кислорода в виде CO показала, что высокотемпературное спекание нанокристаллических порошков TaC, в отличие от микрокристаллического, может сопровождаться их значительным обезуглероживанием, которое в конечном счете приведет не только к изменению состава (y) карбида TaC_y , но и фазового состава всего порошка, что позже было подтверждено экспериментально [31]. Кроме того, при спекании плотных прессовок из карбидных нанопорошков десорбция хемосорбированного кислорода в виде CO и CO_2 приводит к формированию пористой структуры [32]. Чтобы этого избежать, необходимо при спекании связать примесный кислород в прочные, твердые и тугоплавкие оксиды, которые займут место возможных пор до того, как кислород начнет взаимодействовать с углеродом карбида. Кандидатами на эту роль могут быть Al или Zr, которые имеют большее сродство к кислороду по сравнению с W и образуют оксиды Al_2O_3 и ZrO_2 , хорошо известные как основа современных керамических материалов, обладающих высокой механической прочностью, твердостью, износостойкостью, огнеупорностью, химической и коррозионной стойкостью [33; 34].

Модификация твердых сплавов WC–Co наночастицами Al_2O_3 или ZrO_2 , с целью повышения их физико-механических и эксплуатационных характеристик, практикуется достаточно давно, о чем свидетельствуют многочисленные публикации на эту тему [35–38]. Однако, как правило, в нанокристаллические порошковые смеси на основе WC добавляют оксидные наночастицы, а не чистые металлы для их образования в процессе спекания. Хотя встречаются работы, посвященные влиянию добавок Al в порошковых смесях WC–Co, но, как правило, микрокристаллических с низким содержанием примесного кислорода, поэтому образование Al_2O_3 после спекания в них не наблюдается, а отмечается только наличие интерметаллидных фаз Al–Co [39].

Цель данной работы – выяснить, возможно ли с помощью добавок Al, ZrC и углерода предотвратить сильное обезуглероживание WC в компактированной нанокристаллической порошковой смеси WC–Co

при обычном вакуумном спекании и как эти добавки повлияют на микроструктуру и микротвердость твердого сплава.

Методика исследований

Для компенсации потери углерода и предотвращения сильного обезуглероживания WC при вакуумном спекании твердого сплава сравнивались результаты использования трех добавок: углерода – для компенсации потерь в результате обезуглероживания; алюминия – для связывания примесного кислорода в твердый и тугоплавкий оксид Al_2O_3 до взаимодействия его с углеродом WC; ZrC – для компенсации потери углерода и связывания примесного кислорода в тугоплавкий оксид ZrO_2 .

Выбранные добавки вводили в порошковую смесь в разных количествах, что обусловлено последовательностью проводимых экспериментов и полученных результатов. Добавку Al рассчитывали исходя из потери углерода, которая определялась по изменению фазового состава при спекании нанопорошка WC (без Co). Спеченный из нанопорошка WC образец содержал наряду с WC примерно 7,5 мас. %¹ W_2C , что соответствует ~0,2 % дефицита (потери) углерода для образования однофазного WC. Полагая, что потеря углерода произошла только в результате взаимодействия с адсорбированным кислородом с образованием CO, для удаления 0,2 % углерода понадобилось бы не менее 0,3 % кислорода. Для связывания 0,3 % кислорода в оксид Al_2O_3 необходимо минимум 0,4 % Al, с учетом того, что поверхность частиц Al всегда покрыта оксидной пленкой, толщина которой в нанопорошках, полученных размолом, составляет ~5 нм [40].

Добавка углерода рассчитывалась аналогичным способом, но только уже по изменению фазового состава твердого сплава, изготовленного из нанокристаллической порошковой смеси WC–6%Co. Согласно фазовому составу спеченного твердого сплава (мас. %: 83,7 WC, 8,2 Co_3W_3C , 4,7 Co_6W_6C , 3,4 Co_3W), содержание углерода в нем не превышает 5,3 %, а должно быть не менее 5,8 %. Таким образом, добавка углерода в порошковую смесь WC–6%Co, для компенсации его потери, составила 0,5 %.

Добавку ZrC также рассчитывали по изменению фазового состава твердого сплава, как и для углерода, но с учетом возможного присутствия кислорода на поверхности наночастиц ZrC после размола. В связи с этим рассматривался случай достаточного количества кислорода на поверхности карбидных частиц для удаления его после взаимодействия с углеродом карбида преимущественно в виде CO_2 , а не CO, как рассматривалось в варианте с Al. Для связывания

0,5 % углерода в CO_2 необходимо минимум 1,3 % кислорода. Но для того чтобы избежать потери углерода и полностью связать этот кислород в ZrO_2 понадобится минимум 4,2 % ZrC. Допуская, что при взаимодействии примесного кислорода с углеродом карбида может образовываться не только CO_2 , но и CO, карбид ZrC добавляли в порошковую смесь WC–6%Co перед размолом в количестве 4,0 %.

Нанокристаллические порошковые смеси WC–6%Co с добавками и без готовили с помощью высокоэнергетического размола микрокристаллических порошков WC ($D_{cp} \approx 6$ мкм, $C_{общ} = 6,15$ %, $C_{своб} = 0,07$ %, $O_{общ} = 0,09$ %, АО «КЗТС», г. Кировград), Co ($D_{cp} \approx 3$ мкм, АО «КЗТС»), Al ($D_{cp} \approx 25$ мкм, РУСАЛ, г. Красноярск), ZrC ($D_{cp} \approx 4$ мкм, $C_{общ} = 10,26$ %, $C_{своб} = 1,72$ %, $O_{общ} = 1,40$ %, ОАО «ДЗХР», г. Донецк) и технический углерод (сажа) марки Т-900 ($D_{cp} \approx 0,4$ мкм, Россия).

Размол микрокристаллических порошков, взятых в заданном соотношении, осуществляли с помощью планетарной шаровой мельницы «Pulverisette 7» (Fritsch, Германия) с использованием мелющих шаров и футеровки размольных стаканов из твердого сплава WC–6%Co. Для приготовления всех порошковых смесей применяли одинаковый режим размола: скорость вращения опорного диска размольных стаканов – 600 об/мин; масса взятого для размола порошка – 10 г; масса мелющих шаров диаметром 3 мм ~100 г; объем размольного стакана – 45 мл; объем изопропилового спирта C_3H_8O (ОСЧ, 99,9 %, ООО «Компонент-Реактив», г. Москва), добавляемого при размоле, составлял 10 мл. После размола порошковые смеси сушили в вакуумном шкафу VDL 23 (Binder, Германия) при давлении $\sim 10^3$ Па и температуре 85 °C.

Компактирование порошковых смесей проводилось при комнатной температуре в стальной цилиндрической пресс-форме с диаметром пуансонов 7,45 мм с помощью аксиального прессования при давлении ~460 МПа. Спекание компактных образцов, помещенных в графитовые тигли, осуществлялось в высокотемпературной вакуумной печи LF-22-2000 (Centorr/Vacuum Industries, США) в течение 15 мин при $t = 1380$ °C в вакууме $\sim 10^{-2}$ Па. Скорость нагрева до температуры спекания составляла 10 °C/мин.

После спекания образцы разрезали пополам вдоль поперечного сечения, поверхность которого затем шлифовали и полировали на оборудовании «Buehler» (Германия) с использованием шлифовальных дисков и алмазных суспензий дисперсностью от 30 до 1 мкм.

Кристаллическую структуру, фазовый состав и параметры решетки порошков изучали с помощью рентгеновской дифракции на автодифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония) с геометрией съемки плоского образца по Бреггу–Брентано в интервале

¹ Здесь и далее – мас. %, если не указано иначе.

углов 2θ от 10 до 140° с пошаговым сканированием $\Delta(2\theta) = 0,03^\circ$ и временем экспозиции 2 с в точке в излучении $\text{CuK}_{\alpha_{1,2}}$. Рентгенофазовый анализ (РФА) твердых сплавов выполнялся на автодифрактометре STADI-P (Stoe, Германия) с геометрией съемки плоского образца по Бреггу–Брентано в интервале углов 2θ от 5 до 120° с пошаговым сканированием $\Delta(2\theta) = 0,03^\circ$ в излучении $\text{CuK}_{\alpha_{1,2}}$. Рентгенограммы анализировались методом Ритвельда с использованием программного пакета «X’Pert HighScore Plus Version 2.2e» и встроенной в него библиотеки рентгеноструктурных данных. По уширению дифракционных отражений WC определялись средний размер областей когерентного рассеяния ($D_{\text{ОКР}}$) рентгеновских лучей и величина микродеформаций (ϵ).

Химический анализ порошков на содержание общего ($\text{C}_{\text{общ}}$) и свободного ($\text{C}_{\text{своб}}$) углерода осуществляли с помощью анализатора «Метавак CS-30» (НПО «Эксан», г. Ижевск). Общее содержание кислорода ($\text{O}_{\text{общ}}$) в этих порошках определяли методом восстановительного плавления в токе газа носителя на газоанализаторе EMGA-620W/C (Horiba, Япония).

Морфологию и размер частиц порошков, а также микроструктуру твердых сплавов изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM 6390 LA (Jeol, Япония), оснащенный анализатором JED 2300 (Jeol, Япония) для проведения энергодисперсионного рентгеновского (EDX) анализа исследуемой области.

Удельную поверхность ($S_{\text{уд}}$) порошков измеряли адсорбционным методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) с помощью анализатора площади поверхности и пористости «Gemini VII» (Micromeritics, США) после дегазации порошков в вакууме ~ 10 Па при температуре 350°C в течение 1 ч. В приближении одинакового размера и шарообразной формы частиц по измеренной величине $S_{\text{уд}}$ определяли средний размер частиц $D_{\text{БЭТ}} = \frac{6}{\rho_{\text{расч}} S_{\text{уд}}}$, где $\rho_{\text{расч}}$ – плотность, рассчитанная по правилу смеси согласно рентгенофазовому составу.

Плотность твердых сплавов ($\rho_{\text{измер}}$) определяли с использованием гелиевого пикнометра «АссуРус II 1340» (Micromeritics, США) и измерительной камеры объемом 1 см^3 . Пористость твердых сплавов рассчитывалась по формуле: $p = \frac{\rho_{\text{расч}} - \rho_{\text{измер}}}{\rho_{\text{расч}}} \cdot 100\%$.

Микротвердость твердых сплавов измеряли методом Виккерса на микротвердометре MICROMET-1 (Buehler, Германия) с автоматическим вдавливанием алмазной пирамидки под нагрузкой 200 г и длительностью нагружения 10 с. На каждом образце проводилось не менее 10 измерений (вдавливаний алмазной пирамидки), после которых на каждом отпечатке

измерялись обе диагонали, а из полученных данных определялось среднее значение микротвердости и оценивалась погрешность измерений.

Результаты и их обсуждение

На рентгенограммах всех исходных порошков (рис. 1), использованных в данной работе для приготовления нанокристаллических порошковых смесей, наблюдаются достаточно узкие дифракционные отражения, что подтверждает их крупнозернистость. Порошок WC является двухфазным (рис. 1, а) и наряду с основной фазой гексагонального WC (пр. гр. $P-6m2$) содержит небольшое количество низшего карбида вольфрама W_2C с гексагональной структурой (пр. гр. $P6_3/mmc$), что указывает на недостаточное содержание связанного углерода в системе W–C. По данным химического анализа, в порошке WC, действительно, содержание связанного углерода ($6,08\%$) ниже стехиометрического значения ($6,13\%$), однако присутствует свободный углерод ($0,07\%$), благодаря которому общее содержание углерода в порошке ($6,15\%$) достаточно для достижения однофазности WC при спекании. Порошок кобальта Co (рис. 1, б) тоже является двухфазным и содержит обе кристаллические модификации: низкотемпературную (до 427°C) α -Co с гексагональной структурой (пр. гр. $P6_3/mmc$) и высокотемпературную (от 427 до 1495°C) β -Co с кубической структурой (пр. гр. $Fm-3m$). Порошки Al (рис. 1, в) и ZrC (рис. 1, г) являются однофазными и содержат только кубические фазы (пр. гр. $Fm-3m$) Al и ZrC соответственно.

Согласно СЭМ изображениям (рис. 2), порошок Al (рис. 2, в) содержит самые крупные частицы (до $30\text{--}40$ мкм), в разы превышающие по размеру частицы остальных порошков. Порошки Co и ZrC, напротив, выглядят наиболее дисперсными, демонстрируя очень маленькие частицы округлой формы с размерами <1 мкм, однако большинство из них прочно связаны между собой и образуют крупные агломераты с высокоразвитой поверхностью, имеющие размеры от сотен нанометров до нескольких микрометров (рис. 2, б, г). Порошок WC (рис. 2, а) по морфологии частиц похож на порошок Al (рис. 2, в), но по размеру частиц и их агломератов ближе к порошкам Co и ZrC (рис. 2, б, г).

В табл. 1 приведены средние, максимальные и минимальные размеры частиц исходных порошков, определенные по их СЭМ-изображениям, а также их удельная поверхность и рассчитанный по ней средний размер частиц.

После приготовления все порошковые смеси, по данным рентгеновской дифракции (рис. 3) и СЭМ (рис. 4), выглядят одинаково. На рентгенограммах

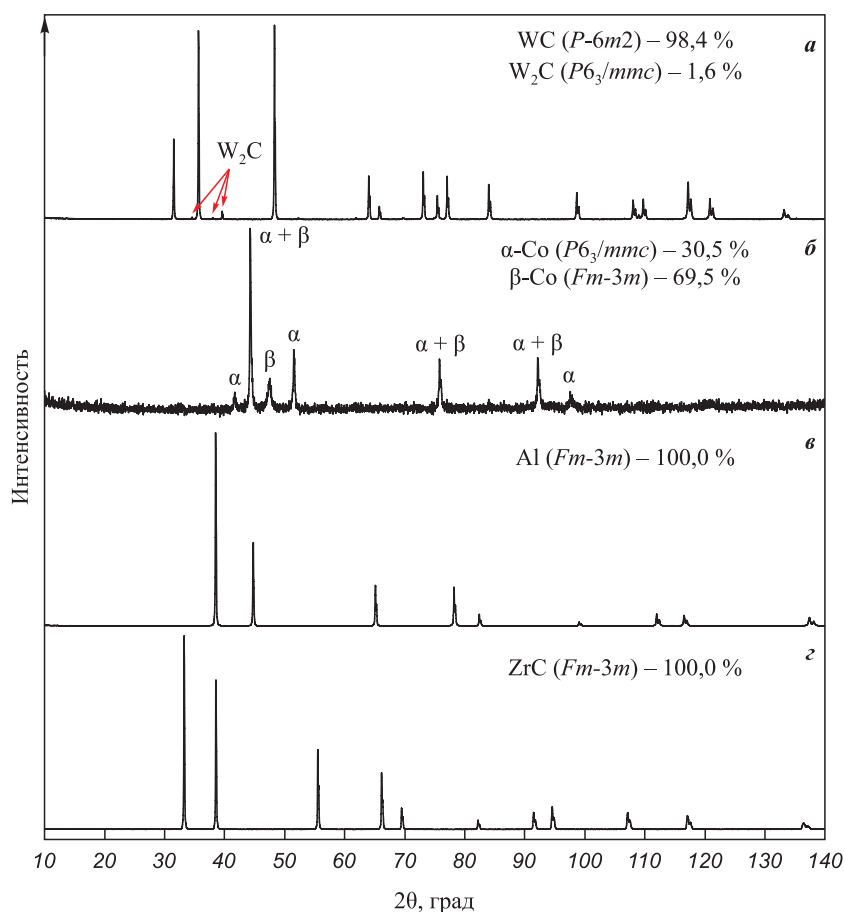


Рис. 1. Рентгенограммы исходных порошков WC (а), Co (б), Al (в) и ZrC (z)

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the initial WC (a), Co (б), Al (в) and ZrC (z) powders

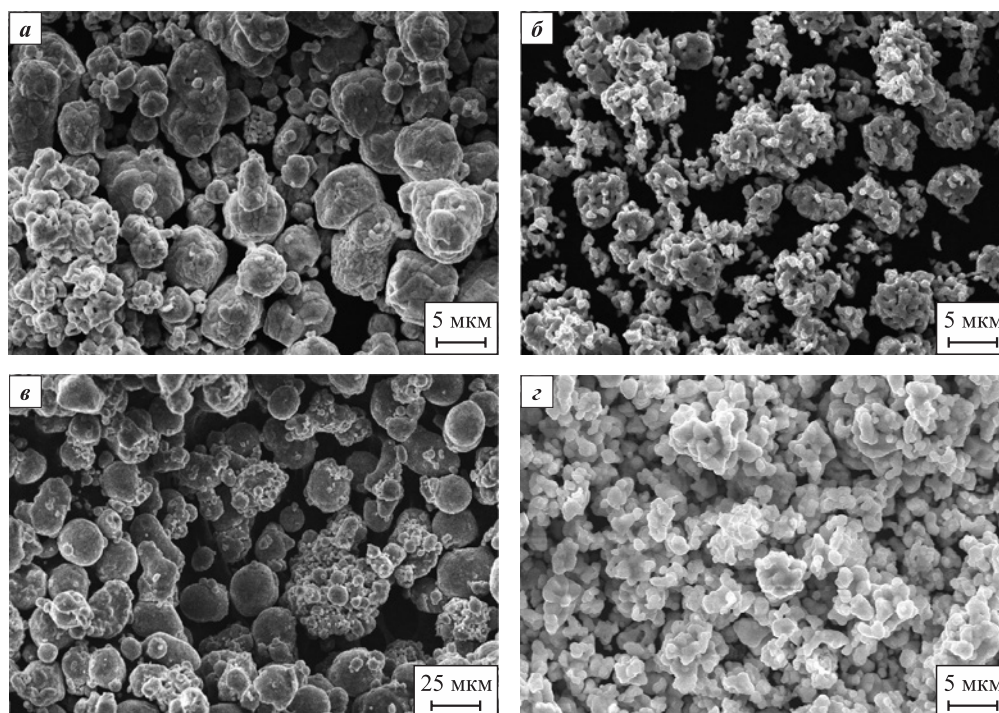


Рис. 2. СЭМ-изображения исходных порошков WC (а), Co (б), Al (в) и ZrC (z)

Fig. 2. SEM images of the initial WC (a), Co (б), Al (в) and ZrC (z) powders

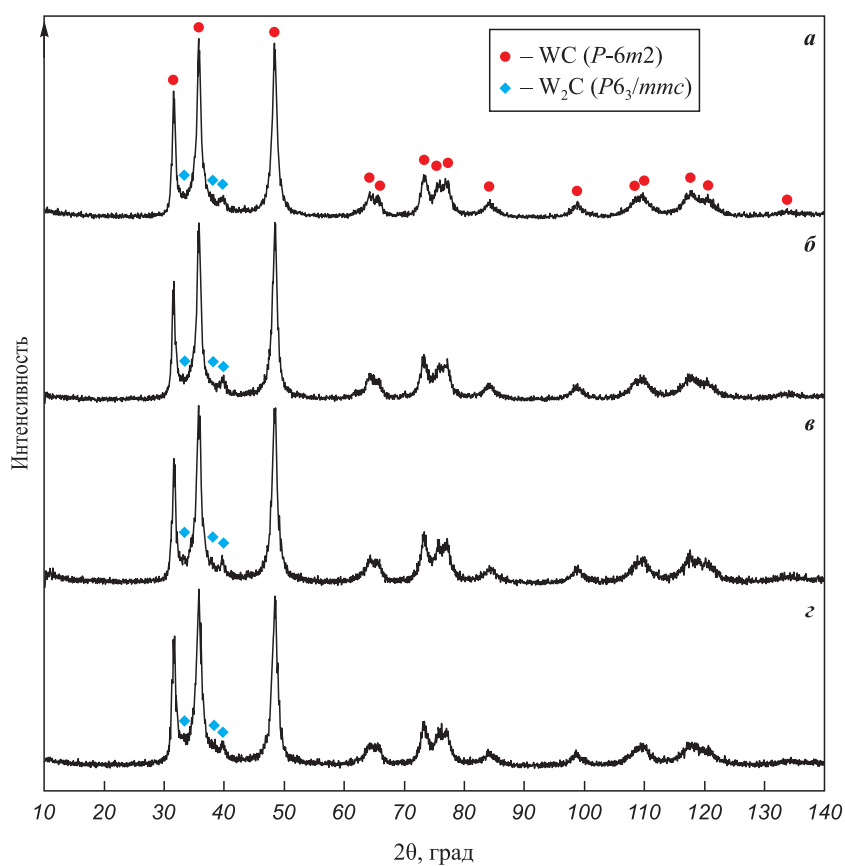


Рис. 3. Рентгенограммы нанокристаллических порошковых смесей WC-6Co (а), WC-6Co-0,5C (б), WC-6Co-0,4Al (в) и WC-6Co-4ZrC (г)

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of nanocrystalline powder mixtures WC-6Co (a), WC-6Co-0.5C (б), WC-6Co-0.4Al (в) and WC-6Co-4ZrC (г)

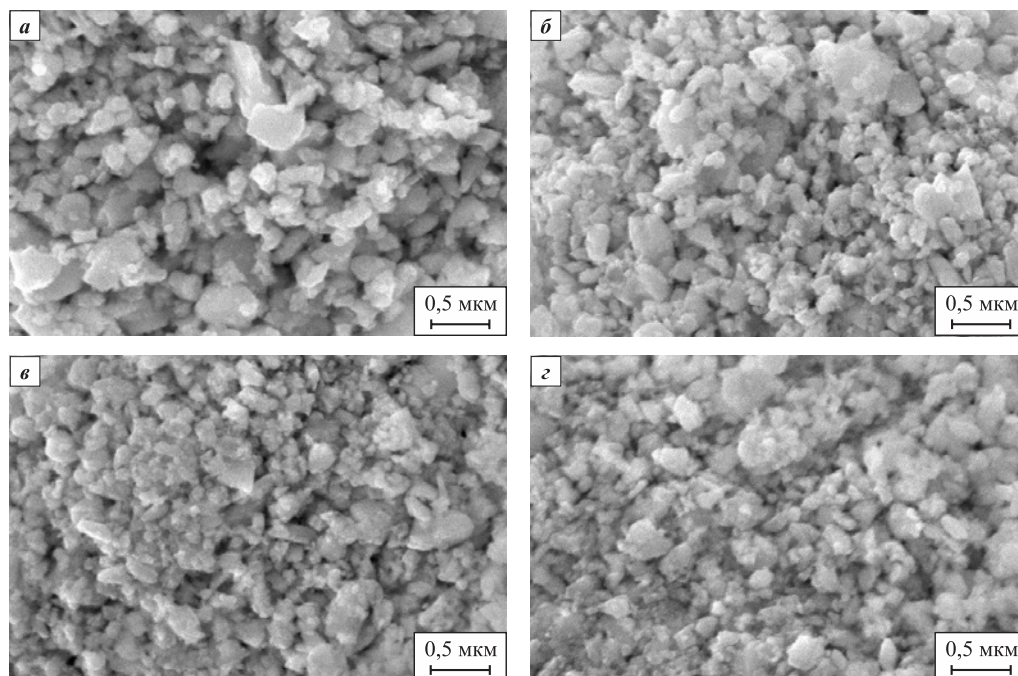


Рис. 4. СЭМ-изображения порошковых смесей WC-6Co (а), WC-6Co-0,5C (б), WC-6Co-0,4Al (в) и WC-6Co-4ZrC (г)

Fig. 4. SEM images of powder mixtures WC-6Co (a), WC-6Co-0.5C (б), WC-6Co-0.4Al (в) and WC-6Co-4ZrC (г)

Таблица 1. Характеристики исходных порошков

Table 1. Characteristics of initial powders

Порошок	$D_{\text{ср}}$, мкм	$D_{\text{мин}}$, мкм	$D_{\text{макс}}$, мкм	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	$\rho_{\text{расч}}$, г/см ³	$D_{\text{БЭТ}}$, мкм
WC	3,03	0,52	12,08	$0,19 \pm 0,01$	15,70	1,97
Co	1,37	0,30	4,48	$0,98 \pm 0,01$	8,80	0,69
Al	7,91	0,70	36,36	$0,37 \pm 0,02$	2,70	6,02
ZrC	1,83	0,39	5,98	$0,68 \pm 0,01$	6,63	1,32

смесей (рис. 3) наблюдаются те же рефлексы, что и для исходного порошка WC (см. рис. 1, а), принадлежащие фазам WC и W_2C . Однако вследствие малого размера ОКР и наличия микродеформаций дифракционные отражения на рентгенограммах порошковых смесей заметно уширены, из-за чего на них не видны слабые отражения Co, а также Al или ZrC. Количественный анализ уширения рефлексов WC показал, что средние размеры ОКР и величины микродеформаций для частиц WC во всех порошковых смесях имеют близкие значения (табл. 2). То же самое можно сказать и по СЭМ-изображениям (рис. 4), на которых порошковые смеси мало различимы как по размеру частиц, так и по их морфологии, хотя исходные порошки имели существенные отличия, особенно порошок Al (см. рис. 2).

Таким образом, все добавки, используемые в данной работе, не только не повлияли на размол WC, но и сами оказались подвержены измельчению и равномерному распределению по всему объему порошковой смеси, в том числе и Al. Это также подтверждается и значениями удельной поверхности порошковых смесей (табл. 2), которые на порядок превышают значения для исходных порошков (табл. 1), а рассчитанные по удельной поверхности средние размеры частиц в смесях по величине оказались близки к средним размерам ОКР и не превышают 100 нм (табл. 2). Однако следует отметить, что введенные в порошковую смесь добавки, как и ожидалось, также привнесли дополнительный кислород, измеренное общее содержание которого в нанокристаллических порошковых смесях значительно превосходит оценочное, по изменению фазового состава, количество (табл. 2).

Несмотря на сходство полученных порошковых смесей, спеченные из них твердые сплавы заметно

отличаются друг от друга как по фазовому составу (рис. 5), так и по микроструктуре (рис. 6). На рентгенограмме твердого сплава WC–6Co (рис. 5, а), спеченного из порошковой смеси WC–6%Co без каких-либо добавок, наряду с основной фазой WC отчетливо наблюдаются дифракционные отражения еще трех фаз, свидетельствующих о дефиците углерода и являющихся крайне нежелательными в твердом сплаве [41]. Добавка углерода в порошковую смесь почти полностью восполнила его дефицит в спеченном твердом сплаве, на рентгенограмме которого наблюдаются рефлексы основных фаз WC и Co, но все же еще присутствуют слабые линии η -фазы Co_3W_3C (рис. 5, б). Добавка же алюминия, напротив, только усугубила последствия обезуглероживания карбида, в результате которого качественный фазовый состав сплава стал аналогичен составу твердого сплава из порошковой смеси без добавок (рис. 5, а), а содержание нежелательных фаз при этом возросло (рис. 5, в). Вероятно, в процессе приготовления порошковой смеси WC–6Co–0,4Al при интенсивном размолу весь введенный алюминий полностью окислился до Al_2O_3 , а при спекании вместо связывания адсорбированного на карбидных частицах кислорода, наоборот, внес дополнительный кислород на своей поверхности, приведя к еще большей потере углерода. Добавка ZrC в порошковую смесь позволила сохранить в спеченном из нее твердом сплаве фазы WC и Co в полном объеме, связав большую часть адсорбированного кислорода в моноклинный оксид ZrO_2 , о чем свидетельствует рентгенофазовый состав спеченного сплава (рис. 5, г).

Согласно результатам РФА твердых сплавов, выполненная по изменению фазового состава оценка потери углерода (~0,5 %) и количества участвующего

Таблица 2. Характеристики нанокристаллических порошковых смесей

Table 2. Characteristics of nanocrystalline powder mixtures

Порошок	$O_{\text{общ}}$, мас. %	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	$\rho_{\text{расч}}$, г/см ³	$D_{\text{БЭТ}}$, нм	$D_{\text{ОКР}}$, нм	ε , %
WC–6Co	$3,3 \pm 0,1$	$5,81 \pm 0,05$	14,99	69	47	0,81
WC–6Co–0,5C	$3,4 \pm 0,1$	$5,03 \pm 0,04$	14,49	82	34	0,70
WC–6Co–0,4Al	$4,2 \pm 0,1$	$8,12 \pm 0,06$	14,74	50	33	0,75
WC–6Co–4ZrC	$4,3 \pm 0,1$	$9,64 \pm 0,06$	14,25	44	39	0,88

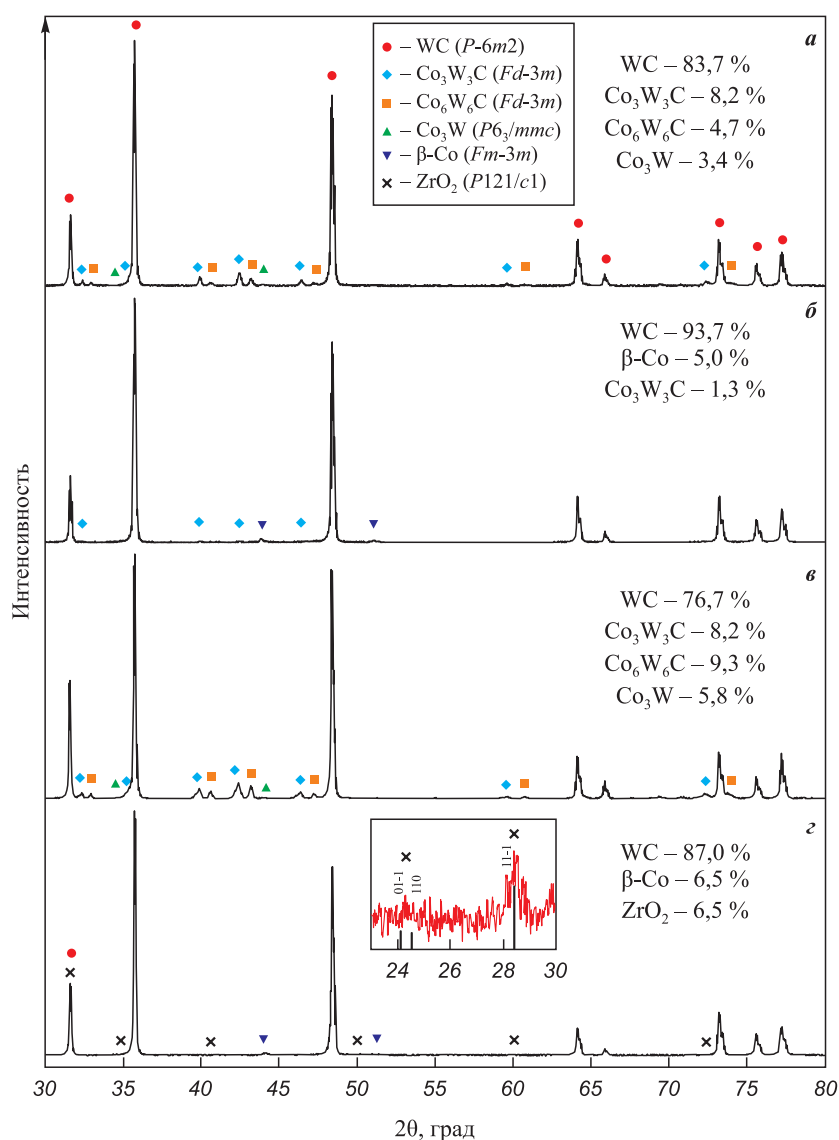


Рис. 5. Рентгенограммы твердых сплавов

WC-6Co (а), WC-6Co-0,5C (б), WC-6Co-0,4Al (в) и WC-6Co-4ZrC (г)

На вставке – увеличенный фрагмент рентгенограммы с наиболее интенсивной линией (11-1) фазы ZrO_2

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of hard alloys

WC-6Co (a), WC-6Co-0.5C (b), WC-6Co-0.4Al (v), and WC-6Co-4ZrC (g)

The inset shows an enlarged fragment of the X-ray diffraction pattern with the most intense (11-1) line of the ZrO_2 phase

в этом кислорода (~1,3 %) позволила достаточно точно рассчитать количество добавок углерода и ZrC , необходимых для предотвращения обезуглероживания WC. Однако измеренное общее содержание кислорода в нанокристаллических порошковых смесях (см. табл. 2) оказалось в разы больше оценочного. Это означает, что лишь часть содержащегося в порошковой смеси кислорода находится в хемосорбированном состоянии, а остальной присутствует в других формах, в том числе в виде физически адсорбированной воды, которая удаляется при нагреве, не принимая участие в обезуглероживании WC.

Микроструктура сплава WC-6Co, спеченного из порошковой смеси без добавок (рис. 6, а), выглядит

достаточно плотной и включает в себя зерна WC (светлые), пространство между которыми заполнено кобальтсодержащими фазами (темные), обнаруженными рентгеновской дифракцией (рис. 5, а), и немногочисленные поры (черные) размером не более 1 мкм. В микроструктуре твердого сплава WC-6Co-0,5C, спеченного из порошковой смеси с добавкой углерода, наблюдаются только зерна WC и их сростки, разделенные кобальтовой связкой (рис. 6, б). Добавка в порошковую смесь Al, наполнила микроструктуру спеченного из нее твердого сплава (рис. 6, в) множеством округлых включений (черные), напоминающих поры, среди зерен WC (светлые) и кобальтсодержащих фаз (темные), согласно РФА (рис. 5, в).

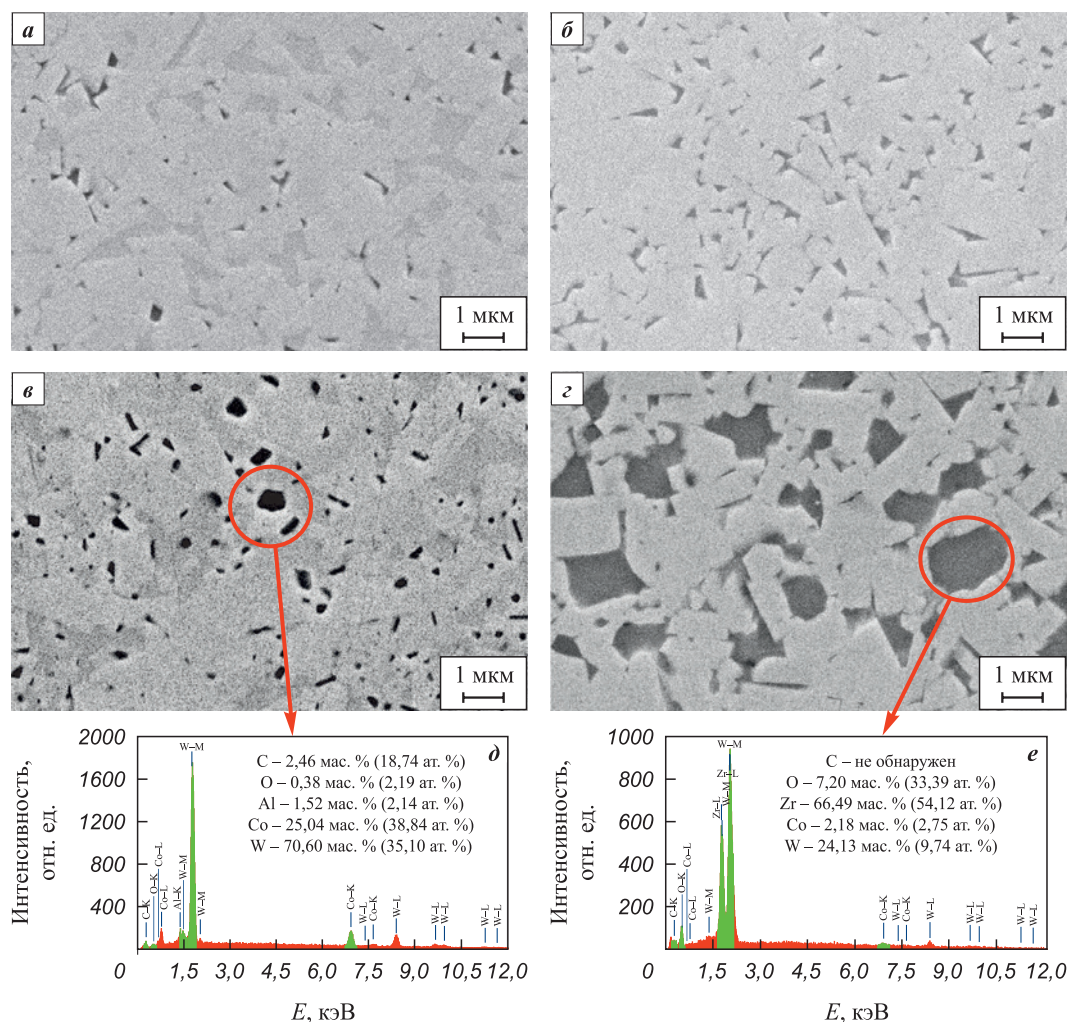


Рис. 6. СЭМ-изображения твердых сплавов WC-6Co (а), WC-6Co-0,5C (б), WC-6Co-0,4Al (в) и WC-6Co-4ZrC (г) и результаты EDX-анализа выделенных областей (д, е)

Fig. 6. SEM images of hard alloys WC-6Co (a), WC-6Co-0.5C (b), WC-6Co-0.4Al (c) and WC-6Co-4ZrC (d) and the results of EDX analysis of the selected areas (e, f)

EDX-анализ показал, что округлые темные области, наблюдаемые в микроструктуре твердого сплава WC-6Co-0,4Al, содержат алюминий и кислород (рис. 6, в, д) и представляют собой не поры, а частицы Al_2O_3 . Аналогичные включения авторы работы [36] наблюдали в сплаве WC-3Co-3 Al_2O_3 с помощью полевой эмиссионной сканирующей микроскопии (FESEM) и EDX-картирования (MAP), которые показали, что это Al_2O_3 . Микроструктура твердого сплава (рис. 6, з), изготовленного из порошковой смеси с добавкой ZrC, представляет собой плотную композицию карбидных WC (светлые) и оксидных ZrO₂ (темные) зерен, окруженных кобальтовой прослойкой, что подтверждается EDX-анализом (рис. 6, е) и РФА (рис. 5, з). Несмотря на то, что в порошковой смеси WC-6Co-4ZrC, как наблюдалось на СЭМ-изображениях (рис. 4, з), наночастицы WC и ZrC

распределены равномерно по всему объему, в микроструктуре твердого сплава, спеченного из нее, образовались отдельные микрокристаллические зерна ZrO₂ и WC, т.е. не произошло ограничения роста зерен различных фаз, как ожидалось, а наоборот, он поддерживался.

В табл. 3 приведены средний, минимальный и максимальный размеры зерен WC, определенные по нескольким СЭМ-изображениям для каждого твердого сплава. Согласно этим данным, дефицит углерода в сплаве сдерживает рост зерен WC, особенно в присутствии частиц Al_2O_3 , а добавки углерода или ZrC, наоборот, способствуют росту карбидных зерен, что подтверждается средним и максимальным размерами зерен в твердом сплаве (табл. 3). Известно, что присутствие свободного углерода способствует росту зерен WC при спекании, особенно жидкофазном [42].

Таблица 3. Характеристики спеченных твердых сплавов

Table 3. Characteristics of sintered hard alloys

Образец	$D_{\text{ср}}$, мкм	$D_{\text{мин}}$, мкм	$D_{\text{макс}}$, мкм	HV , ГПа	$\rho_{\text{измер}}$, г/см ³	$\rho_{\text{расч}}$, г/см ³	p , %
WC–6Co	0,80	0,14	2,57	$19,3 \pm 0,8$	$15,14 \pm 0,01$	15,41	1,8
WC–6Co–0,5C	0,84	0,21	3,23	$18,4 \pm 0,5$	$15,03 \pm 0,01$	15,07	0,3
WC–6Co–0,4Al	0,78	0,25	1,63	$18,0 \pm 1,0$	$14,76 \pm 0,01$	14,99*	1,5
WC–6Co–4ZrC	1,08	0,28	4,43	$17,2 \pm 0,9$	$13,79 \pm 0,01$	13,86*	0,5

* С учетом того, что Al и ZrC полностью превратились в Al_2O_3 и ZrO_2 .

Согласно [43; 44], при окислении ZrC происходит растворение кислорода в решетке карбида, которое сначала сопровождается образованием оксикарида с выделением из решетки карбида свободного углерода и циркония, при дальнейшем растворении кислорода оксикарид переходит в кубическую фазу ZrO_2 , содержащую некоторое количество углерода, а затем при полном окислении она превращается в моноклинную фазу ZrO_2 , которая и наблюдается на рентгенограмме твердого сплава (рис. 5, з). В отличие от ZrC, при окислении WC, углерод покидает решетку карбида в виде CO/CO₂, приводя к его обезуглероживанию [43; 45]. Таким образом, при нагреве порошковой смеси WC–6Co–4ZrC карбид ZrC не только связывает адсорбированный кислород в оксид ZrO_2 , но и восполняет потерю углерода в WC, как в случае с добавкой углерода в смеси WC–6Co–0,5C.

Используемые добавки не только повлияли на микроструктуру твердого сплава, но и привели к снижению его плотности и микротвердости (табл. 3). Расчетная плотность твердого сплава с фазовым составом WC–6Co составляет 14,97 г/см³. Однако в связи с потерей углерода при спекании и, как следствие, образованием нежелательных фаз (рис. 5, а) плотность твердого сплава WC–6Co (как расчетная, так и измеренная) превысила ожидаемую. Наиболее близким к твердому сплаву WC–6Co, и по фазовому составу, и по плотности, оказался твердый сплав WC–6Co–0,5C. В связи с тем, что на рентгенограммах твердых сплавов, изготовленных из порошковых смесей WC–6Co–0,4Al и WC–6Co–4ZrC, не было обнаружено рефлексов исходных фаз (Al или ZrC), а в микроструктуре были обнаружены включения, близкие по составу к Al_2O_3 и ZrO_2 , плотность образцов $\rho_{\text{расч}}$ рассчитывалась по рентгенофазовому составу с учетом количества оксида, в который могла бы превратиться вся добавка. Расчеты и измеренные значения плотности твердых сплавов показали, что добавки углерода и ZrC, восполняющие потерю углерода при спекании, способствуют формированию микроструктуры с наименьшей пористостью по сравнению с твердыми сплавами с дефицитом углерода (табл. 3).

Кроме этого, отклонение фазового состава твердого сплава от идеального WC–6Co сопровождается увеличением неоднородности (разброса значений) его микротвердости, что подтверждается погрешностью измеренной величины (табл. 3). В целом же измерения показали, что дефицит углерода приводит к увеличению микротвердости, а присутствие оксидных включений Al_2O_3 и ZrO_2 в микроструктуре твердого сплава, наоборот, ее снижает.

Закключение

Высокоэнергетическим размолом микрокристаллических порошков, отличающихся составом, свойствами, количеством и средним размером частиц, приготовлены однородные нанокристаллические порошковые смеси на основе WC–6Co с добавками C, Al, ZrC и без добавок, средний размер частиц в которых не превышает 100 нм. В полученных смесях обнаружено высокое содержание кислорода, количество которого возрастает с введением добавок, особенно Al. Несмотря на то, что исходный порошок алюминия содержал очень крупные частицы, он полностью окислился при размоле и превратился в нанокристаллический оксид Al_2O_3 , что только усугубило потерю углерода при спекании и привело к формированию многофазной и относительно пористой микроструктуры твердого сплава.

Показано, что лишь часть содержащегося в порошковой смеси кислорода находится в хемосорбированном состоянии и принимает участие в обезуглероживании WC при вакуумном спекании. С помощью добавок углерода и ZrC удалось предотвратить обезуглероживание WC при спекании твердого сплава и сформировать в нем наименее пористую микроструктуру. Однако даже наличие оксидных включений ZrO_2 не смогло подавить интенсивный рост зерен WC при спекании, а скорее, наоборот, способствовало этому. Кроме того, измерения микротвердости показали, что дефицит углерода приводит к ее увеличению, а присутствие оксидных включений Al_2O_3 и ZrO_2 в микроструктуре твердого сплава, наоборот, ее снижают.

Список литературы / References

- Самойлов В.С., Эйхманс Э.Ф., Фальковский В.А., Локтев А.Д., Шкурин Ю.П. Металлообрабатывающий твердосплавный инструмент: Справочник. М.: Машиностроение, 1988. 368 с.
- Фальковский В.А., Клячко Л.И. Твердые сплавы. М.: Изд. дом «Руда и металлы», 2005. 413 с.
- Панов В.С., Чувилин А.М. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. Учеб. пос. для вузов. М.: МИСИС, 2001. 432 с.
- Lassner E., Schubert W.D. Tungsten compounds and their application. In: *Tungsten: Properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds*. Boston: Springer, MA, 1999. P. 133–177.
https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4907-9_4
- Sarin V.K. Comprehensive hard materials. Oxford: Elsevier, 2014. 1806 p.
- Гусев А.И., Курлов А.С. Моделирование процесса механического размола и получение нанокристаллического порошка WC. *Неорганические материалы*. 2009;45(1):38–45.
 Gusev A.I., Kurlov A.S. Mechanical milling process modeling and making WC nanocrystalline powder. *Inorganic Materials*. 2009;45:35–42.
<https://doi.org/10.1134/S0020168509010063>
- El-Eskandarany M.S., Mahday A.A., Ahmed H.A., Amer A.H. Synthesis and characterizations of ball-milled nanocrystalline WC and nanocomposite WC–Co powders and subsequent consolidations. *Journal of Alloys and Compounds*. 2000;312(1–2):315–325.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01155-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01155-5)
- Исаева Н.В., Благовещенский Ю.В., Благовещенская Н.В., Мельник Ю.И., Самохин А.В., Алексеев Н.В., Асташов А.Г. Получение нанопорошков карбидов и твердосплавных смесей с применением низкотемпературной плазмы. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2013;(3):7–14.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2013-3-7-14>
 Isaeva N.V., Blagoveshchenskii Yu.V., Blagoveshchenskaya N.V., Mel'nik Yu.I., Samokhin A.V., Alekseev N.V., Astashov A.G. Preparation of nanopowders of carbides and hard-alloy mixtures applying low-temperature plasma. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2014;55(6):585–591.
<https://doi.org/10.3103/S1067821214060108>
- McChandlish L.E., Seegopaul P. Development and applications of nanostructured tungsten carbide/cobalt powders. In: *Proceedings of the European Conference on Advances in Hard Materials*, Stockholm, 1996. P. 93–100.
- Gao L., Kear B.H. Low temperature carburization of high surface area tungsten powders. *Nanostructured Materials*. 1995;5(5):555–569.
[https://doi.org/10.1016/0965-9773\(95\)00265-G](https://doi.org/10.1016/0965-9773(95)00265-G)
- Fabijanić T.A., Alar Z., Ćorić D. Influence of consolidation process and sintering temperature on microstructure and mechanical properties of near nano- and nano-structured WC–Co cemented carbides. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2016;54:82–89.
<https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2015.07.017>
- Breval E., Cheng J.P., Agrawal D.K., Gigl P., Dennis M., Roy R., Papworth A.J. Comparison between microwave and conventional sintering of WC/Co composites. *Materials Science and Engineering: A*. 2005;391(1–2): 285–295.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.08.085>
- Чувильдеев В.Н., Москвичева А.В., Болдин М.С., Сахаров Н.В., Благовещенский Ю.В., Исаева Н.В., Мельник Ю.И., Шотин С.В., Нохрин А.В. Электроимпульсное плазменное спекание наноструктурированного карбида вольфрама и твердых сплавов на его основе. *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского*. 2013;2(2):115–119.
 Chuvil'deev V.N., Moskvicheva A.V., Boldin M.S., Sakharov N.V., Blagoveshchenskii Yu.V., Isaeva N.V., Mel'nik Yu.I., Shotin S.V., Nokhrin A.V. Spark plasma sintering of nanostructured tungsten carbide and carbide alloys. *Vestnik of Lobachevsky University of Nizhni Novgorod*. 2013;2(2):115–119. (In Russ.).
- Kim H.C., Shon I.J., Jeong I.K., Ko I.Y., Yoon J.K., Doh J.M. Rapid sintering of ultra fine WC and WC–Co hard materials by high-frequency induction heated sintering and their mechanical properties. *Metals and Materials International*. 2007;13(1):39–45.
<https://doi.org/10.1007/BF03027821>
- Kelto C.A., Timm E.E., Pyzik A.J. Rapid omnidirectional compaction (ROC) of powder. *Annual Review of Materials Science*. 1989;19:527–550.
<https://doi.org/10.1146/annurev.ms.19.080189.002523>
- Raihanuzzaman R.M., Rosinski M., Xie Z., Ghomashchi R. Microstructure and mechanical properties and of pulse plasma compacted WC–Co. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2016;60:58–67.
<https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2016.07.002>
- Wang X., Fang Z., Sohn H.Y. Nanocrystalline cemented tungsten carbide sintered by an ultra-high-pressure rapid hot consolidation process. In: *Proceedings of the 2007 International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials*. Ed. J. Engquist. Denver, US, 2007;2:08–01.
- Крохалев А.В., Харламов В.О., Тупитин М.А., Кузьмин С.В., Лысак В.И. О возможности получения твердых сплавов из смесей порошков карбидов с металлами взрывным прессованием без спекания. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2017;(2):22–30.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-22-30>
 Krokhaliev A.V., Kharlamov V.O., Tupitsin M.A., Kuzmin S.V., Lysak V.I. Revisiting the possibility of formation of hard alloys from powder mixtures of carbides with metals by explosive compacting without sintering. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2018;59(5):550–556.
<https://doi.org/10.3103/S1067821218050073>
- Raihanuzzaman R.M., Xie Z., Hong S.J., Ghomashchi R. Powder refinement, consolidation and mechanical properties of cemented carbides: An overview. *Powder Technology*. 2014;261:1–13.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.04.024>
- Благовещенский Ю.В., Исаева Н.В., Благовещенская Н.В., Мельник Ю.И., Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Сахаров Н.В., Болдин М.С., Смирнова Е.С., Шотин С.В., Левинский Ю.В., Вольдман Г.М. Методы компактирова-

- ния наноструктурных вольфрам-кобальтовых сплавов из нанопорошков, полученных методом плазмохимического синтеза. *Перспективные материалы*. 2015;(1):5–21.
- Blagoveshchenskiy Y.V., Isayeva N.V., Blagoveshchenskaya N.V., Melnik Yu.I., Chuvildeev V.N., Nokhrin A.V., Sakharov N.V., Boldin M.S., Smirnov Ye.S., Shotin S.V., Levinsky Yu.V., Voldman G.M. Methods of compacting nanostructured tungsten-cobalt alloys from nanopowders obtained by plasma chemical synthesis. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2015;6(5):415–426.
<https://doi.org/10.1134/S2075113315050032>
21. Norgren S., García J., Blomqvist A., Yin L. Trends in the P/M hard metal industry. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2015;48:31–45.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.07.007>
22. García J., Ciprés V.C., Blomqvist A., Kaplan B. Cemented carbide microstructures: A review. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2019;80:40–68.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.12.004>
23. Fang Z.Z., Wang X., Ryu T., Hwang K.S., Sohn H.Y. Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide: A review. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2009;27:288–299. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2008.07.011>
24. Красовский П.В., Благовещенский Ю.В., Григорович К.В. Определение содержания кислорода в нанопорошках системы W–C–Co. *Неорганические материалы*. 2008;44(9):1074–1079.
- Krasovskii P.V., Blagoveshchenskii Y.V., Grigovich K.V. Determination of oxygen in W–C–Co nanopowders. *Inorganic Materials*. 2008;44(9):954–959.
<https://doi.org/10.1134/S0020168508090100>
25. Курлов А.С. Влияние вакуумного отжига на размер частиц и фазовый состав нанокристаллических порошков WC. *Журнал физической химии*. 2013;87(4):664–671. <https://doi.org/10.7868/S0044453713040158>
- Kurlov A.S. Effects of vacuum annealing on the particle size and phase composition of nanocrystalline tungsten carbide powders. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2013;87(4):654–661.
<https://doi.org/10.1134/S0036024413040158>
26. Ланцев Е.А., Малехонова Н.В., Цветков Ю.В., Благовещенский Ю.В., Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Болдин М.С., Андреев П.В., Сметанина К.Е., Исаева Н.В. Исследование особенностей высокоскоростного спекания плазмохимических нанопорошков карбида вольфрама с повышенным содержанием кислорода. *Физика и химия обработки материалов*. 2020;(6):23–39.
<https://doi.org/10.30791/0015-3214-2020-6-23-39>
- Lantsev E.A., Malekhonova N.V., Tsvetkov Yu.V., Blagoveshchenskiy Yu.V., Chuvildeev V.N., Nokhrin A.V., Boldin M.S., Andreev P.V., Smetanina K.E., Isaeva N.V. Investigation of aspects of high-speed sintering of plasma-chemical nanopowders of tungsten carbide with higher content of oxygen. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2021;12(3):650–663.
<https://doi.org/10.1134/S2075113321030242>
27. Kurlov A.S., Gusev A.I., Rempel' A.A. Vacuum sintering of WC–8wt.%Co hardmetals from WC powders with different dispersity. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2011;29(2):221–231.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2010.10.010>
28. Курлов А.С., Ремпель А.А., Благовещенский Ю.В., Самохин А.В., Цветков Ю.В. Твердые сплавы WC–6 мас.%Co и WC–10 мас.%Co на основе нанокристаллических порошков. *Доклады Академии наук*. 2011;439(2):215–220.
- Kurlov A.S., Rempel' A.A., Blagoveshchenskii Y.V., Samokhin A.V., Tsvetkov Yu.V. Hard alloys WC–Co (6 wt %) and WC–Co (10 wt %) based on nanocrystalline powders. *Doklady Chemistry*. 2011;439(1):213–218.
<https://doi.org/10.1134/S0012500811070068>
29. Lantsev E.A., Malekhonova N.V., Nokhrin A.V., Chuvil'deev V.N., Boldin M.S., Andreev P.V., Smetanina K.E., Blagoveshchenskiy Yu.V., Isaeva N.V., Murashov A.A. Spark plasma sintering of fine-grained WC hard alloys with ultra-low cobalt content. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021;857:157535.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157535>
30. Курлов А.С., Юмашева Н.Д., Данилов Д.А. Содержание кислорода и формы его существования в нанопорошках TaC. *Журнал физической химии*. 2019;93(3):405–413.
<https://doi.org/10.1134/S0044453719030117>
- Kurlov A.S., Yumasheva N.D., Danilov D.A. Concentration of oxygen and forms of it in TaC nanopowders. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2019;93(3):501–508.
<https://doi.org/10.1134/S0036024419030117>
31. Курлов А.С., Юмашева Н.Д., Данилов Д.А. Вакуумный отжиг нанопорошков TaC. *Журнал физической химии*. 2020;94(7):1083–1092.
<https://doi.org/10.31857/S0044453720070183>
- Kurlov A.S., Yumasheva N.D., Danilov D.A. Vacuum annealing of TaC nanopowders. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2020;94(7):1447–1455.
<https://doi.org/10.1134/S0036024420070183>
32. Bokov A., Shelyug A., Kurlov A. Interplay between decarburization, oxide segregation, and densification during sintering of nanocrystalline TaC and NbC. *Journal of the European Ceramic Society*. 2021;41(12):5801–5812.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.05.007>
33. Абызов А.М. Оксид алюминия и алюмооксидная керамика (Обзор). Ч. 1. Свойства Al_2O_3 и промышленное производство дисперсного Al_2O_3 . *Новые огнеупоры*. 2019;(1):16–23. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2019-1-16-23>
- Abyzov A.M. Aluminum oxide and alumina ceramics (Review). Pt. 1. Properties of Al_2O_3 and commercial production of dispersed Al_2O_3 . *Refractories and Industrial Ceramics*. 2019;60(1):24–32.
<https://doi.org/10.1007/s11148-019-00304-2>
34. Жигачев А.О., Головин Ю.И., Умрихин А.В., Коренков В.В., Тюрин А.И., Родаев В.В., Дьячек Т.А. Керамические материалы на основе диоксида циркония. М.: Техносфера, 2018. 358 с.
35. Гордеев Ю.И., Абкарян А.К., Зеер Г.М. Конструирование и исследование твердосплавных и керамических композитов, модифицированных наночастицами. *Перспективные материалы*. 2012;(5):76–88.

- Gordeev Yu.I., Abkaryan A.K., Zeer G.M. Design and investigation of hard metals and ceramics composites modified by nanoparticles. *Perspektivnye materialy*. 2012;(5):76–88. (In Russ.).
36. Fazili A., Nikzad L., RahimiPour M.R., Razavi M., Salahi E. Effect of Al_2O_3 ceramic binder on mechanical and microstructure properties of spark plasma sintered WC–Co cermets. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2017;69:189–195. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2017.08.010>
37. Mukhopadhyay A., Chakravarty D., Basu B. Spark plasma-sintered WC– ZrO_2 –Co nanocomposites with high fracture toughness and strength. *Journal of the American Ceramic Society*. 2010;93(6):1754–1763. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03685.x>
38. Xia X., Li X., Li J., Zheng D. Microstructure and characterization of WC–2.8wt% Al_2O_3 –6.8wt% ZrO_2 composites produced by spark plasma sintering. *Ceramics International*. 2016;42(12):14182–14188. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.044>
39. Arenas F.J., Matos A., Cabezas M., Rauso C.D., Grigorescu C. Densification, mechanical properties and wear behavior of WC–VC–Co–Al hardmetals. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2001;19(4–6):381–387. [https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(01\)00014-2](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(01)00014-2)
40. André B., Coulet M.-V., Esposito P.-H., Rufino B., Denoyel R. High-energy ball milling to enhance the reactivity of aluminum nanopowders. *Materials Letters*. 2013;110:108–110. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.07.101>
41. Kurlov A.S., Gusev A.I. Tungsten carbides: Structure, properties and application in hardmetals. In: *Tungsten carbides*. (Springer series in materials science). Vol. 184. Springer, Cham., 2013. 242 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-00524-9>
42. Konyashin I., Hlawatschek S., Ries B., Lachmann F., Dorn F., Sologubenko A., Weirich T. On the mechanism of WC coarsening in WC–Co hardmetals with various carbon contents. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2009;27(2):234–243. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2008.09.001>
43. Войтович Р.Ф. Окисление карбидов и нитридов. Киев: Наук. думка, 1981. 192 с.
44. Gasparrini C., Chater R.J., Horlait D., Vandeperre L., Lee W.E. Zirconium carbide oxidation: Kinetics and oxygen diffusion through the intermediate layer. *Journal of the American Ceramic Society*. 2018;101(6):2638–2652. <https://doi.org/10.1111/jace.15479>
45. Kurlov A.S., Gusev A.I. Peculiarities of vacuum annealing of nanocrystalline WC powders. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2012;32:51–60. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.01.009>

Сведения об авторах



Information about the Authors

Сергей Владимирович Брякунов – инженер лаборатории нестехиометрических соединений, Институт химии твердого тела УрО РАН; старший преподаватель кафедры электронного машиностроения, Уральский федеральный университет

ORCID: 0000-0002-6430-0710

E-mail: s.v.briakunov@urfu.ru

Sergey V. Briakunov – Engineer of the Laboratory of nonstoichiometric compounds of Institute of Solid State Chemistry of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences; Senior Lecturer of Electronic Engineering Department of Ural Federal University

ORCID: 0000-0002-6430-0710

E-mail: s.v.briakunov@urfu.ru

Алексей Семенович Курлов – к.ф.-м.н., зав. лабораторией нестехиометрических соединений, Институт химии твердого тела УрО РАН

ORCID: 0000-0002-6223-4465

E-mail: kurlov@ihim.uran.ru

Aleksey S. Kurlov – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Head of the Laboratory of nonstoichiometric compounds of Institute of Solid State Chemistry of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

ORCID: 0000-0002-6223-4465

E-mail: kurlov@ihim.uran.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

С. В. Брякунов – проведение экспериментов, обработка результатов исследований.

А. С. Курлов – формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, анализ результатов исследований, подготовка текста, формулировка выводов.

S. V. Briakunov – conducting the experiments, processing of the research results.

A. S. Kurlov – formation of the main concept, goal and objectives of the study, analysis of the research results, writing the text, formulation of the conclusions.

Статья поступила 19.04.2022 г.
Доработана 02.06.2022 г.
Принята к публикации 06.06.2022 г.

Received 19.04.2022
Revised 02.06.2022
Accepted 06.06.2022



УДК 621.45.038.7

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-1-63-74>

Научная статья

Research article



Влияние никеля на состав, структуру и свойства покрытий Ti–Cr–N

А. В. Черногор, И. В. Блинков[✉], Д. С. Белов,
В. С. Сергеевнин, А. П. Демиров

Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
Россия, 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4

✉ biv@misis.ru

Аннотация. Исследовано влияние никеля на структуру и свойства ионно-плазменных покрытий Ti–Cr–N, полученных методом arc-PVD. При содержании никеля до 11,9 ат. % покрытие состоит из Cr₂N, Ti_{1–x}Cr_xN и металлического Ni. При дальнейшем увеличении концентрации Ni в покрытии образуется интерметаллид Ni₃Ti. Методом просвечивающей электронной микроскопии изучена структура покрытий. Для покрытий системы Ti–Cr–N характерно столбчатое строение структуры, в столбцах которой, вследствие полной растворимости TiN и Cr₂N и планетарного вращения подложек, приводящего к послойной укладке компонентов испаряемых катодов, образуются субслои Ti_{1–x}Cr_xN и Ti_{1–y}Cr_yN ($x > y$) толщиной несколько нанометров с переменной концентрацией титана и хрома и субслои Cr₂N порядка 25 нм. Данная структура сохраняется и для покрытий системы Ti–Cr–N–Ni с малой концентрацией никеля (порядка десятых долей ат. %). Однако при этом наблюдаются измельчение размера столбцов и рост двуслоных сжимающих напряжений с 6,7 до 9,7 ГПа, что приводит к повышению твердости от 30 до 42 ГПа. Для покрытий с высоким содержанием никеля характерна многослойная архитектура с равноосной поликристаллической структурой нанозерен в слоях. По мере увеличения концентрации Ni твердость покрытия снижается до 16,7 ГПа, что связано с возрастанием доли относительно мягкого никеля в покрытии и уменьшением величины макронапряжений до –0,6 ГПа. При этом интенсивность изнашивания увеличивается с $3 \cdot 10^{-15}$ до $5 \cdot 10^{-15}$ м³/(Н·м). Исследуемые покрытия систем Ti–Cr–N и Ti–Cr–N–Ni обладают стойкостью к адгезионному и когезионному разрушению. С ростом содержания никеля при измерительном царапании разрушение покрытий происходит исключительно вследствие пластического деформирования.

Ключевые слова: керамические покрытия, керамикометаллические покрытия, износостойкость, трибология, нитриды, твердость

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-19-00555, <https://rscf.ru/project/19-19-00555/>

Авторы выражают благодарности доктору технических наук Ф.В. Кирюханцеву-Корнееву (НИТУ МИСИС) за помощь в проведении исследований по жаростойкости покрытий.

Для цитирования: Черногор А.В., Блинков И.В., Белов Д.С., Сергеевнин В.С., Демиров А.П. Влияние никеля на состав, структуру и свойства покрытий Ti–Cr–N. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2023;17(1):63–74. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-1-63-74>

The influence of Ni on the composition, structure and properties of Ti–Cr–N coatings

A. V. Chernogor, I. V. Blinkov[✉], D. S. Belov,
V. S. Sergevnin, A. P. Demirov

National University of Science and Technology “MISIS”,
4 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russian Federation

✉ biv@misis.ru

Abstract. The influence of nickel on the structure and properties of Ti–Cr–N ion-plasma coatings obtained by arc-PVD method has been studied. With a nickel content of up to 11.9 at. %, the coating consists of Cr_2N , $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$, and metallic Ni. Upon further increase in Ni concentration in the coating, intermetallic compound Ni_3Ti is formed. The structure of the coatings was studied using the transmission electron microscopy. The coatings of Ti–Cr–N system are characterized by a columnar structure, in the columns of which $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ and $\text{Ti}_{1-y}\text{Cr}_y\text{N}$ ($x > y$) sublayers, being several nanometers thick and containing variable concentration of titanium and chromium, as well as Cr_2N sublayers of about 25 nm are formed due to the complete solubility of TiN and Cr_2N and the planetary rotation of the substrates, resulting in layer-by-layer stacking of the components of the evaporated cathodes. This structure remains intact in coatings of Ti–Cr–N–Ni system with a low nickel concentration (on the order of tenths of at. %). However, upon that, the column size refinement and an increase in biaxial compressive stresses from 6.7 to 9.7 GPa are observed, which results in an increase in hardness from 30 to 42 GPa. The coatings with a high nickel content are characterized by a multilayer architecture with an equiaxed polycrystalline structure of nanograins in layers. As Ni concentration increases, the hardness of the coating decreases to 16.7 GPa, which is associated with an increase in the fraction of relatively soft nickel in the coating and a decrease in macrostresses to -0.6 GPa. Upon that, the wear intensity increases from $3 \cdot 10^{-15}$ to $5 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$. The studied coatings of Ti–Cr–N and Ti–Cr–N–Ni systems are resistant to adhesive and cohesive destruction. With an increase in the nickel content upon measuring scratching, the destruction of the coatings occurs exclusively due to the plastic deformation.

Keywords: ceramic coatings, ceramic and metal coatings, wear resistance, tribology, nitrides, hardness

Acknowledgements: the study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 19-19-00555, <https://rscf.ru/project/19-19-00555/>

The authors express their gratitude to the Doctor of engineering sciences F. V. Kiryukhantsev-Korneev for his help in conducting research on the heat resistance of coatings.

For citation: Chernogor A.V., Blinkov I.V., Belov D.S., Sergevnnin V.S., Demirov A.P. The influence of Ni on the composition, structure and properties of Ti–Cr–N coatings. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(1):63–74. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-1-63-74>

Введение

В настоящее время исследования упрочняющих и адаптируемых к условиям трения покрытий направлены на разработку их на основе многофазных систем, в которых присутствие различных элементов и фаз существенно изменяет свойства по отношению к двухкомпонентным покрытиям [1–5]. Системы на основе нитридов переходных металлов характеризуются повышенными механическими свойствами. Так, трехкомпонентные системы Ti–Cr–N, Cr–Mo–N и Ti–Mo–N значительно превосходят по твердости, трибологическим свойствам и жаростойкости двухкомпонентные системы Me–N [3; 5–9]. Интерес представляют покрытия на основе Ti–Cr–N–Ni, в которых нитридные фазы на основе хрома и титана обеспечивают сочетание жаростойкости [10] и высокой твердости [5; 7]. Введение в нитридные покрытия металлов с низким сродством к азоту и ограниченной растворимостью в них, например никеля, способствует, благодаря измельчению нитридной фазы и формированию дисперсно-упрочненной структуры с пластичным каркасом никеля, созданию материала с высокой вязкостью, сочетающейся с твердостью [11]. Повышенные эксплуатационные свойства данных покрытий будут во многом определяться возможностью управлять составом и структурой осаждаемого материала.

Анализ литературных данных свидетельствует об отсутствии исследований в этой области для

покрытий систем Ti–Cr–N–Ni. Исходя из этого была поставлена цель изучить влияние никеля на процессы структурообразования, фазообразования и свойства данных покрытий.

Методика исследований

Покрытия наносились на подложки из сплавов ВК6 методом arc-PVD с использованием трехкатодной вакуумно-дуговой ионно-плазменной установки, оборудованной двумя магнитными сепараторами капельной фракции. Планетарное вращение подложкодержателей обеспечивает образование покрытия с двухуровневой структурой, включающей слои, получаемые при вращении подложкодержателей вокруг оси столика, и субслои толщиной в несколько нанометров с выраженной границей раздела, которые формируются за счет вращения подложкодержателей вокруг своей оси [12]. Сила тока дуги, испаряющей катоды, определялась исходя из ее величины, обеспечивающей стабильное горение дуги и отсутствие в формируемом плазменном потоке заметного количества капельной фазы. Сила тока при испарении катодов из TiNi, Cr и Ti составляла соответственно 120, 120 и 130 А. Все покрытия наносились в течение 90 мин при отрицательном потенциале смещения $U_b = 120$ В, подаваемом на подложку, и парциальном давлении азота и аргона 0,8 и 0,6 Па соответственно.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на установке «D8 Discover» (Bruker AXS, Германия) в медном излучении. Съемка осуществлялась методом скользящего пучка при угле $2\theta = 3^\circ$ и шаге $0,01^\circ$. Макронапряженное состояние покрытий было изучено по методу $\sin^2\psi$. Энергия связи и состав покрытий исследовались методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на установке «VersaProbeII» (ULVAC-PHI Inc., США). Возбуждение фотоэмиссии выполнялось в монохромном излучении AlK_α мощностью 25 Вт и диаметром пучка 100 мкм. Спектры снимали при энергии пропускания анализатора 11,75 эВ и плотности сбора данных 0,1 эВ/шаг. Дополнительно были изучены концентрационные профили покрытий, полученные последовательным ионным (Ar) травлением со скоростью 9,4 нм/мин при энергии ионов 2 кэВ и растре 2×2 мм.

Элементный состав, морфологию поверхности покрытий до и после окисления, а также дорожку износа после трибологических исследований исследовали на растровом электроном микроскопе JSM-7600F с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии JED-2300F (JEOL, Япония). Жаростойкость покрытий оценивали по глубине проникновения кислорода в образцы твердых сплавов с покрытием. Концентрационные профили элементов по толщине образцов после окислительного отжига определяли методом высокочастотной оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ВЧОЭСТР/GDOES). Исследования проводили на приборе «Profilер 2» (Horiba Jobin Yvon, Франция). Разрешение по концентрации химических элементов, содержащихся в покрытии, составляло 0,01 ат. %.

Структуру покрытий изучали на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM 2100 высокого разрешения (JEOL, Япония). В качестве проб использовались тонкие ламели покрытия, полученные ионным травлением. Измерение механических свойств (твердость, модуль Юнга, доля работы упругой и пластической деформации) при индентировании прово-

дили на установке «CSM Micro-Hardner Tester» (CSM Instruments SA, Швейцария). Измерительное царапание образцов с покрытиями осуществляли на скретч-тестере «Revetest» в соответствии с «Методикой выполнения измерений адгезионной и когезионной прочности на скретч-тестере «Revetest» фирмы CSM (Швейцария) МВИ АКП/09» (ФР.1.28.2010.07503). Коэффициент трения и износ измеряли на установке «Tribometer T50» (Nanovea, США) по методу *pin-on-disk* с контртелом из Al_2O_3 , нагрузкой 5 Н, скоростью 0,1 м/с, радиусом дорожки 6 мм. Профиль дорожки трения определялся с использованием оптического профилометра WYKO NT1100 (Veeco, США).

Результаты и их обсуждение

Элементный состав полученных покрытий представлен в таблице. Изменение состава достигалось путем различного расположения используемых катодов (TiNi, Cr и Ti) в соответствующих испарительных узлах установки с учетом того, что в них, при наличии магнитных сепараторов, теряется до 80 % испарившегося материала [12].

В работе было принято обозначение получаемых покрытий как $Ti_xCr_{1-x}N_y-zNi$, где x – относительная концентрация хрома, полученная из отношения концентрации хрома к сумме концентраций хрома и титана, отн. ед.; y – относительная концентрация азота, полученная из отношения концентрации азота к сумме концентраций хрома и титана, отн. ед.; z – абсолютная концентрация никеля, ат. %.

Методом РФА для покрытий систем Ti–Cr–N–Ni с концентрацией никеля вплоть до 11,3 ат. % не обнаружено фаз, содержащих никель. При этом, согласно РФЭС, энергия связи фотоэлектронов никеля в этих покрытиях составляет порядка 852,4 эВ, что свидетельствует о наличии только металлической фазы Ni [13]. Это связано с тем, что никель характеризуется слабым термодинамическим сродством к азоту и не образует нитридной фазы в отличие от других

Элементный и фазовый состав покрытий
The elemental and phase composition of the coatings

Покрытие	Элементный состав, ат. %				Фазовый состав
	Ti	Cr	Ni	N	
$Ti_{0,43}Cr_{0,57}N_{0,89}$	22,9	30,1	–	47	$Ti_xCr_{1-x}N$
$Ti_{0,34}Cr_{0,66}N_{0,75}-0,1Ni$	19,4	37,5	0,1	43	$Ti_xCr_{1-x}N$
$Ti_{0,15}Cr_{0,85}N_{0,51}-8,7Ni$	9,2	51,1	8,7	31	Ni, $Ti_xCr_{1-x}N$, Cr_2N
$Ti_{0,26}Cr_{0,74}N_{0,83}-10,9Ni$	12,4	36,3	10,3	41	$Ti_xCr_{1-x}N$, Ni
$Ti_{0,25}Cr_{0,75}N_{0,76}-11,3Ni$	12,5	37,2	11,3	39	$Ti_xCr_{1-x}N$, Ni
$Ti_{0,72}Cr_{0,28}N_{1,84}-13,8Ni$	21,7	8,6	13,7	56	Ni, Ni_3Ti , $Ti_xCr_{1-x}N$
$Ti_{0,94}Cr_{0,06}N_{0,70}-36,8Ni$	33,4	1,9	36,7	28	Ni, Ni_3Ti , $Ti_xCr_{1-x}N$

элементов покрытия [14–17]. С учетом низкой растворимости никеля в нитридах, а также отсутствия линий его дифракции на дифрактограммах, можно предположить, что никель находится в покрытии в рентгеноаморфном состоянии, что соответствует результатам, представленным в работе [11].

РФЭ-спектры, полученные с использованием метода послойного травления, свидетельствуют об образовании твердого раствора сложного нитрида для покрытия Ti–Cr–N (рис. 1). Энергии связи $N1s$ и $Ti2p_{3/2}$ лежат в области значений, характерных для нитрида титана (396,6 и 455,5 эВ соответственно [18]). Энергия связи $Cr2p_{3/2}$ по мере увеличения концентрации Ti уменьшается с 575,5 до 574,5 эВ (энергия связи $Cr2p_{3/2}$ для соединения CrN составляет 575,8 эВ, Cr_2N – 576,1 эВ, для металлического Cr – 574,0 эВ [19]). Изменение энергии связи фотоэлектронов хрома в зависимости от его концентрации

и концентрации титана в твердом растворе вызвано повышением доли металлической связи в сложном нитриде (Cr,Ti)N [20]. Его образование возможно в результате близких кристаллографических параметров нитридов титана и хрома и их высокой взаимной растворимости [21; 22].

Для покрытий Ti–Cr–N–Ni с концентрацией не более 11,3 ат. % Ni энергии связи $Cr2p_{3/2}$ и $Ti2p_{3/2}$ в слоях, обогащенных хромом (линия 1 на рис. 2), составляют 574,4 и 455,5 эВ. Поскольку на дифрактограммах покрытий данных составов дифракционные линии Cr_2N и металлического Cr не выявлены, то сдвиг спектра $Cr2p_{3/2}$ в сторону меньшей энергии обусловлен аналогичным для покрытий системы Ti–Cr–N явлением – образованием сложного нитрида. При этом, согласно РФЭ-спектрам азота, энергия связи $N1s$ (397,2 эВ) больше, чем в нитридах стехиометрического состава TiN и CrN (396,6 эВ [19]),

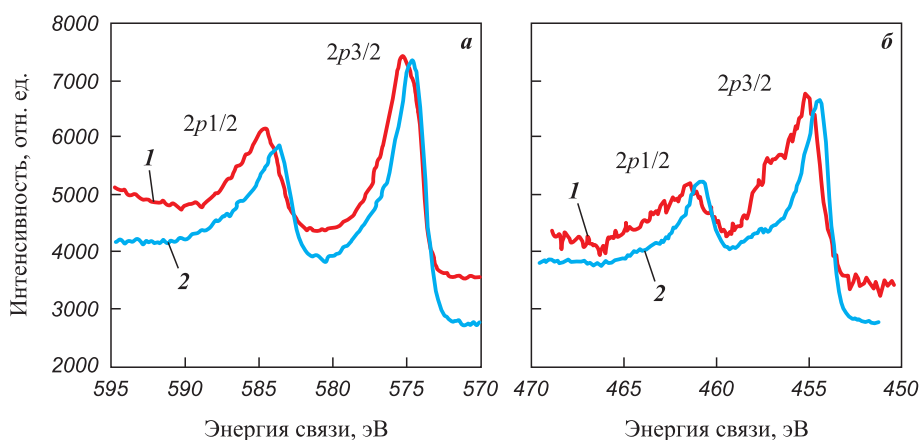


Рис. 1. РФЭ-спектры $Cr2p$ (а) и $Ti2p$ (б) в покрытии $Ti_{0,43}Cr_{0,57}N_{0,89}$ в областях с концентрациями Cr и Ti соответственно 44 и 8 ат. % (1) и 22 и 26 ат. % (2)

Fig. 1. XPS spectra of $Cr2p$ (a) and $Ti2p$ (b) in $Ti_{0,43}Cr_{0,57}N_{0,89}$ coating in the areas with Cr and Ti concentrations of 44 and 8 at. % (1), and 22 and 26 at. % (2), correspondingly

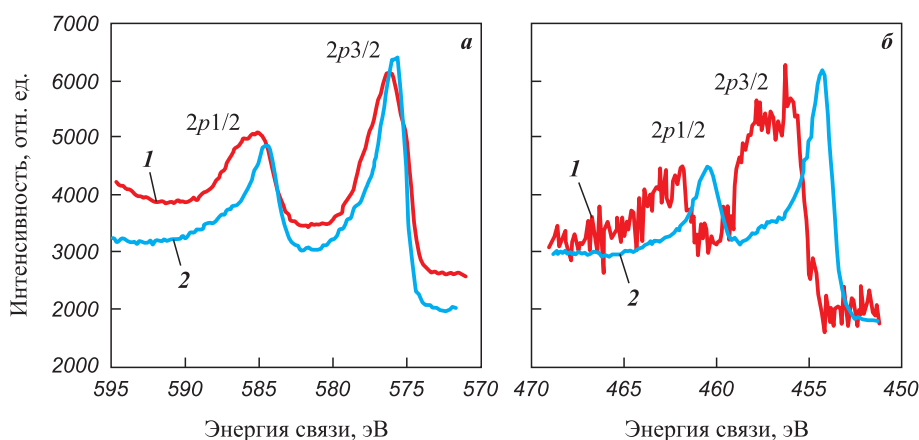


Рис. 2. РФЭ-спектры $Cr2p$ (а) и $Ti2p$ (б) в покрытиях $Ti_{0,34}Cr_{0,66}N_{0,75}-0,1Ni$ в областях с концентрациями Cr и Ti соответственно 47 и 8 ат. % (1) и 25 и 24 ат. % (2)

Fig. 2. XPS spectra of $Cr2p$ (a) and $Ti2p$ (b) in $Ti_{0,34}Cr_{0,66}N_{0,75}-0,1Ni$ coatings in the areas with Cr) and Ti concentrations of 47 and 8 at. % (1), and 25 and 24 at. % (2), correspondingly

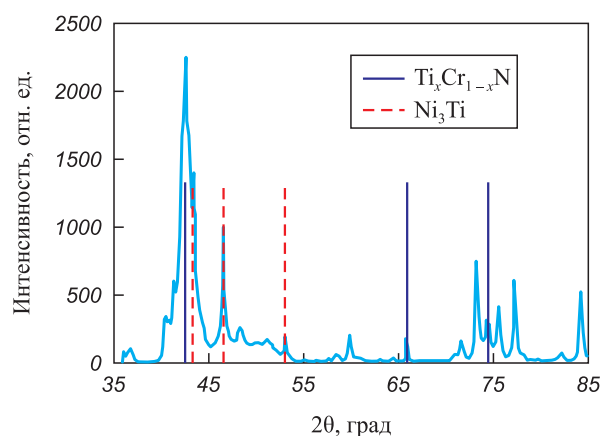


Рис. 3. Дифрактограмма покрытий $\text{Ti}_{0.72}\text{Cr}_{0.28}\text{N}_{1.84}-13.8\text{Ni}$

Fig. 3. The diffraction pattern of $\text{Ti}_{0.72}\text{Cr}_{0.28}\text{N}_{1.84}-13.8\text{Ni}$ coatings

что свидетельствует о нестехиометричности нитридов Ti и Cr и подтверждается соотношением $\text{N}/(\text{Ti} + \text{Cr})$, лежащим в интервале от 0,75 до 0,83.

При увеличении концентрации никеля выше 13 ат. % в покрытия наряду с твердым раствором $\text{Ti}_x\text{Cr}_{1-x}\text{N}$ и металлическим никелем происходит фор-

мирование интерметаллида Ti_3Ni , как это видно на дифрактограмме для покрытий $\text{Ti}_{0.72}\text{Cr}_{0.28}\text{N}_{1.84}-13.8\text{Ni}$ (рис. 3).

Повышение концентрации никеля в покрытиях Ti–Cr–N–Ni сопровождается изменением их морфологии (рис. 4). Покрытия с концентрацией никеля менее 13,8 ат. % характеризуются плотной ячеистой поверхностью, формирование которой происходит в результате реплики поверхности подложки покрытием. При повышенных концентрациях Ni покрытия разрыхляются и становятся более шероховатыми вследствие образования большого количества капельной фазы, плохо смачивающей нитриды [11].

Согласно данным ПЭМ (рис. 5), никель также влияет на структуру покрытий. Так, для систем Ti–Cr–N покрытия имеют столбчатое строение с размером столбцов порядка 400–500 нм (рис. 5, а). Введение никеля в эту систему в концентрациях до 3 ат. % приводит к измельчению структуры, которая по-прежнему характеризуется выраженными столбцами, вытянутыми в направлении роста покрытия, размером порядка 220–300 нм (рис. 5, б). При этом на изображениях ПЭМ для этих образцов отчетливо

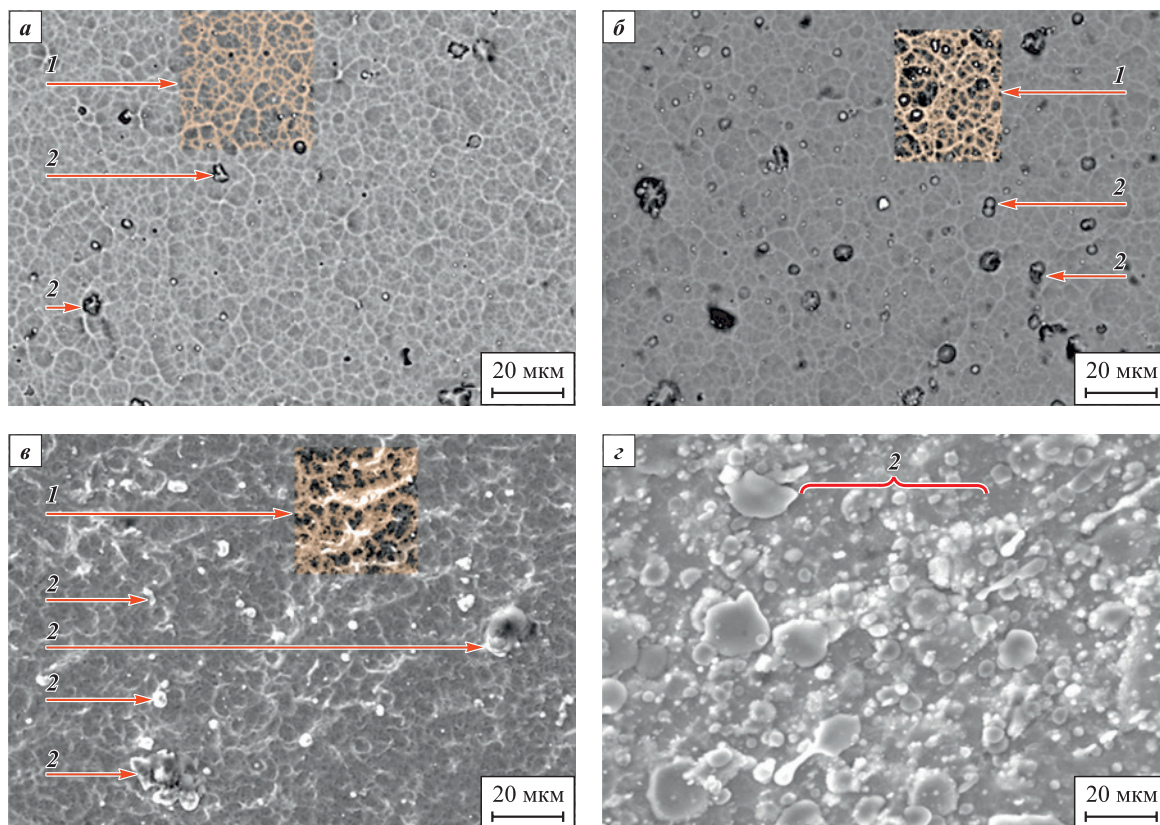


Рис. 4. Морфология покрытий систем Ti–Cr–N и Ti–Cr–N–Ni

$a - \text{Ti}_{0.43}\text{Cr}_{0.57}\text{N}_{0.89}$, $b - \text{Ti}_{0.34}\text{Cr}_{0.66}\text{N}_{0.75}-0.1\text{Ni}$, $в - \text{Ti}_{0.15}\text{Cr}_{0.85}\text{N}_{0.51}-8.7\text{Ni}$, $г - \text{Ti}_{0.94}\text{Cr}_{0.06}\text{N}_{0.70}-36.8\text{Ni}$
1 – элементы ячеистой структуры поверхности, 2 – капельная фаза

Fig. 4. The morphology of coatings of Ti–Cr–N and Ti–Cr–N–Ni systems

$a - \text{Ti}_{0.43}\text{Cr}_{0.57}\text{N}_{0.89}$, $b - \text{Ti}_{0.34}\text{Cr}_{0.66}\text{N}_{0.75}-0.1\text{Ni}$, $в - \text{Ti}_{0.15}\text{Cr}_{0.85}\text{N}_{0.51}-8.7\text{Ni}$, $г - \text{Ti}_{0.94}\text{Cr}_{0.06}\text{N}_{0.70}-36.8\text{Ni}$
1 – the elements of the cellular structure of the surface, 2 – droplet phase

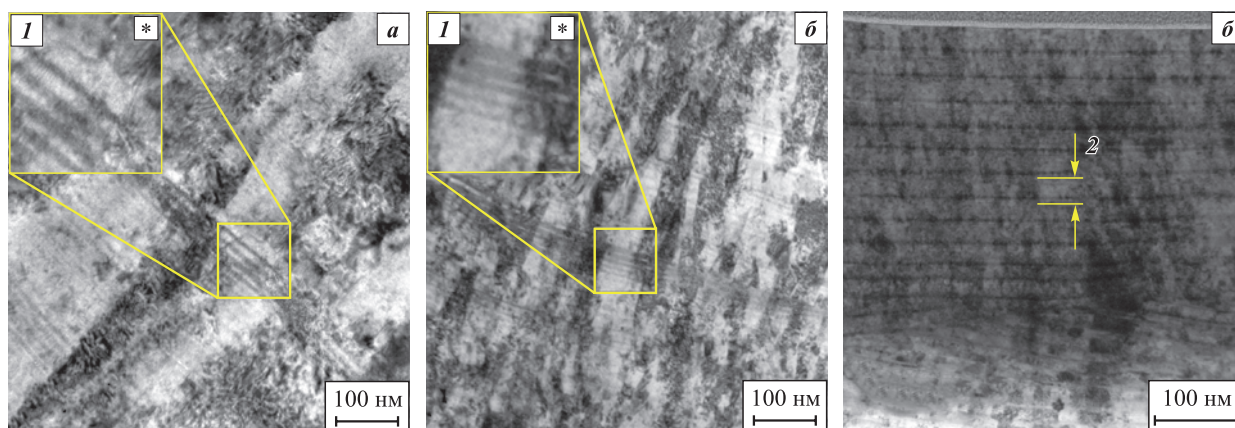


Рис. 5. ПЭМ-изображение поперечного сечения покрытий Ti–Cr–N–Ni, сформированных при $U_b = 120$ В

$a - \text{Ti}_{0,43}\text{Cr}_{0,57}\text{N}$, $б - \text{Ti}_{0,34}\text{Cr}_{0,66}\text{N}-0,1\text{Ni}$, $в - \text{Ti}_{0,26}\text{Cr}_{0,74}\text{N}-10,9\text{Ni}$
1 – субслой в объеме столбцов, 2 – период модуляции

Fig. 5. The TEM image of the cross section of Ti–Cr–N–Ni coatings formed at $U_b = 120$ V

$a - \text{Ti}_{0,43}\text{Cr}_{0,57}\text{N}$, $б - \text{Ti}_{0,34}\text{Cr}_{0,66}\text{N}-0,1\text{Ni}$, $в - \text{Ti}_{0,26}\text{Cr}_{0,74}\text{N}-10,9\text{Ni}$
1 – sublayers in column volume, 2 – modulation period

видно, что столбцы состоят из субслоев толщиной от нескольких нанометров до 25 нм. Согласно моделированию массопереноса плазмы и роста покрытий данных систем [23], они появляются в результате планетарного вращения подложек относительно испаряемых катодов и состоят из твердых растворов переменной концентрации титана и хрома ($\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ и $\text{Ti}_{1-y}\text{Cr}_y\text{N}$ ($x > y$)) и Cr_2N . При последующем увеличении концентрации никеля вплоть до 12 ат. % покрытия уже характеризуются многослойной поликристаллической архитектурой с периодом модуляции 25 нм и средним размером зерна 18 нм (рис. 5, в). Эти результаты могут свидетельствовать о том, что вследствие низкой растворимости никеля в нитридах он препятствует их росту, измельчает структуру и изменяет архитектуру покрытий.

Особенностью покрытий $\text{Ti}_{0,43}\text{Cr}_{0,57}\text{N}_{0,89}$ и $\text{Ti}_{0,34}\text{Cr}_{0,66}\text{N}_{0,75}-0,1\text{Ni}$ являются высокие сжимающие макронапряжения, которые составляют 6,7 и 9,7 ГПа соответственно. Известно, что для нитридных покрытий, полученных методом ионно-плазменного вакуумно-дугового осаждения, сжимающие макронапряжения могут находиться в диапазоне от 4 до 12 ГПа. Формирование такой «высоконапряженной» структуры связано, в первую очередь, с ее дефектностью – при напылении покрытий поток высокоэнергетических частиц, бомбардирующих поверхность, способствует появлению большого числа точечных и линейных дефектов [24]. Введение никеля повышает величину макронапряжений из-за измельчения нитридных зерен с учетом того, что увеличение протяженности границы разделов приводит к росту количества зернограницных дефектов. Для покрытий с высоким содержанием никеля (>12 ат. %) происходит существенное снижение макронапряже-

ний ввиду эффекта их релаксации вследствие пластической деформации никеля в поле возникающих напряжений.

Термическая стабильность состава и структуры покрытий изучалась после их высокотемпературного отжига в вакууме при температурах 650 и 850 °С. Для образцов Ti–Cr–N и Ti–Cr–N–Ni с низким содержанием никеля по мере отжига характерно (рис. 6) расщепление дифракционных линий, соответствующих соединению TiCrN, на TiN и CrN. По всей вероятности, это происходит из-за растворения граничащих субслоев $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ и $\text{Ti}_{1-y}\text{Cr}_y\text{N}$ ($x > y$) с разной концентрацией титана и хрома с образованием твердых растворов усредненного состава, обогащенных титаном и хромом, которые мы и наблюдаем на дифрактограммах. Эти выводы также подтверждаются изображениями ПЭМ (рис. 7), на которых видно увеличение среднего размера зерна после отжига.

При окислительном отжиге при $t = 800$ °С покрытий $\text{Ti}_{0,43}\text{Cr}_{0,57}\text{N}_{0,89}$ с концентрацией хрома 27 ат. % в них, согласно данным РФЭС, формируются фазы Cr_2O_3 и TiO_2 , концентрация кислорода в покрытии составляет $\sim 4\div 5$ ат. % при толщине окисленного слоя около 0,25 мкм (рис. 8). При этом покрытие сохраняет сплошность. При увеличении температуры окисления до 850 °С содержание кислорода в покрытии данного состава возрастает до ~ 19 ат. %. С учетом значительных различий молярных объемов оксида и нитрида титана поверхностный слой покрытия разрыхляется, его барьерные функции в отношении кислорода снижаются, глубина проникновения кислорода в покрытие достигает 0,8 мкм, о чем свидетельствуют данные ВЧОЭСТР (рис. 9). Анализ поверхности покрытий методом РЭМ (рис. 9) в этом случае показал разрушительное окисление образцов

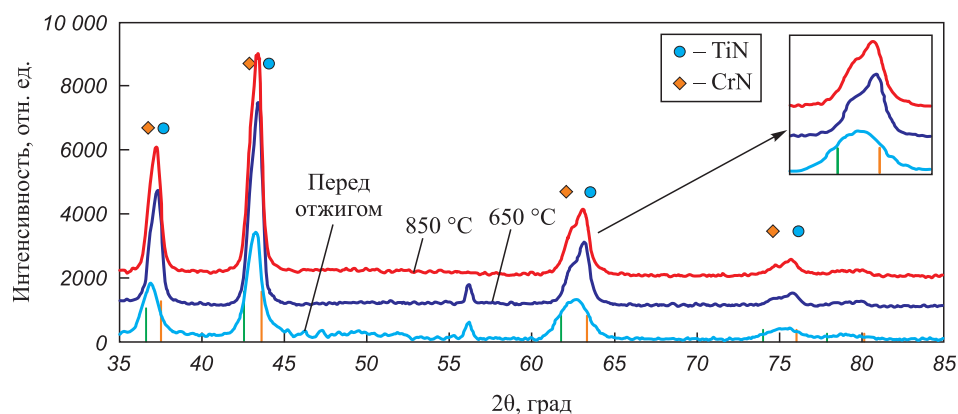


Рис. 6. Дифрактограммы покрытий Ti–Cr–N до и после отжига

Fig. 6. The diffraction patterns of Ti–Cr–N coatings prior to and after the annealing

данного состава, характеризующееся локальным вскрытием покрытия до подложки.

По мере роста концентрации хрома до 36 ат. % доля кислорода в покрытии после окислительного отжига при $t = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ снижается до 14 ат. % с уменьшением глубины окисленного слоя до 0,4 мкм, но на

поверхности образцов по-прежнему наблюдаются участки локального вскрытия покрытия до подложки (рис. 10).

Методом микроиндентирования были получены данные о твердости исследованных покрытий (рис. 11), согласно которым наибольшей твер-

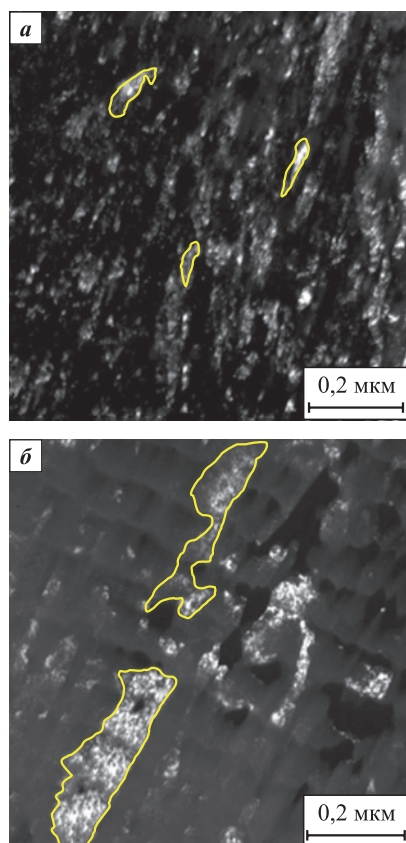


Рис. 7. ПЭМ-изображения структуры образцов Ti–Cr–N–Ni до (а) и после (б) отжига

Выделены вытянутые в направлении роста зерна покрытия

Fig. 7. The TEM images of the structure of Ti–Cr–N–Ni samples prior to (a) and after (b) the annealing

The coating grains elongated in the direction of growth are identified

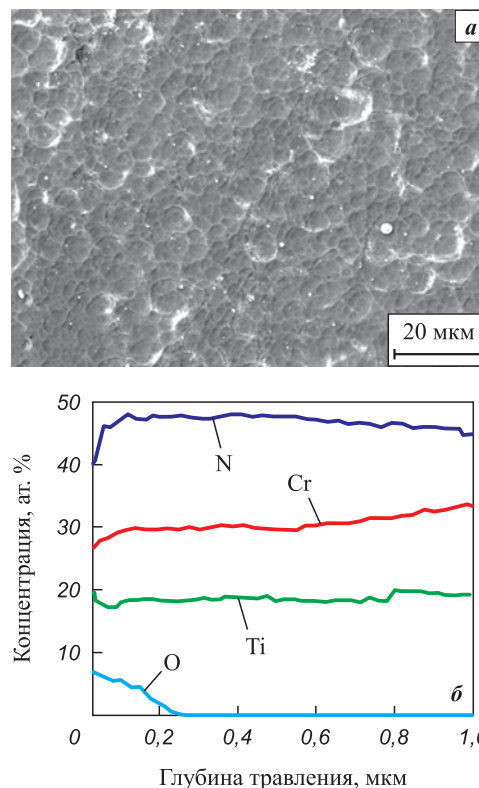


Рис. 8. Изображение поверхности (а) и концентрационный профиль распределения элементов (б) в покрытии $\text{Ti}_{0.43}\text{Cr}_{0.57}\text{N}_{0.89}-0.1\text{Ni}$ после окислительного отжига при $t = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$

Fig. 8. The image of the surface (a) and the concentration profile of the distribution of elements (b) in $\text{Ti}_{0.43}\text{Cr}_{0.57}\text{N}_{0.89}-0.1\text{Ni}$ coating after oxidative annealing at $t = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$

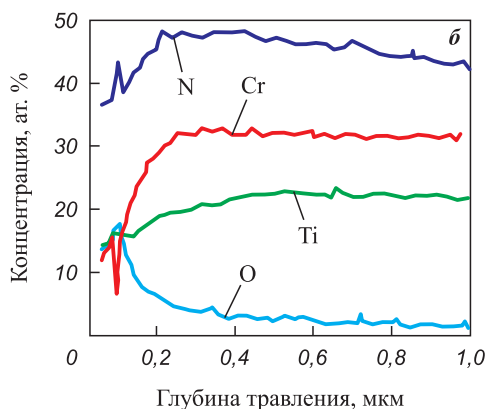
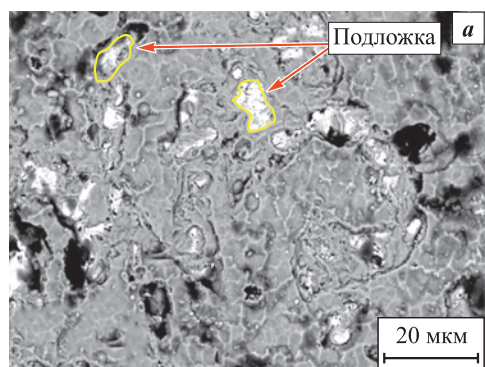


Рис. 9. Изображение поверхности (а) и концентрационный профиль распределения элементов (б) в покрытии $\text{Ti}_{0.43}\text{Cr}_{0.57}\text{N}_{0.89}-0.1\text{Ni}$ после окислительного отжига при $t = 850^\circ\text{C}$

Fig. 9. The image of the surface (а) and the concentration profile of the distribution of elements (б) in $\text{Ti}_{0.43}\text{Cr}_{0.57}\text{N}_{0.89}-0.1\text{Ni}$ coating after oxidative annealing at $t = 850^\circ\text{C}$

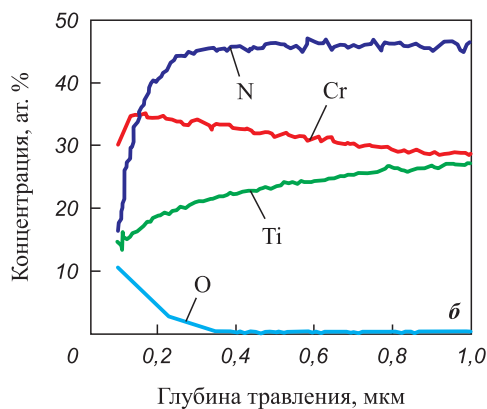
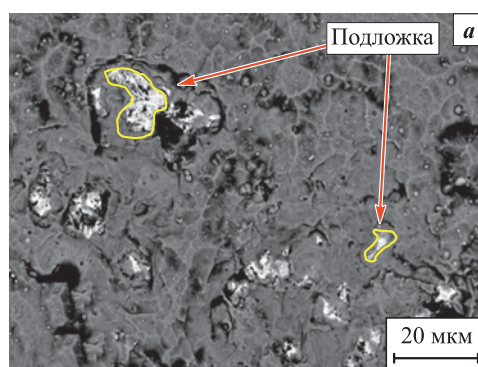


Рис. 10. Изображение поверхности (а) и концентрационный профиль распределения элементов (б) в покрытии $\text{Ti}_{0.34}\text{Cr}_{0.66}\text{N}_{0.75}-0.1\text{Ni}$ после окислительного отжига при $t = 850^\circ\text{C}$

Fig. 10. The image of the surface (а) and the concentration profile of the distribution of elements (б) in $\text{Ti}_{0.34}\text{Cr}_{0.66}\text{N}_{0.75}-0.1\text{Ni}$ coating after oxidative annealing at $t = 850^\circ\text{C}$

достью (порядка 42 ГПа) характеризуются покрытия $\text{Ti}_{0.34}\text{Cr}_{0.66}\text{N}_{0.75}-0.1\text{Ni}$, что можно объяснить большой величиной уровня сжимающих макронапряжений [25], которые составляют 9,7 ГПа. С увеличением концентрации никеля происходит снижение твердости покрытий до 16 ГПа (при содержании никеля 13,8 ат. %), что связано с увеличившейся концентрацией пластичной металлической фазы Ni в составе покрытия.

Результаты измерительного царапания (рис. 12 и 13) свидетельствуют о том, что у покрытий систем Ti–Cr–N и Ti–Cr–N–Ni (1 ат. % Ni) вплоть до нагрузок 75 Н в теле царапины не обнаруживаются сколы и трещины, износ покрытия заключается в частичном истирании выступающих неровностей покрытия и пластическом выдавливании материала из тела царапины. При достижении нагрузки 75 Н на дне царапины начинают формироваться трещины (Lc1), что сопровождается резким ростом амплитуды акустической эмиссии, а при нагрузке ~85–87 Н (Lc3) происходит локальное появление подложки. Такая высокая вязкость разрушения и сопротивле-

ние изнашиванию при измерительном царапании свидетельствуют о высокой когезионной прочности покрытий и их адгезионной прочности с подложкой,

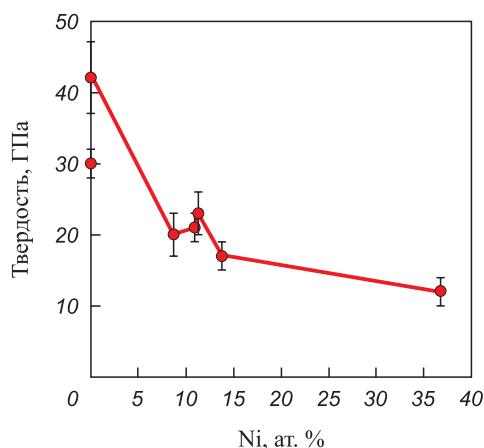


Рис. 11. Влияние концентрации никеля на твердость покрытий Ti–Cr–N–Ni

Fig. 11. The influence of nickel concentration on the hardness of Ti–Cr–N–Ni coatings

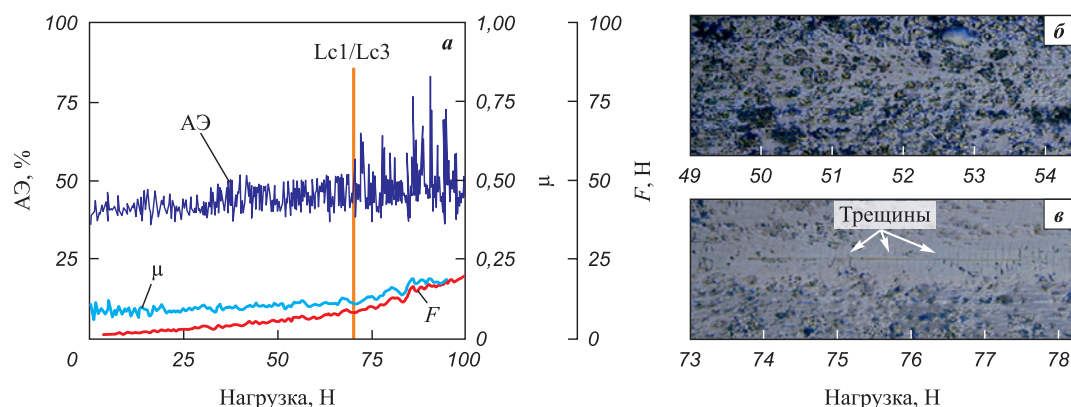


Рис. 12. Зависимость акустической эмиссии (АЭ), силы трения (F) и коэффициента трения (μ) от нагрузки при измерительном царапании (а) и изображения царапины (б, е) для покрытий $\text{Ti}_{0.43}\text{Cr}_{0.57}\text{N}_{0.89}$

Fig. 12. The dependence of acoustic emission (AE), friction force (F) and friction coefficient (μ) on the load upon measuring scratching (a) and scratch images (б, е) for $\text{Ti}_{0.43}\text{Cr}_{0.57}\text{N}_{0.89}$ coatings

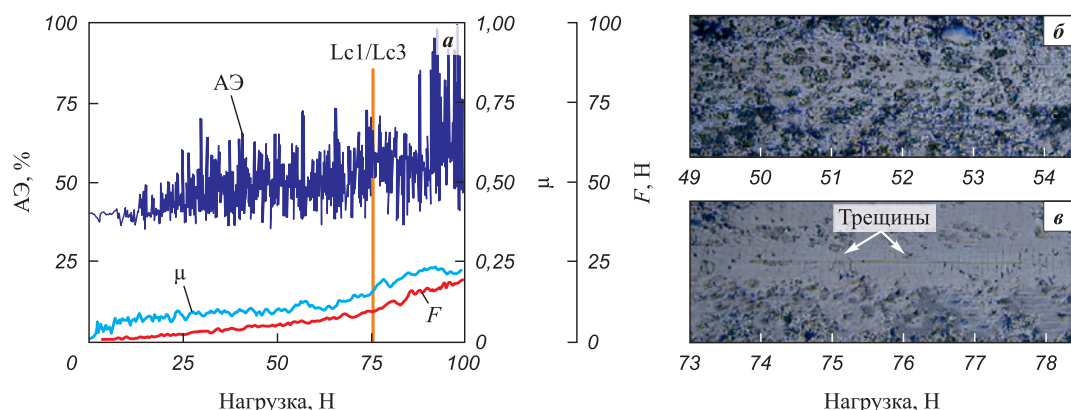


Рис. 13. Зависимость акустической эмиссии (АЭ), силы трения (F) и коэффициента трения (μ) от нагрузки при измерительном царапании (а) и изображения царапины (б, е) для покрытий $\text{Ti}_{0.34}\text{Cr}_{0.66}\text{N}_{0.75}-0.1\text{Ni}$

Fig. 13. The dependence of acoustic emission (AE), friction force (F) and friction coefficient (μ) on the load upon measuring scratching (a) and scratch images (б, е) for $\text{Ti}_{0.34}\text{Cr}_{0.66}\text{N}_{0.75}-0.1\text{Ni}$ coatings

что определяется высокими значениями сжимающих напряжений, реализующихся в покрытиях [26].

Увеличение пластичности материала покрытий Ti–Cr–N–Ni с ростом концентрации Ni приводит к существенному изменению характера его разрушения при царапании. Покрытие разрушается через пластическую деформацию во всем диапазоне прикладываемых нагрузок в отсутствие трещинообразования. Об этом свидетельствуют данные акустической эмиссии и визуальные наблюдения царапины (рис. 14). Разрушение покрытия происходит выдавливанием материала из тела царапины. При нагрузках на индентор более 90 Н покрытие сохраняет свою сплошность. Данный характер разрушения объясняется влиянием пластичной составляющей в его составе (Ni) на релаксацию напряжений, возникающих в покрытии при царапании.

При введении 0,1 ат. % никеля в покрытия Ti–Cr–N коэффициент трения возрастает с 0,6 до 0,7

(рис. 15). Снижение износостойкости покрытий не наблюдается, и интенсивность изнашивания составляет примерно $2,5 \cdot 10^{-15} \text{ м}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$. Рост коэффициента трения связан с увеличением твердости покрытий (с 30 до 42 ГПа) и снижением вязкости их разрушения, о чем свидетельствует уменьшение доли пластической деформации (с 67 до 40 %), определенной при индентировании материала покрытий.

По мере увеличения концентрации никеля в покрытиях от 8,7 до 11,8 ат. % коэффициент изнашивания возрастает с $3 \cdot 10^{-15}$ до $4,8 \cdot 10^{-15} \text{ м}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$ соответственно. Это связано с относительно низкой твердостью покрытий.

Закключение

Полученные методом arc-PVD покрытия Ti–Cr–Ni–N состоят из нитридов Cr_2N , $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}_y$ и металлического Ni. Формирование интерметаллидов на

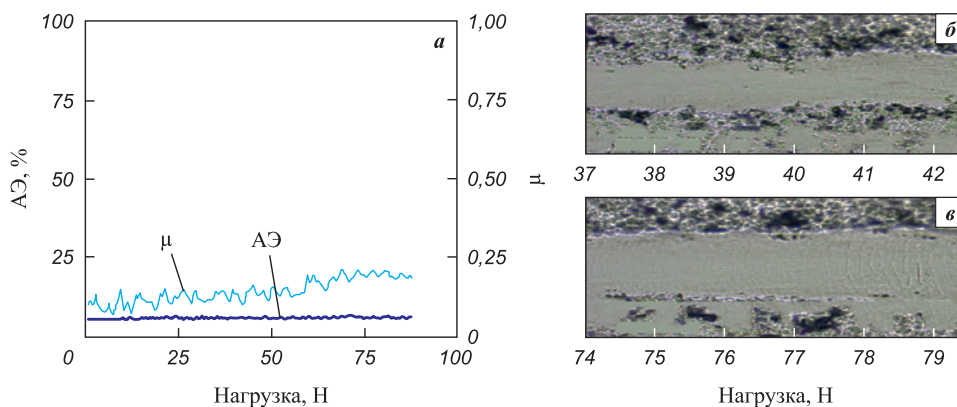


Рис. 14. Зависимость акустической эмиссии (АЭ) и коэффициента трения (μ) от нагрузки при измерительном царапании (а) и изображения царапины (б, в) для покрытий $\text{Ti}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{N}_{0.76}-11.3\text{Ni}$

Fig. 14. The dependence of acoustic emission (AE) and friction coefficient (μ) on the load upon measuring scratching (a) and scratch images (б, в) for $\text{Ti}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{N}_{0.76}-11.3\text{Ni}$ coatings

основе никеля наблюдается только при его концентрациях в покрытии выше 11 ат. %.

Планетарное вращение покрываемых образцов и взаимная растворимость нитридов хрома и титана приводят к формированию сложной архитектуры покрытий, состоящей, при содержании никеля в десятые доли ат. %, из столбчатых зерен $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}_y$, включающих субслои толщиной в несколько нанометров из твердого раствора Ti–Cr–N переменного состава и субслои из Cr_2N толщиной порядка 25 нм. С увеличением содержания никеля в структуре покрытий Ti–Cr–Ni–N образуется многослойная архитектура.

Введение никеля в покрытия Ti–Cr–N, приводящее к измельчению зеренной структуры нитридной фазы, сопровождается ростом сжимающих макронапряжений с 6,7 до 9,7 ГПа (при содержании никеля порядка десятых долей ат. %). При дальнейшем повышении его концентрации значения сжимающих макронапряжений снижаются до 0,6 ГПа. Причиной этого может являться их релаксация через процесс пластического деформирования металлического никеля в полях напряжений.

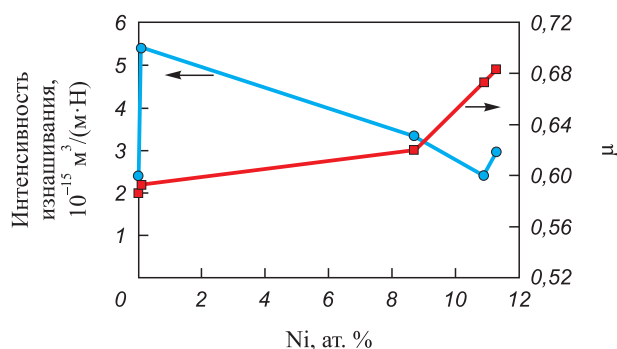


Рис. 15. Влияние концентрации никеля на трибологические свойства покрытий Ti–Cr–Ni–N

Fig. 15. The influence of nickel concentration on the tribological properties of the Ti–Cr–Ni–N coatings

Установлено, что покрытия на основе многокомпонентной системы Ti–Cr–Ni–N, в зависимости от содержания никеля, имеют следующие свойства: твердость 42–16 ГПа; вязкость разрушения, характеризующаяся относительной работой пластического деформирования, 50–65 %; интенсивность изнашивания – до $10^{-15} \text{ m}^3/(\text{m} \cdot \text{H})$; адгезионная прочность с подложкой (Lc3) – более 75–80 Н, жаростойкость – до 850 °С. Покрытия данного состава показали высокую эффективность для защиты от изнашивания в морской воде стального (20Х13) вкладыша в паре с углепластиком в подшипниках скольжения, используемых в узлах трения судовых механизмов [27].

Список литературы / References

1. Martin P. Handbook of deposition technologies for films and coatings: Science, applications and technology. 3rd ed. Amsterdam: William Andrew, 2009. 936 p.
2. Kanoun M.B., Goumri-Said, Jacuen M. Structure and mechanical stability of molybdenum nitrides: A first-principles study. *Physical Review B*. 2007;76(13):1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.134109>
3. Kazmanli M.K., Urgen M., Çakir A.F. Effect of nitrogen pressure, bias voltage and substrate temperature on the phase structure of Mo–N coatings produced by cathodic arc PVD. *Surface and Coatings Technology*. 2003;167(1): 77–82. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00866-6](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00866-6)
4. Gilewicz A., Warcholinski B., Murzynski D. The properties of molybdenum nitride coatings obtained by cathodic arc evaporation. *Surface and Coatings Technology*. 2013;236:149–158. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.09.005>
5. Kumar D.D., Kumar N., Kalaiselvam S. Micro-tribo-mechanical properties of nanocrystalline TiN thin films for small scale device applications. *Tribology International*. 2015; 88:25–30. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.02.031>
6. Vaz F., Ferreira J., Ribeiro E. Influence of nitrogen content on the structural, mechanical and electrical proper-

- ties of TiN thin films. *Surface and Coatings Technology*. 2005;191:317–323.
7. Akbarzadeh M., Shafyei A., Salimijazi H.R. Characterization of TiN, CrN and (Ti, Cr)N coatings deposited by cathodic ARC evaporation. *International Journal of Engineering*. 2014;27(7):1127–1132.
 8. Shan L., Wang Y., Li J.-L., Li H., Lu X., Chen J. Structure and mechanical properties of thick Cr/Cr₂N/CrN multilayer coating deposited by multi-arc ion plating. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2015;25(4):1135–1143. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63708-6](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63708-6)
 9. Song G.-H., Luo Z., Li F., Chen L., He C. Microstructure and indentation toughness of Cr/CrN multilayer coatings by arc ion plating. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2015;25(3):811–816. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63667-6](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63667-6)
 10. Mayerhofer P.H., Willmann H., Mitterer C. Oxidation kinetics of sputtered Cr–N coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2001;146–147:222–228. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01471-2](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01471-2)
 11. Belov D.S., Blinkov I.V., Volkhonskii A.O. The effect of Cu and Ni on the nanostructure and properties of arc-PVD coatings based on titanium nitride. *Surface and Coatings Technology*. 2014;260:186–197. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.09.069>
 12. Chernogor A.V., Blinkov I.V., Belov D.S., Volkhonskiy A.O. Analysis of the structure of multilayer nanocrystalline coatings based on plasma mass transfer parameters calculated by the Monte Carlo method. *Technical Physics Letters*. 2019;45(2):75–78. <https://doi.org/10.1134/S1063785019020056>
 13. Mauchamp N.A., Isobe M., Hamaguchi S. Evaluation of nickel self-sputtering yields by molecular-dynamics simulation. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 2021; 39(4):043005. <https://doi.org/10.1116/6.0000979>
 14. Ferro R., Marazza R. The Mo–N (molybdenum–nitrogen) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1980;1(2): 82–85. <https://doi.org/10.1007/BF02881198>
 15. Okamoto H. N–Ti (nitrogen – titanium). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2013;34(2):151–152. <https://doi.org/10.1007/s11669-012-0153-6>
 16. Frisk K. A thermodynamic evaluation of the Cr–N, Fe–N, Mo–N and Cr–Mo–N systems. *Calphad*. 1991;15(1): 79–106. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(91\)90028-I](https://doi.org/10.1016/0364-5916(91)90028-I)
 17. Guillermet A.F., Frisk K. Thermodynamic properties of ni nitrides and phase stability in the Ni–N system. *International Journal of Thermophysics*. 1991;12(2):417–431. <https://doi.org/10.1007/BF00500762>
 18. Wagner C.D., Naumkin A.V., Kraut-Vass A., Allison J.W., Powell C.J., Rumble J.R.Jr. *NIST standard reference database 20*. 2003;3:251–252.
 19. Lippitz A., Hübert Th. XPS investigations of chromium nitride thin films. *Surface and Coatings Technology*. 2005 200(1–4): 250–253. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.02.091>
 20. Кунченко Ю.В., Кунченко В.В., Неклюдов И.М. Слоистые Ti–Cr–N покрытия, получаемые методом вакуумно-дугового осаждения. *Вопросы атомной науки и техники*. 2007;(2):203–214.
Kunchenko Yu.V., Kunchenko V.V., Neklyudov I.M. Multilayer Ti–Cr–N coatings produced by the vacuum-arc deposition. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki*. 2007;(2):203–214. (In Russ.).
 21. Huang Z., Yu H., Song C., Li S. Precipitation and mechanical property of V-alloyed steel: Role of cooling rate. *Steel Research International*. 2020;91(2):1900444. <https://doi.org/10.1002/srin.201900444>
 22. Qiu, Y., Gao L. Preparation and characterization of CrN/CN and nano-TiN/CN composites. *Journal of the American Ceramic Society*. 2005;88(2):494–496. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00087.x>
 23. Черногор А.В., Блинков И.В., Белов Д.С., Сергеевнин В.С., Волхонский А.О. Анализ структуры многослойных нанокристаллических покрытий на основе параметров массопереноса плазмы, вычисленных методом Монте-Карло. *Письма в журнал технической физики*. 2019;45(3):16–19. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2019.03.47265.17575>
Chernogor A.V., Blinkov I.V., Belov D.S., Sergeevnin V.S., Volkhonskii A.O. Analysis of the structure of multilayer nanocrystalline coatings based on plasma mass transfer parameters calculated by the Monte Carlo method. *Technical Physics Letters*. 2019;45(2):75–78. <https://doi.org/10.1134/S1063785019020056>
 24. Petrov I., Hultman L., Barna P. Microstructural evolution during film growth. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 2003;21(5):S117–S128. <https://doi.org/10.1116/1.1601610>
 25. Veprek S., Veprek-Heijman G.J., Karvankova P. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites. *Thin Solid Films*. 2005;476(1):1–29. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.10.053>
 26. Petrov Y., Borodin E., Cadoni E, Selyutina N.. Relaxation model for dynamic plastic deformation of materials. *EPJ Web of Conferences*. 2015;94:4039. <https://doi.org/10.1051/epjconf/20159404039>
 27. Sergeevnin V.S., Anisimov A.V., Chernogor A.V., Volkhonskii A.O., Demirov A.P., Lishevich I.V., Sobolev M.Yu., Kayamutdinov Sh.D. Electrochemical stability of nitride coatings for a steel-carbon fiber tribopair under conditions of imitation of a marine environment. *Journal of Physics Conference Series*. 2021;1954(1):012040. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1954/1/012040>

Сведения об авторах



Information about the Authors

Алексей Витальевич Черногор – мл. науч. сотрудник кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов Национального исследовательского технологического университета «МИСИС» (НИТУ МИСИС)

ORCID: 0000-0001-5385-5369

E-mail: avchernogor@gmail.com

Alexey V. Chernogor – Junior Researcher of the Department of functional nanosystems and high-temperature materials of the National University of Science and Technology “MISIS” (NUST MISIS)

ORCID: 0000-0001-5385-5369

E-mail: avchernogor@gmail.com

Игорь Викторович Блинков – д.т.н., профессор кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов, НИТУ МИСИС

 **ORCID:** 0000-0001-8619-6259

 **E-mail:** biv@misys.ru

Дмитрий Сергеевич Белов – к.т.н., ст. науч. сотрудник кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов, НИТУ МИСИС

 **ORCID:** 0000-0002-7053-5540

 **E-mail:** dm.blv@yandex.ru

Виктор Сергеевич Сергеевнин – к.т.н., инженер кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов, НИТУ МИСИС

 **ORCID:** 0000-0002-7053-5540

 **E-mail:** v.s.sergevnin@gmail.com

Александр Павлович Демиров – ассистент кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов, НИТУ МИСИС

 **ORCID:** 0000-0002-5014-2993

 **E-mail:** apdemirov@misys.ru

Igor V. Blinkov – Dr Sci. (Eng.), Professor of the Department of functional nanosystems and high-temperature materials, NUST MISIS

 **ORCID:** 0000-0001-8619-6259

 **E-mail:** biv@misys.ru

Dmitry S. Belov – Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Department of functional nanosystems and high-temperature materials, NUST MISIS

 **ORCID:** 0000-0002-7053-5540

 **E-mail:** dm.blv@yandex.ru

Viktor S. Sergevnin – Cand. Sci. (Eng.), Engineer of the Department of functional nanosystems and high-temperature materials, NUST MISIS

 **ORCID:** 0000-0002-7053-5540

 **E-mail:** v.s.sergevnin@gmail.com

Aleksandr P. Demirov – Assistant of the Department of functional nanosystems and high-temperature materials, NUST MISIS

 **ORCID:** 0000-0002-5014-2993

 **E-mail:** apdemirov@misys.ru

Вклад авторов

А. В. Черногор – формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, подготовка текста, формулирование выводов, проведение экспериментов по осаждению покрытий.

И. В. Блинков – научное руководство, редактирование текста и выводов.

Д. С. Белов – анализ результатов исследований, подготовка иллюстративного материала, проведение экспериментов по изучению физико-механических свойств покрытий.

В. С. Сергеевнин – проведение трибологических исследований образцов с покрытиями.

А. П. Демиров – проведение исследований структуры и состава покрытий, обеспечение ресурсами.

Contribution of the Authors

A. V. Chernogor – formation of the basic concept, statement of the purpose and objectives of the study, preparation of the text, formulation of conclusions, conducting experiments on deposition of coatings.

I. V. Blinkov – scientific guidance, text editing and conclusions.

D. S. Belov – analysis of research results, preparation of illustrative material, conducting experiments to study the physicochemical properties of coatings.

V. S. Sergevnin – carrying out tribological studies of samples with coatings.

A. P. Demirov – conducting research on the structure and composition of coatings, providing resources.

Статья поступила 27.07.2022 г.
Доработана 07.11.2022 г.
Принята к публикации 10.11.2022 г.

Received 27.07.2022
Revised 07.11.2022
Accepted 10.11.2022



УДК 621.762

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-1-75-84>

Научная статья

Research article



Сравнительный анализ эксплуатационной стойкости субмикронного твердого сплава WC–10Co, спеченного из порошка, полученного электроэрозионным диспергированием в масле

М. И. Дворник, Н. М. Власова

Институт материаловедения Хабаровского федерального исследовательского центра
Дальневосточного отделения РАН
Россия, 680042, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 153

vlasova64@yandex.ru

Аннотация. Проведены сравнительные исследования микроструктуры, механических характеристик и эксплуатационной стойкости режущей пластины из субмикронного твердого сплава WC–10Co, полученного в результате переработки отходов твердого сплава BK10 электроэрозионным диспергированием (ЭЭД) в масле. Удельные затраты энергии непосредственно на формирование импульсов в процессе ЭЭД составили относительно небольшую величину (5,7 кВт·ч/кг). Избыток углерода, образованный в результате пиролиза масла при ЭЭД, был удален путем термообработки. Изучены гранулометрический состав полученного порошка и микроструктура его частиц. Показано, что частицы порошка состоят из вытянутых зерен WC ($d_{\text{ср}} = 0,46$ мкм) и прослоек кобальта. Пластина WC–10Co для резца, полученная спеканием этого порошка в вакууме, была использована для сравнительного анализа эксплуатационной стойкости при чистовом точении алюминиевого сплава Д16Т. В качестве объектов для сравнительного анализа применяли резцы, оснащенные пластинами из промышленных сплавов BK8 и BK60M аналогичной конструкции. Изучены микроструктура и механические характеристики экспериментального сплава и представленных аналогов. На основе исследований микроструктуры и химического состава задней поверхности режущих пластин был проанализирован механизм износа резцов. Показано, что твердость сплавов оказывает основное влияние на их износостойкость при резании алюминиевого сплава сравниваемыми резцами. Также исследовано влияние твердости резцов на шероховатость поверхности обрабатываемой детали. Полученный субмикронный твердый сплав WC–10Co обладает наивысшей твердостью (1590 HV) и лучшей износостойкостью из изученных образцов за счет наименьшего диаметра зерен WC (0,59 мкм).

Ключевые слова: твердый сплав, эксплуатационная стойкость, износ, переработка, электроэрозионное диспергирование

Для цитирования: Дворник М.И., Власова Н.М. Сравнительный анализ эксплуатационной стойкости субмикронного твердого сплава WC–10Co, спеченного из порошка, полученного электроэрозионным диспергированием в масле. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2023;17(1):75–84.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-1-75-84>

Comparative analysis of the tool life of submicron hard alloy WC–10Co sintered from powder obtained by electro discharge in oil

M. I. Dvornik, N. M. Vlasova

Institute of Materials Science of the Khabarovsk Federal Research Center
of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences
153 Tikhookeanskaya Str., Khabarovsk 680042, Russian Federation

✉ vlasova64@yandex.ru

Abstract. In this paper, comparative studies of the microstructure, mechanical characteristics and service life of a cutting insert made of submicron cemented carbide WC–10Co, obtained as a result of recycling VK10 cemented carbide by Electro Discharge Erosion (EDE) in oil, were carried out. The specific energy consumption directly for the formation of pulses in the process of EDE is to a relatively small value (5.7 kW·h/kg). Excess carbon formed as a result of oil pyrolysis during EDE was removed by heat treatment. The granulometric composition of the obtained powder and the microstructure of the particles were studied. It is shown that the particles of the resulting powder consist of plate-like WC grains with an average diameter of 0.46 µm and interlayers of cobalt. The WC–10Co cutting insert, obtained by sintering this powder in vacuum, was used for a comparative analysis of service life during fine turning of aluminum alloy D16T. As objects for comparative analysis, cutters equipped with blades made of industrial alloys VK8 and VK6OM of a similar design were used. The microstructure and mechanical characteristics of the experimental alloy and the analogues presented have been studied. On the basis of studies of the microstructure and chemical composition of the back surface of the cutting inserts, the wear mechanism of the cutters was analyzed. It is shown that the hardness of the alloys has the main effect on their wear resistance when cutting an aluminum alloy with the presented cutters. The influence of the hardness of the cutters on the surface roughness of the resulting part was also studied. The obtained submicron cemented carbide WC–10Co exhibits the highest hardness (1590 HV) and wear resistance of the presented samples due to the smallest WC grain diameter (0.59 µm).

Keywords: cemented carbide, service life, wear, recycling, electro discharge erosion

For citation: Dvornik M.I., Vlasova N.M. Comparative analysis of the tool life of submicron hard alloy WC–10Co sintered from powder obtained by electro discharge in oil. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(1):75–84.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-1-75-84>

Введение

Благодаря сочетанию высоких показателей прочности, твердости и износостойкости вольфрамокобальтовые (WC–Co) твердые сплавы широко применяются в промышленности [1–3]. Получение субмикронных и ультрамелкозернистых твердых сплавов с высокой твердостью и износостойкостью и удешевление их производства являются в настоящее время актуальной задачей [4; 5]. Высокая себестоимость твердых сплавов обусловлена ограниченностью запасов кобальта и вольфрама. В связи с этим все отходы твердых сплавов перерабатывают и используют для производства новых изделий. Из-за высокой твердости, прочности и химической стойкости твердые сплавы приходится перерабатывать затратными химическими методами с применением опасных и вредных реактивов, загрязняющих окружающую среду [6–9]. Одним из перспективных альтернативных методов получения порошков напрямую из кусков материала без использования опасных реактивов является электроэрозионное диспергирование (ЭЭД) [10–16].

Метод ЭЭД основан на эрозии электродов и образовании частиц при прохождении искрового разряда в диэлектрической жидкости. Под действием искрового разряда поверхность электродов нагревается до ~10⁴ K [17; 18], что приводит к плавлению и кипению исходного материала внутри парового пузыря, образующегося при кипении диэлектрической жидкости. После прохождения искрового разряда паровой пузырь схлопывается, расплавленный и кипящий материал выбрасывается в межэлектродный зазор и охлаждается со скоростью 10⁶–10⁹ K/с. В результате охлаждения образуются ультрамелкозернистые частицы преимущественно сферической формы.

Исследователями уже разработана технология переработки сплава, включающая получение порошков методом ЭЭД, термохимическую обработку и спекание в вакууме [14; 15]. Полученные образцы твердых сплавов благодаря малому размеру зерна по сочетанию твердости и вязкости разрушения не уступают аналогам, получаемым другими методами. Однако работ по исследованию эксплуатационной стойкости режущего инструмента, оснащенного этими сплавами, в литературе не обнаружено, что затрудняет выявление перспектив их применения. Эта проблема касается всех ультрамелкозернистых и субмикронных сплавов, производство которых началось в последние десятилетия.

Чтобы ответить на вопрос о перспективах использования субмикронных твердых сплавов, спеченных из порошков, полученных путем ЭЭД и другими методами, необходимо исследовать их эксплуатационную износостойкость в сравнении с аналогами при механической обработке материала в соответствующих данным сплавам условиях. Наиболее близкими аналогами субмикронных твердых сплавов являются среднезернистые и особомелкозернистые твердые сплавы, производимые современной промышленностью и применяемые для обработки цветных сплавов.

Целью работы являлось исследование износостойкости субмикронного твердого сплава, спеченного из порошка, полученного в результате переработки отходов методом ЭЭД, и его аналогов при резании алюминиевого сплава.

Методика

Порошок для исходного сплава был получен электроэрозионным диспергированием пластин сред-

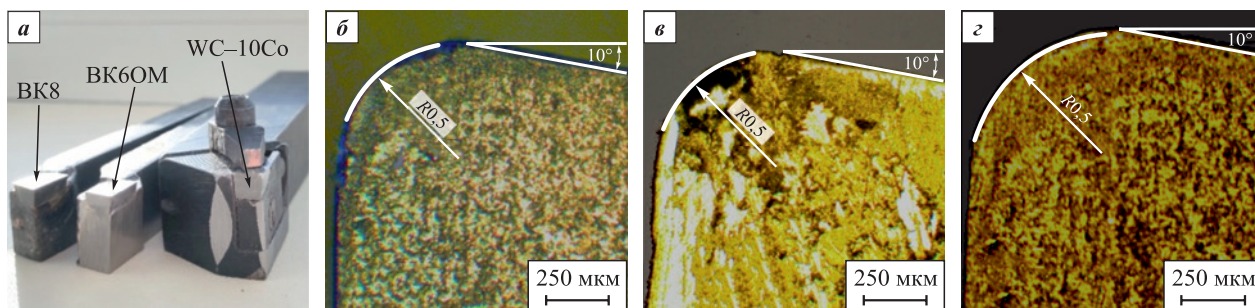


Рис. 1. Исследованные на износостойкость резцы (а) и вид сверху режущих пластин из сплава BK8 (б), BK6OM (в) и WC–10Co (з)

Fig. 1. Cutters studied for wear resistance (a) and the top view of cutting inserts made of VK8 (b), VK6OM (v), and WC–10Co (z) alloys

незернистого сплава BK10 (90 % WC + 10 % Co). Очищенные пластины сплава размерами 10–20 мм и общей исходной массой 50 г подвергались электроэрозионной обработке в течение 60 мин на специально разработанной установке [14; 15]. Параметры генератора импульсов: средняя энергия импульса – 5 Дж, частота импульсов мощности – 35 Гц, напряжение импульсов – 250 В, использованная жидкость – трансформаторное масло (ГК-1), время ЭД – 1 ч. Энергию, потраченную непосредственно на прохождение импульсов мощности, рассчитывали на основе вольт-амперных характеристик, которые измеряли с помощью аналого-цифрового преобразователя, подключенного к аноду и катоду через делитель напряжения.

После ЭД порошок собирали в виде осадка. Полученную пасту помещали в керамический тигель и сушили в вакууме при температуре $t = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ в вакуумной печи «Carbolite STF». Затем порошок измельчали в течение 5 мин на мельнице «Retsch PM 400», взвешивали, производили анализ содержания углерода в нем с помощью анализатора «Emia 320V2» и удаляли избыток углерода путем нагревания порошка при $t = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 20 мин в атмосфере CO_2 . Гранулометрический анализ выполняли на анализаторе «Analysette 22 Microtec». Микроструктуру частиц исследовали после их смешивания с эпоксидной смолой и шлифования. Партию полученного порошка смешивали с пластификатором (раствор каучук в бензине), затем высушивали (концентрация пластификатора – 1 мас. %), гранулировали и прессовали из него 3 заготовки. Заготовки спекали при $t = 1410\text{ }^{\circ}\text{C}$ в вакуумной печи в течение 1 ч.

В качестве аналогов для анализа износостойкости использовали стандартные проходные упорные твердосплавные резцы, оснащенные напайными пластинами из твердых сплавов BK8 и BK6OM. Режущая пластина из экспериментального сплава WC–10Co с такой же формой режущей кромки была изготовлена и закреплена механически (рис. 1, а). Основные параметры применяемых резцов были одинаково-

выми: главный задний угол – 10° , главный передний угол – 0° , главный угол в плане – 80° , радиус при вершине резца – 0,5 мм (рис. 1, б–з).

Микроструктуру образцов изучали после шлифования и полирования поверхности. Средний диаметр зерен WC подсчитывали по стандартной методике (ASTM E112-13:2021) методом секущих. Твердость по Виккерсу всех сплавов измеряли на твердоме HVS-50 (погрешность 2 %) при нагрузке $P = 294\text{ Н}$ (30 кгс). Вязкость разрушения (K_{IC}) рассчитывали по общей длине трещин ($\sum l$) по схеме Палмквиста (ISO 28079) с использованием уравнения Шетти:

$$K_{IC} = 0,028 \sqrt{HV \frac{P}{\sum l}}.$$

Исследование стойкости резцов проводили при чистовом точении алюминиевого сплава Д16Т, являющегося одним из самых востребованных конструкционных материалов при изготовлении деталей в авиакосмическом и судостроительном производстве. Точение заготовки (рис. 2) выполнялось на токарном



Рис. 2. Обрабатываемая заготовка и резец в процессе точения

Fig. 2. The machined blank and the cutter during turning

станке 16K20 в одинаковых условиях до достижения износа по задней грани 100 мкм. Была выбрана максимально возможная скорость резания, обеспечиваемая данным станком – $V = 300 \pm 20$ м/мин. Глубина резания составила 0,5 мм, подача – 0,07 мм/об. Величину износа по задней поверхности измеряли на оптическом микроскопе «Altami» через каждые 15 мин пути (4,5 км) для сплава BK8 и через каждые 45 мин (13,5 км) для сплавов BK6OM и WC–10Co. Микроструктуру задней поверхности режущих пластин изучали на растровом микроскопе «Tescan Vega». Поверхность режущих пластин предварительно очищали щелочью для удаления нароста и прилипшей стружки. Содержание кислорода и металлов в задней поверхности резца исследовали с помощью энергодисперсионного детектора рентгеновского флуоресцентного излучения «Oxford X-Max 80 SDD-EDXS».

Результаты и их обсуждение

В результате ЭД отходов твердого сплава BK10 в масле получены микрочастицы сферической формы и агломераты нанодисперсных частиц, смешанные со свободным углеродом, образованным в результате пиролиза углеводородов. Производительность процесса составила 32 г/ч, удельные затраты энергии на 1 кг порошка на прохождение импульсов тока через установку – 5,7 кВт·ч. При необходимости производительность процесса можно многократно повысить за счет увеличения мощности генератора импульсов [16].

Фазовый состав полученного порошка после сушки при температуре 600 °С не отличается от исходного сплава (WC + Co). Общее содержание углерода в порошке возросло до 8,1 % из-за образования свободного углерода при пиролизе масла. Используя опробованную методику [14], избыток углерода

(2,6 %) был полностью удален в результате отжига порошка при $t = 1000$ °С в вакуумной печи, заполненной эквивалентным содержанием CO_2 . Полученный после удаления свободного углерода порошок состоял из частиц WC–Co (рис. 3, а), средний диаметр которых составлял 11,2 мкм (рис. 3, б). Сферические частицы представляли собой удлиненные зерна WC средним диаметром 0,46 мкм (рис. 3, в), пространство между которыми заполнено кобальтом.

При спекании сплава WC–10Co средний диаметр зерен WC увеличился до 0,59 мкм (рис. 4, а). После спекания была изготовлена режущая пластина WC–10Co, которая затем была механически закреплена на державке и заточена. Пониженная жесткость пластины с механическим креплением не вызывает деформаций, влияющих на износ резцов, так как при выбранном режиме резания (чистовое точение) усилия резания не достигают значительных величин. Ввиду низкой твердости обрабатываемого сплава и малой глубины резания (чистовая обработка) возникающие усилия не могли привести к растрескиванию напайных пластин и смещению пластины с механическим креплением. Решающее влияние на износостойкость резца должны оказывать характеристики материалов сплавов, которые зависят, в первую очередь, от их состава и микроструктуры.

Используемые твердые сплавы отличаются друг от друга по содержанию кобальта, наличию TaC в сплаве BK6OM, форме и размеру зерен. Так как выбранные сплавы мало разнятся по химическому составу, то решающее влияние на скорость износа должны оказывать механические характеристики сплавов, которые зависят от диаметра зерен и содержания кобальта. На микроструктуре сплавов (рис. 4) отчетливо видно, что наибольший диаметр зерен – у сплава BK8, наименьший – у экспериментального сплава WC–10Co.

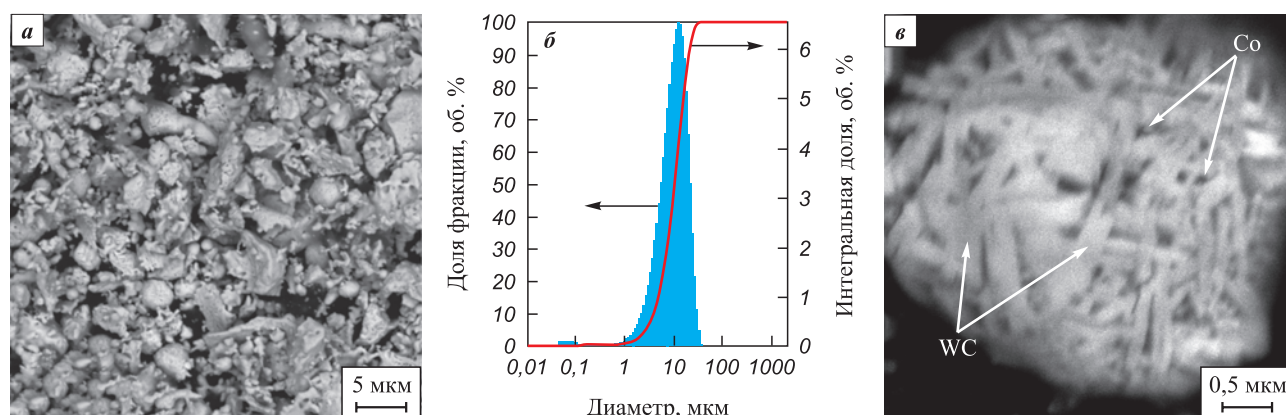


Рис. 3. Морфология порошка (а), его гранулометрический состав (б) и микроструктура частицы (в) после высушивания и термообработки

Fig. 3. Powder morphology (a), its granulometric composition (b) and particle microstructure (c) after drying and heat treatment

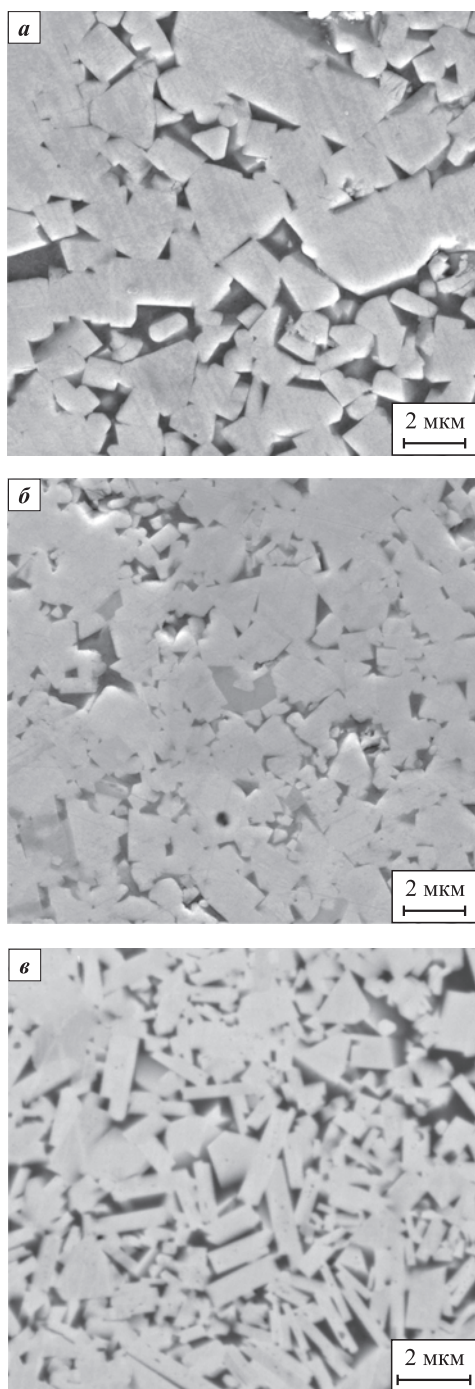


Рис. 4. Микроструктуры твердых сплавов WC–10Co (а), BK8 (б) и BK6OM (в)

Fig. 4. The microstructures of hard alloys WC–10Co (a), VK8 (b), and VK6OM (c)

Используя данные о среднем диаметре зерен, массовой доле кобальта (см. таблицу) и простые соотношения для вычисления объемной доли кобальта и смежности, были рассчитаны теоретические значения твердости для представленных твердых сплавов на основе модели Герленда и Ли [19; 20]. Полученные результаты удовлетворительно согласуются с экспериментальными значениями (рис. 5, а). Наименьшую твердость имеет среднезернистый сплав BK8. Субмикронные сплавы WC–10Co и BK6OM обладают приблизительно равными значениями HV . Высокую твердость сплава WC–10Co обеспечивает меньший средний диаметр зерен,

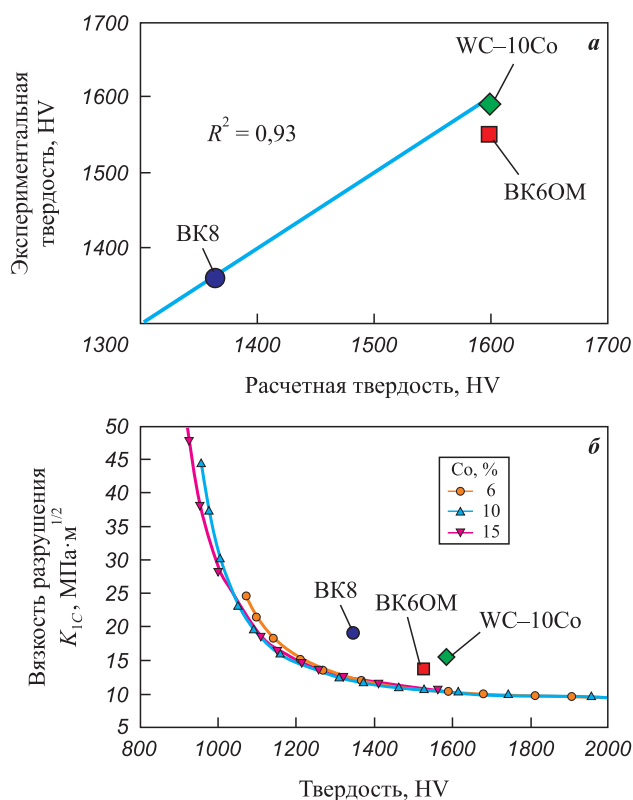


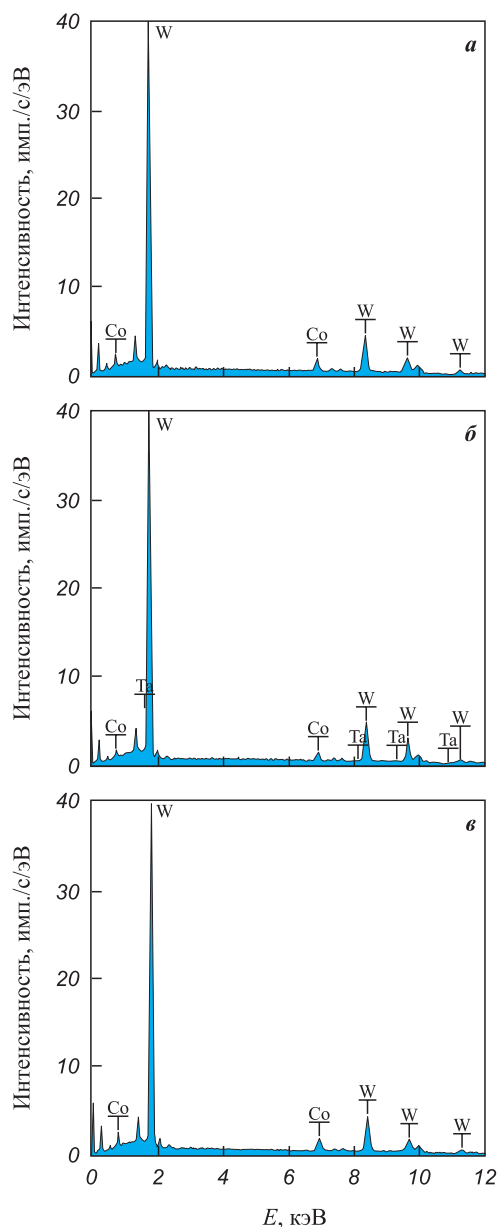
Рис. 5. Сопоставление экспериментальных (значки) и расчетных (прямая) значений твердости (а) и зависимость вязкости разрушения исследуемых сплавов и их аналогов [23] от твердости (б)

Fig. 5. The comparison of experimental values (symbols) and estimated values (straight line) of hardness (a) and dependence of fracture toughness of the studied alloys and their analogues [23] on hardness (b)

Основные характеристики сплавов

Main characteristics of alloys

Сплав	Содержание кобальта, мас. %	Средний диаметр зерен WC, мкм	Твердость, HV	Вязкость разрушения, МПа·м ^{1/2}
BK8	8	1,54	1360	19,0
BK6OM	6	1,09	1550	13,2
WC–10Co	10	0,59	1590	14,1



Сплав	Доля, мас. %		
	W	Co	Ta
BK8	94,6 ± 0,2	6,4 ± 0,2	–
BK6OM	93,3 ± 0,5	4,6 ± 0,1	2,1 ± 0,5
WC–10Co	92,0 ± 0,1	8,0 ± 0,1	–

Рис. 6. Результаты энергодисперсионного анализа задней поверхности режущих пластин BK8 (*а*), BK6OM (*б*) и WC–10Co (*в*) после испытания на износостойкость

Fig. 6. The results of energy dispersive analysis of the back surface of VK8 (*a*), VK6OM (*b*) and WC–10Co (*c*) cutting inserts after wear resistance testing

несмотря на большее содержание кобальта по сравнению со сплавом BK6OM. Наибольшей вязкостью разрушения из представленных сплавов характеризуется сплав BK8, наименьшей, из-за малого содержания кобальта, – сплав BK6OM. Вязкость разруше-

ния экспериментального сплава WC–10Co оказалась немного выше, чем у сплава BK6OM (рис. 5, *б*), из-за большего содержания кобальта и наличия вытянутых зерен WC, способствующих улучшению совокупных характеристик сплава [14; 21]. Проводимые испытания были выбраны в соответствии с областью применения сплавов BK6OM и BK8, используемых, в числе прочего, для точения алюминиевых сплавов.

Механизм износа

Согласно современным исследованиям [22], при точении алюминиевого сплава наблюдаются адгезионный, диффузионный и абразивный износ твердосплавных режущих пластин. Температура кончика резца при близких условиях точения (скорость резания 360 м/мин) составляет 315 °С [22]. Повышенная температура и высокое контактное давление на кончик резца со стороны обрабатываемой детали приводят к механическому прилипанию или наплавлению обрабатываемого алюминиевого сплава на заднюю поверхность резца. Диффузионный износ в этих условиях незначителен, так как мала растворимость кобальта в алюминии при такой температуре [24]. Под поверхностью нароста формируется адгезионный слой, содержащий соединения кобальта, вольфрама, алюминия и их оксидов, которые удаляются при резании. Образованный нарост участвует в резании и периодически срезается. При его срезании происходит износ кромки и задней поверхности резца.

При резании в первую очередь удаляются прослойки кобальта из-за меньшей твердости и большей химической активности. Энергодисперсионный анализ исследуемых участков подтвердил, что на задней поверхности резца наблюдается уменьшение концентрации кобальта на постоянную величину – 25 % от его исходного содержания (рис. 6). Так как снижение доли кобальта показывает глубину его расположения, то можно заключить, что он удаляется на определенную глубину независимо от размера зерен WC. В результате удаления кобальта происходит формирование микронеровностей из выпирающих карбидных зерен, которые хорошо видны при большом увеличении (рис. 7, *б*, *з*, *е*). Результаты энергодисперсионного анализа также свидетельствуют о том, что компоненты алюминиевого сплава не проникают в поверхностные слои твердого сплава (рис. 6). Содержание кислорода в поверхностных слоях износа (1,5–2,0 %) превышает его концентрацию в поверхности сплава (1,1 %), что может говорить о диффузии кислорода и формировании слоя оксидов.

На поверхности износа сплава BK8 (рис. 7, *а*, *б*) видны неглубокие гладкие борозды и полосы скольжения в них, образованные при срезании адгезион-

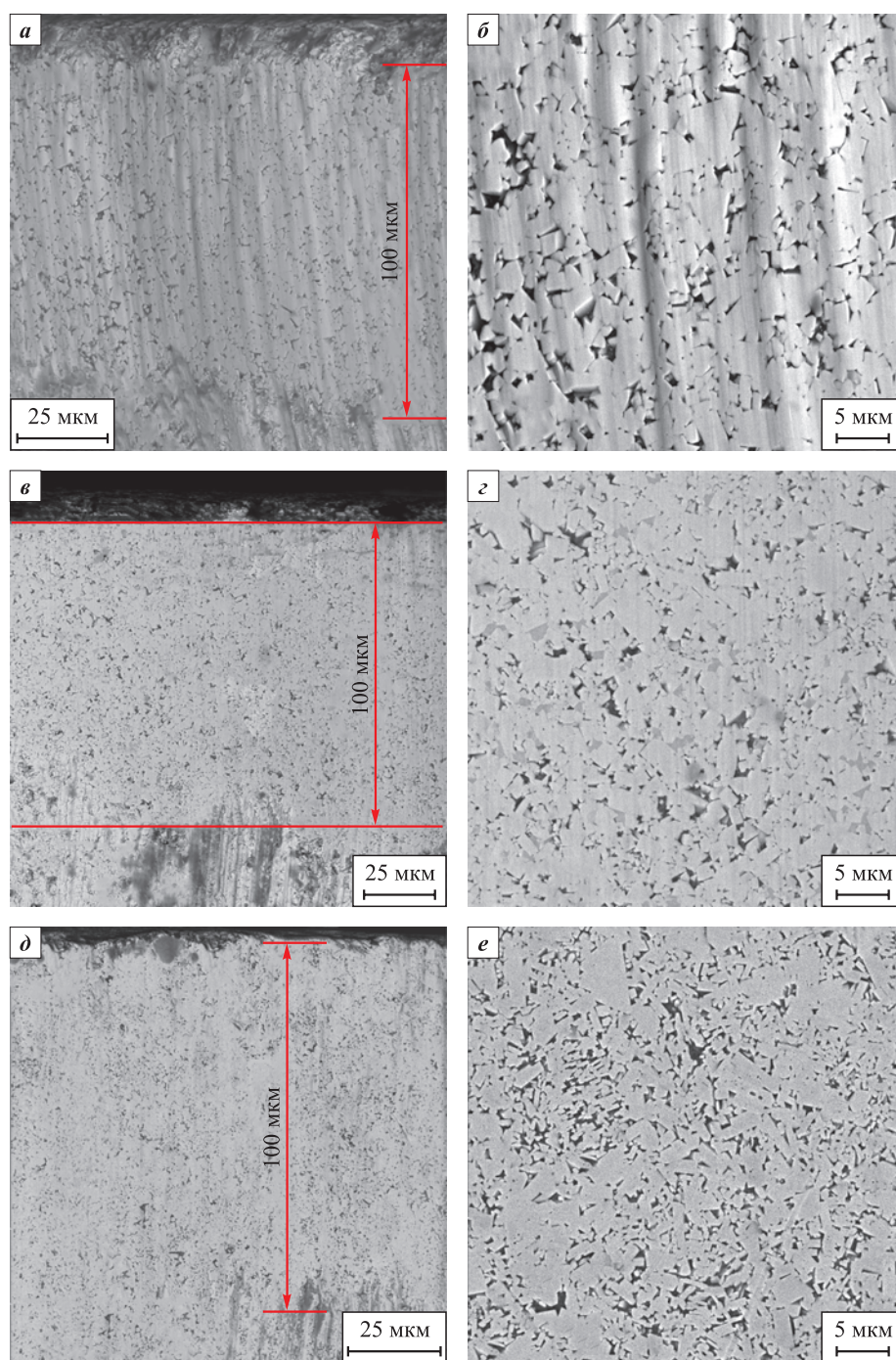


Рис. 7. Фотографии изношенной задней поверхности резцов ВК8 (а, б), ВК6ОМ (в, г) и WC–10Co (д, е) после испытаний

Fig. 7. The photos of the worn back surface of VK8 (a, б), VK6OM (в, г) and WC–10Co (д, е) cutters after testing

ного слоя. В сплавах ВК6ОМ и WC–10Co борозд не обнаружено даже при наибольшем увеличении (рис. 7, г, е). То есть удаление компонентов более твердых сплавов (ВК6ОМ и WC–10Co) происходит только в слое толщиной менее 1 мкм. Можно также заметить износ кромки твердого сплава ВК8 (рис. 7, а). У сплавов ВК6ОМ и WC–10Co износ кромки незначителен, поскольку их твердость выше.

Кинетическая зависимость роста величины износа по задней грани от пройденного пути состоит из участков приработки и линейного износа (рис. 8, а). Величина износа в процессе приработки резца для разных сплавов отличается незначительно (~0,03 мм). Отклонения от прямой на линейном участке также невелики. Увеличение твердости ведет к повышению периода стойкости твердых сплавов

(рис. 8, б), что характерно для микроабразивного износа. Наименьшей стойкостью (величина, обратная износу) обладает сплав ВК8 (90 мин). Благодаря большей твердости период стойкости экспериментального сплава WC-10Co (360 мин) превышает таковой у сплава ВК6ОМ (315 мин) на 45 мин. Период стойкости всех исследуемых твердых сплавов достаточно высок (>35 мин) и отвечает стан-

дартным требованиям (ГОСТ 5688-61). Тем не менее необходимость дальнейшего повышения стойкости инструмента позволяет экономить резцы и время на их замену. За счет высокой твердости путь резания (около 100 км), пройденный резцами, оснащенными сплавами ВК6ОМ и WC-10Co, оказался больше, чем путь (20 км), пройденный в аналогичном исследовании (твердый сплав ИСО К10 Sandvik Coromant) [25].

Средняя скорость износа на линейном участке (нормального износа) снижается с увеличением твердости согласно закону Архарда (рис. 8, в). Это согласуется с современными исследованиями, показывающими рост износостойкости при повышении твердости в результате уменьшения среднего диаметра зерен в твердых сплавах [5; 22]. По этим же причинам, как при микроабразивном, так и при адгезионном износе, износостойкость твердых сплавов должна снижаться при увеличении вязкости разрушения [23].

На шероховатость детали влияют скорость резания, глубина резания, подача, жесткость технологической системы, твердость и прочность режущей кромки. Профили детали после обработки отличаются друг от друга только высотой неровностей. Задняя поверхность сплава ВК8 содержит некоторое количество борозд, которые образуются в результате деформации из-за относительно низкой твердости сплава. Кроме того, кромка резца была деформирована, что приводит к увеличению силы резания и деформации кончика резца. В результате шероховатость поверхности детали при обработке сплавом ВК8 возрастает до $R_a = 1,07$ мкм. На задней поверхности сплавов ВК6ОМ и WC-10Co борозды практически не видны. И кромки данных резцов не изменились, что также должно способствовать снижению шероховатости обрабатываемой детали. Шероховатость детали при обработке резцами, оснащенными сплавами ВК6ОМ и WC-10Co, составляет $R_a = 0,85$ и $0,82$ соответственно.

Закключение

В работе представлена методика получения из отходов твердого сплава WC-10Co, который по эксплуатационной стойкости превосходит один из наиболее твердых промышленных твердых сплавов ВК6ОМ за счет еще более высокой твердости. В результате электроэрозионного диспергирования в масле отходов среднезернистого сплава ВК10 образуется порошок с необходимым фазовым составом. Удельные затраты энергии непосредственно на формирование импульсов мощности составили 5,7 кВт·ч/кг. Спеканием полученного порошка после его термообработки получен субмикронный сплав WC-10Co со средним диаметром зерен 0,59 мкм и повышенной твердостью (1590 HV).

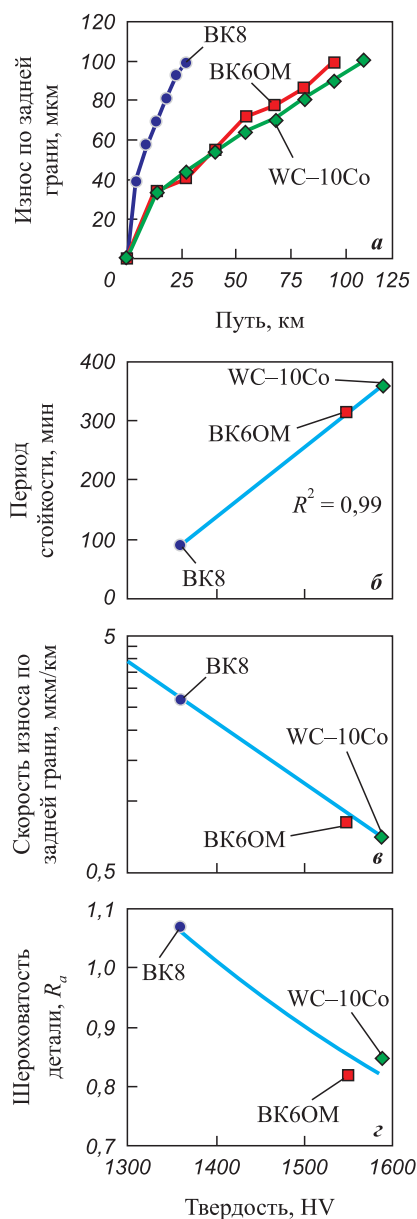


Рис. 8. Зависимость износа твердого сплава от пройденного пути (а); зависимости периода стойкости твердого сплава (б), скорости износа по его задней грани (в) и шероховатости обрабатываемой детали (з) от твердости режущих пластин

Fig. 8. The dependence of hard alloy wear on the covered distance (а); the dependencies of tool life of the hard alloy (б), the rates of wear along its back face (в) and the workpiece roughness (з) on the hardness of the cutting inserts

Сравнительный анализ стойкости при точении алюминиевого сплава экспериментальным субмикронным сплавом и промышленными аналогами (ВК8 и ВК6ОМ) показал, что период стойкости увеличивается пропорционально росту твердости используемых твердых сплавов. Благодаря высокой твердости, период стойкости экспериментального сплава WC–10Co (360 мин) оказался выше, чем у особомелкозернистого сплава ВК6ОМ (315 мин) и сплава ВК8 (90 мин). Шероховатость детали после точения более твердыми сплавами (ВК6ОМ и WC–10Co) была ниже ($R_a = 0,85$ и $0,82$ соответственно), чем у сплава ВК8 ($R_a = 1,07$) за счет большей твердости.

Список литературы / References

1. Prakash Leo. Fundamentals and general applications of hardmetals. In: *Comprehensive Hard Materials*. 2014;1: 29–90. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096527-7.00002-7>
2. Левашов Е.А., Панов В.С., Коняшин И.Ю. История отечественных твердых сплавов. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2017;(3):14–21. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2017-3-14-21>
Levashov E.A., Panov V.S., Konyashin I.Yu. History of domestic hard alloys. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2017;(3):14–21. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2017-3-14-21>
3. Ortner H., Kolaska H., Ettmayer P. The history of the technological progress of hardmetals. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2014;44(1):148–159. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.07.014>
4. Wang B., Wang Z., Yin Z., Yuan J., Jia J. Preparation and properties of the VC/Cr₃C₂/TaC doped ultrafine WC–Co tool material by spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;816(2):152598. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152598>
5. Дворник М.И., Мокрицкий Б.Я., Зайцев А.В. Сравнительный анализ микроабразивной износостойкости традиционных твердых сплавов и субмикронного твердого сплава WC–8Co–1Cr₃C₂. *Вопросы материаловедения*. 2015;(1(81)):45–51.
Dvornik M.I., Mokritskii B.Ya., Zaitsev A.V. Comparative analysis of micro-abrasive wear resistance of traditional hard alloys and submicron hard alloy WC–8Co–1Cr₃C₂. *Voprosy materialovedeniya*. 2015;(1(81)):45–51. (In Russ.).
6. Katiyar P.K., Randhawa N.S. A comprehensive review on recycling methods for cemented tungsten carbide scraps highlighting the electrochemical techniques. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2020;90(2012):105251. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2020.105251>
7. Sun F., Zhao Z., Chen X. Recovery of WC and Co from cemented carbide scraps by remelting and electrodisolution. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2019;80:23–29. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.12.014>
8. Zhang Q., Xi X., Nie Z., Zhang L., Ma L. Electrochemical dissolution of cemented carbide scrap and electrochemical preparation of tungsten and cobalt metals. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2019;79: 145–153. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.12.001>
9. Shemi A., Magumise A., Ndlovu S., Sacks N. Recycling of tungsten carbide scrap metal: A review of recycling methods and future prospects. *Minerals Engineering*. 2018;122: 195–205. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.03.036>
10. Dvornik M.I. Nanostructured WC–Co particles produced by carbonization of spark eroded powder: Synthesis and characterization. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2010;28(4):523–528. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2010.02.011>
11. Kabirinia F., Shabgard M., Salman Tabrizi N. Study on effect of dielectric gas type on electrical discharge erosion synthesis of tungsten carbide nanopowder. *Applied Physics A*. 2019;125(9):610. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2888-y>
12. Kumar P., Singh P.K., Kumar D., Prakash V., Husain M., Das A.K. A novel application of micro-EDM process for the generation of nickel nanoparticles with different shapes. *Materials and Manufacturing Processes*. 2017;32(5):564–572. <https://doi.org/10.1080/10426914.2016.1244832>
13. Mondal S., Singh P.K., Bishwakarma H., Mishra S.K., Gupta H.S., Mishra A.K., Das A.K. A facile green synthesis of tungsten nanoparticles through Micro-EDM. *Materials Today: Proceedings*. 2019;11(2):761–766. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.03.039>
14. Dvornik M.I., Mikhailenko E.A., Nikolenko S.V. Development of a method for producing submicron cemented carbide from a powder obtained by electrical discharge erosion of scrap in oil. *Powder Technology*. 2021;383(3):175–182. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.01.048>
15. Dvornik M.I., Mikhailenko E.A. Production of WC–15Co ultrafine-grained hard alloy from powder obtained by the electroerosive dispersion of VK15 alloy wastes in water. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2021;62(1):97–106. <https://doi.org/10.3103/S1067821221010065>
16. Фоминский Л.П. Способ получения порошков и паст: А.с. 1107965 (СССР). 1984.
17. Li S., Yin X., Jia Z., Li Z., Han L. Modeling of plasma temperature distribution during micro-EDM for silicon single crystal. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2020;107(3):1731–1739. <https://doi.org/10.1007/s00170-020-05135-x>
18. Salah N.B., Ghanem F., Atig K.B. Numerical study of thermal aspects of electric discharge machining process. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*. 2006;46(7–8):908–911. <https://doi.org/10.1016/j.ijmachtools.2005.04.022>
19. Lee H.C., Gurland J. Hardness and deformation of cemented tungsten carbide. *Materials Science and Engineering*. 1978;33(1):125–133. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(78\)90163-5](https://doi.org/10.1016/0025-5416(78)90163-5)
20. Dvornik M.I., Zaitsev A.V. Variation in strength, hardness, and fracture toughness in transition from medium-grained

- to ultrafine hard alloy. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2018;59(5):563–569.
<https://doi.org/10.3103/S1067821218050024>
21. Yang Q., Deng D., Li J., Chen L., Guo S., Liu J., Chen H. Fabrication and mechanical properties of WC–10Co cemented carbides with plate-like WC grains. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019;803:860–865.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.328>
 22. List G., Nouari M., Géhin D., Gomez S., Manaud J.P., Le Petitcorps Y., Girot F. Wear behaviour of cemented carbide tools in dry machining of aluminium alloy. *Wear*. 2005;259(7):1177–1189.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2005.02.056>
 23. Roebuck B., Gant A.J., Gee M.G. Abrasion and toughness property maps for WC/Co hardmetals. *Powder Metallurgy*. 2007;50(2):111–114.
<https://doi.org/10.1179/174329007X211526>
 24. Nouari M., List G., Girot F., Coupard D. Experimental analysis and optimisation of tool wear in dry machining of aluminium alloys. *Wear*. 2003 255(7):1359–1368.
[https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(03\)00105-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(03)00105-4)
 25. Umroh B., Muhathir Dariantio. The optimum cutting condition when high speed turning of aluminum alloy using uncoated carbide. *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*. 2019;505(1):012041.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/505/1/012041>

Сведения об авторах



Максим Иванович Дворник – к.т.н., ст. науч. сотрудник, заведующий лабораторией порошковой металлургии, Институт материаловедения Хабаровского федерального исследовательского центра Дальневосточного отделения РАН

ORCID: 0000-0002-1216-4438

E-mail: maxxxx80@mail.ru

Нурия Мунавировна Власова – к.т.н., науч. сотрудник лаборатории порошковой металлургии, Институт материаловедения Хабаровского федерального исследовательского центра Дальневосточного отделения РАН

ORCID: 0000-0003-0198-0912

E-mail: vlasova64@yandex.ru

Information about the Authors

Maksim I. Dvornik – Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Head of the Laboratory of powder metallurgy of the Institute of Materials Science of the Khabarovsk Federal Research Center of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences

ORCID: 0000-0002-1216-4438

E-mail: maxxxx80@mail.ru

Nuriya M. Vlasova – Cand. Sci. (Eng.), Researcher of the Laboratory of powder metallurgy of the Institute of Materials Science of the Khabarovsk Federal Research Center of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences

ORCID: 0000-0003-0198-0912

E-mail: vlasova64@yandex.ru

Вклад авторов



М. И. Дворник – формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, проведение экспериментов, обработка результатов исследований, подготовка текста, анализ результатов исследований, формулировка выводов.

М.Н. Власова – проведение экспериментов, проведение испытаний образцов, корректировка текста.

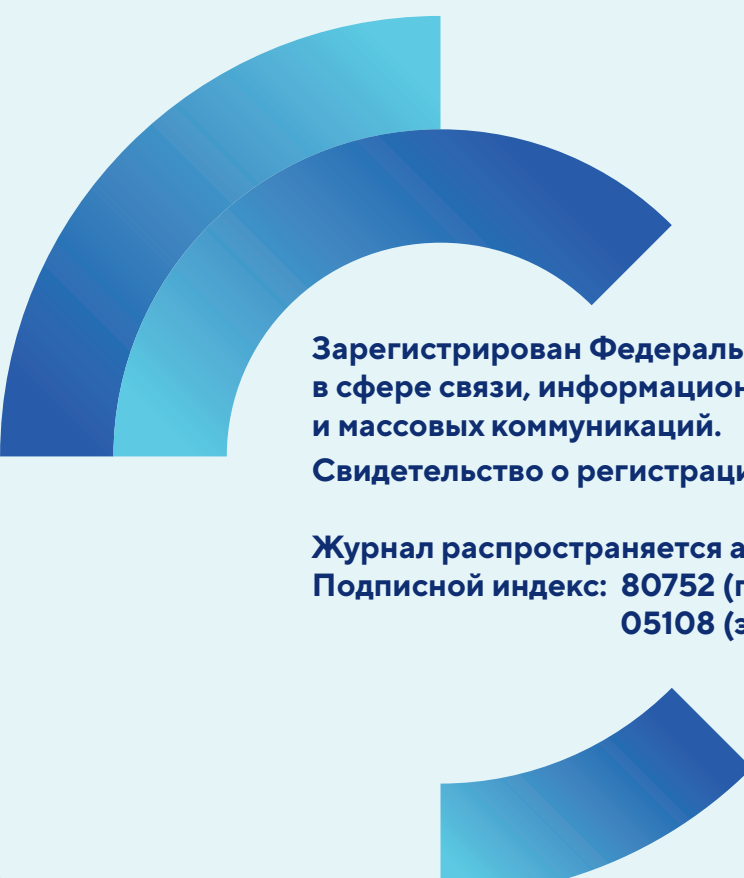
Contribution of the Authors

M. I. Dvornik – formation of the main concept, setting the goal and objectives of the study, conducting experiments, processing the results of the research, preparing the text, analyzing the results of the research, formulation of the conclusions.

N. M. Vlasova – conducting experiments, testing samples, correcting the text, processing of the research results.

Статья поступила 06.04.2022 г.
Доработана 20.06.2022 г.
Принята к публикации 23.06.2022 г.

Received 06.04.2022
Revised 20.06.2022
Accepted 23.06.2022



**Зарегистрирован Федеральной службой по надзору
в сфере связи, информационных технологий
и массовых коммуникаций.**

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-79230

**Журнал распространяется агентством «Урал-Пресс»
Подписной индекс: 80752 (печатная версия)
05108 (электронная версия)**