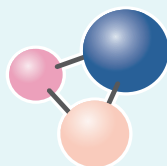


ISSN 1997-308X
eISSN 2412-8767

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ



ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ
И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

POWDER METALLURGY
AND FUNCTIONAL COATINGS

2023

Том 17 № 2
Vol. No.

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 № 2
Vol. 17 No. 2

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, стр. 1

<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 Marches, 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: О.В. Соснина
Выпускающий редактор: А.А. Кудинова
Дизайн и верстка: В.В. Расенец

Подписано в печать 20.05.2023. Формат 60×90 1/8
Бум. офсетная № 1. Печать цифровая. Усл. печ. л. 9,75
Заказ 17520. 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 bld. 1 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,
4 bld. 1 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: O.V. Sosnina
Executive Editor: A.A. Kudinova
Layout Designer: V.V. Rasenets

Signed print 14.03.2023. Format 60×90 1/8
Offset paper No. 1. Digital printing. Quires 9.75

Order 17520. 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

- Коростелева Е.Н., Князева А.Г.,
Анисимова М.А., Николаев И.О.**
Роль примесей в изменении фазового состава
в системе Al–Fe–C при спекании 5

Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы

- Диденко А.А., Астапов А.Н., Терентьева В.С.**
Влияние легирования танталом на структуру
и стойкость к высокотемпературному окислению
и абляции композиций в системе $ZrB_2(HfB_2)$ –SiC. Обзор 14

- Гудыма Т.С., Крутский Ю.Л., Максимовский Е.А.,
Черкасова Н.Ю., Лапекин Н.И., Ларина Т.В.**
Синтез композиционных порошковых смесей
 B_4C – TiB_2 методом карбидоборного восстановления
с использованием нановолокнистого углерода
для изготовления керамики 35

- Григоров И.Г., Жилиев В.А.**
Микроструктура ядро/обод в керметах Ti(C, N)
при дефиците никель-молибденовой связи 46

Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия

- Щербаков И.Н., Гасанов Б.Г.**
Влияние модификаторов на структурообразование
и свойства никель-фосфорных покрытий, нанесенных
на порошковые стали 53

- Сытченко А.Д., Вахрушев Р.А.,
Кирюханцев-Корнеев Ф.В.**
Исследование триботехнических характеристик
покрытий Ta–Zr–Si–B–C–N 62

Применение порошковых материалов и функциональных покрытий

- Соснин М.Д., Шорсткий И.А.**
Исследование влияния магнитных воздействий
на прочностные характеристики модифицированных
эпоксидных композиционных материалов 71

Хроника

- Памяти выдающегося ученого
Валерия Ивановича Костинова 78

Theory and Processes of Formation and Sintering of Powder Materials

- Korosteleva E.N., Knyazeva A.G.,
Anisimova M.A., Nikolaev I.O.**
The impact of impurities on the Al–Fe–C
system phase composition changes during sintering 5

Refractory, Ceramic and Composite Materials

- Didenko A.A., Astapov A.N., Terentieva V.S.**
Effects of alloying $ZrB_2(HfB_2)$ –SiC with tantalum
on the structure and resistance to high-temperature
oxidation and ablation: A review 14

- Gudyma T.S., Krutskii Yu.L., Maximovskiy E.A.,
Cherkasova N.Yu., Lapekin N.I., Larina T.V.**
Synthesis of B_4C – TiB_2 composition powder mixtures
by carbidobor reduction using nanofibrous carbon
for ceramic fabrication 35

- Grigorov I.G., Zhilyaev V.A.**
Core/rim microstructure of Ti(C, N) cermets
with low nickel-molybdenum binder content 46

Nanostructured Materials and Functional Coatings

- Shcherbakov I.N., Gasanov B.G.**
Effect of modifiers on the structure formation
and properties of nickel-phosphorus coatings
applied to powder steels 53

- Sytchenko A.D., Vakhrushev R.A.,
Kiryukhantsev-Korneev Ph.V.**
Investigation of the tribological characteristics
of Ta–Zr–Si–B–C–N coatings 62

Application of Powder Materials and Functional Coatings

- Sosnin M.D., Shorstkii I.A.**
The influence of magnetic fields on the strength
of modified epoxy resin composites 71

Chronicle

- In memory of the outstanding scientist
Valery Ivanovich Kostikov 78



УДК 536.425 + 621.762

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-2-5-13>

Научная статья

Research article



Роль примесей в изменении фазового состава в системе Al–Fe–C при спекании

Е. Н. Коростелева, А. Г. Князева[✉], М. А. Анисимова, И. О. НиколаевИнститут физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН
Россия, 634055, г. Томск, Академический пр-т, 2/46 anna-knyazeva@mail.ru

Аннотация. Эффективное использование материальных ресурсов заставляет активнее обращать внимание на отходы производства с целью не только простой их утилизации, но и их использования в качестве источника некоторых элементов и как компонентов порошковых материалов. Стальная стружка – сложный многокомпонентный материал на основе железа. Наличие примеси, например углерода, может оказывать влияние на диффузионное взаимодействие смеси стружки с порошком другого металла. В данной работе рассмотрен один из возможных вариантов диффузионного взаимодействия алюминия и стальной стружки в условиях вакуумного спекания с регулируемым нагревом. После спекания был проведен микроанализ структуры и определен фазовый состав продуктов взаимодействия. Выявлено, что в процессе спекания формируется многофазная структура, в которой не менее 30 % объема занимает алюминид железа FeAl. Несмотря на достаточно высокие температуры, фиксируются остатки алюминия и железа. Среди причин неполного превращения могут быть тугоплавкие продукты взаимодействия, тормозящие диффузию, а также примеси, влияющие на величину и направленность диффузионных потоков. Для подтверждения важной роли примесей в кинетике диффузионного взаимодействия рассмотрены модельные задачи роста интерметаллидной фазы между частицей плоской или сферической формы с окружающим ее алюминием. Учитывается появление перекрестных диффузионных потоков в области растущей фазы и, возможно, влияние примеси на концентрационный предел существования новой фазы. Найдены приближенные аналитические решения, которые позволяют проанализировать динамику роста области, занимаемой растущей фазой, в зависимости от параметров модели.

Ключевые слова: металлическая стружка, реакционное спекание, диффузионное взаимодействие, интерметаллидная фаза, эксперимент, моделирование

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда и субсидии администрации Томской области, грант № 22-13-20031, <https://rscf.ru/project/22-13-20031/>

Для цитирования: Коростелева Е.Н., Князева А.Г., Анисимова М.А., Николаев И.О. Роль примесей в изменении фазового состава в системе Al–Fe–C при спекании. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2023;17(2):5–13. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-2-5-13>

The impact of impurities on the Al–Fe–C system phase composition changes during sintering

E. N. Korosteleva, A. G. Knyazeva[✉], M. A. Anisimova, I. O. NikolaevInstitute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
2/4 Akademicheskii Prospekt, Tomsk 634055, Russia

✉ anna-knyazeva@mail.ru

Abstract. Manufacturing waste can be not only recycled but also utilized as a source of chemical elements and as a component of powder materials. Steel swarf are a complex multicomponent material with a high iron content, while impurities such as carbon can affect the diffusion interaction in the chip and metal powder mixture. In this study, we investigate the diffusion interaction between aluminum and steel swarf using temperature-controlled vacuum sintering. We analyzed the resulting mixture's microstructure and phase composition, and observed that sintering creates a multiphase structure in which FeAl iron aluminide occupies at least 30 vol. %. Despite the high sintering temperature, we also observed residual aluminum and iron. Incomplete transformation may result form refractory products that inhibit diffusion or impurities that influence the magnitude and direction of the diffusion fluxes. To confirm the impurities' role in the diffusion interaction kinetics, we developed simulation models of the intermetallic phase growth for a flat and spherical particle embedded in aluminum. The model consider cross-diffusion fluxes in the emerging phase regions and possible effects of impurities on the concentration limit for the new phase's existence. We derived approximate analytical solutions to analyze the emerging phase growth trends under various model parameters.

Keywords: metal swarf, reaction sintering, diffusion interaction, intermetallide phase, tests, simulation

Acknowledgements: This study is supported by the Russian Science Foundation and the Tomsk Oblast Administration, Grant No. 22-13-20031, <https://rscf.ru/project/22-13-20031/>

For citation: Korosteleva E.N., Knyazeva A.G., Anisimova M.A., Nikolaev I.O. The impact of impurities on the Al–Fe–C system phase composition changes during sintering. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(2):5–13. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-2-5-13>

Введение

Основу современных материальных ресурсов для металлообработки до сих пор составляют различные стали и сплавы на основе железа как наиболее распространенный и дешевый материал. Существует широкий ряд задач материаловедческого характера, направленных на решение проблем не только замены популярных сплавов на более высокоэффективные новые группы материалов, но и утилизации/воспроизводства уже отработанных изделий, деталей и отходов производства [1–4]. Наибольший объем отходов металлообработки формируется за счет обработки стальных заготовок с формированием металлической стружки [5; 6]. Следует иметь в виду, что стальная стружка – прежде всего сложный многокомпонентный материал на основе железа, а вторым важным компонентом в стали является углерод [7].

В зависимости от марки стали в стружке присутствуют и другие элементы в широком диапазоне концентраций. В частности, простейшие группы сталей (например, сталь 45) могут содержать от 0,42 до 0,5 мас. % углерода. Третьим заметным легирующим компонентом являются марганец (до 0,8 %), а также кремний (до 0,37 %). Согласно стандарту допускается присутствие хрома, меди и никеля (до 0,3 % каждого) и в малых количествах – фосфора и серы (не более 0,035 %). Кроме того, стальная стружка – это продукт высокоскоростного процесса резания металлической заготовки, в результате чего на поверхности стружки формируется активированная высокодефектная структура [8].

Как правило, отходы металлообработки утилизируют в процессе повторной переплавки, а все технологические процессы ее сбора и транспортировки

ориентированы на формование в более компактные брикеты с предварительной очисткой от продуктов окисления и взаимодействия с охлаждающей жидкостью (СОЖ) [9]. С другой стороны, можно рассматривать стальную стружку как самостоятельный компонент в порошковой (дисперсной) композиции с другими компонентами-элементами [10]. А поскольку измельченные частицы стальной стружки представляют собой многоэлементный состав, то становится актуальной задача прогнозирования процессов диффузионного взаимодействия стружки и другого компонента композиции в условиях нагрева. Понимание таких процессов будет способствовать развитию технологий получения не только новых материалов, но и способов утилизации металлических отходов.

Цель настоящей работы заключалась в анализе влияния присутствия примесей на диффузионное взаимодействие компонентов в системе Al–Fe–C.

Методика эксперимента

В качестве взаимодействующего компонента для композиции с участием измельченной стальной стружки использован алюминий. Система Al–Fe хорошо изучена и присутствует во многих исследованиях [11–16], где алюминий может выступать как матричный материал, так и в качестве легирующей добавки. Согласно диаграмме состояния Al–Fe [17] алюминий хорошо растворим в α -Fe, образуя широкие области твердых растворов (до 32 ат. %), но его растворимость падает в γ -Fe до 1,285 ат. % при высоких температурах. Железо имеет очень ограниченную растворимость в алюминии, не превышая 0,03 ат. % при эвтектической температуре 654 °С. Система характеризуется образованием 5 стабильных интер-

металлидов Fe_3Al , FeAl , FeAl_2 , Fe_2Al_3 и FeAl_3 , диапазон существования которых варьируется в пределах $t = 552\div 1170^\circ\text{C}$.

В качестве модельного состава рассмотрена композиция из измельченной стальной стружки после обработки заготовки из стали 45 с добавлением порошка алюминия марки ПА-4. Соотношение компонентов в смеси составляло 25 мас. % алюминия и 75 мас. % измельченной стальной стружки стали 45.

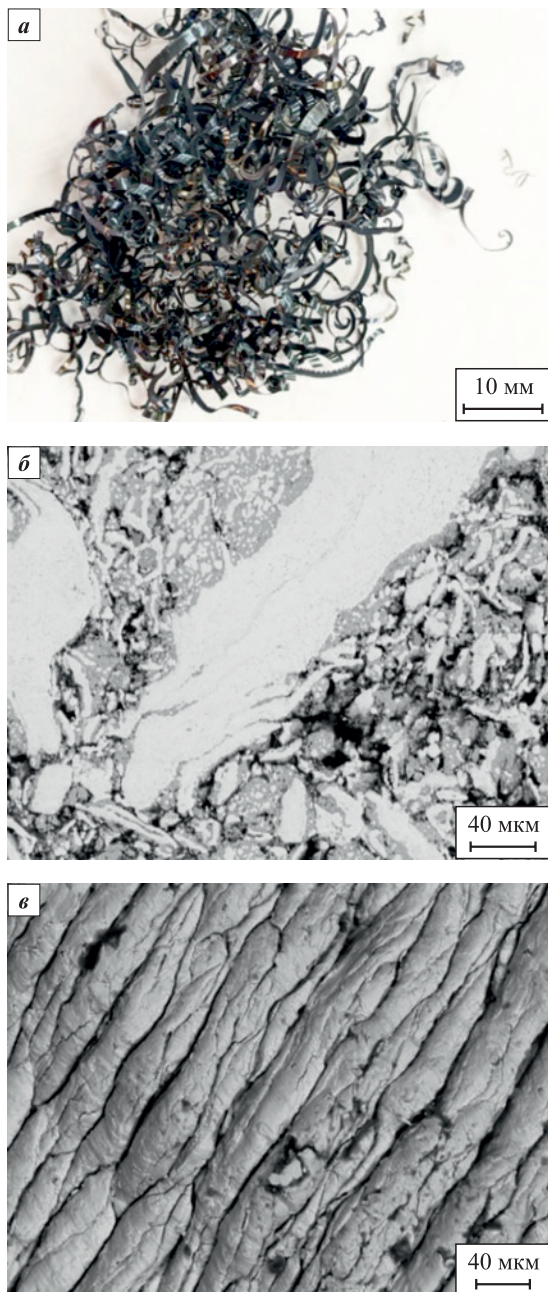


Рис. 1. Общий вид (а) и морфология поверхности (б) стальной стружки из стали 45, а также ее микроструктура после измельчения и спекания при 1000°C (в)

Fig. 1. Appearance (a) and surface morphology (b) of the steel 45 grade swarf. Chip microstructure after fragmenting and sintering at 1000°C (c)

Термообработку композиции осуществляли в вакуумной печи с регулируемым нагревом до 1000°C . После спекания был проведен микроанализ структуры и определен фазовый состав порошкового материала с провзаимодействовавшими компонентами.

Чтобы дать адекватное представление об особенностях продуктов обработки стальных заготовок (стружки), на рис. 1 приведены общий вид и морфология поверхности фрагмента стальной стружки, а также ее микроструктура после спекания. Анализ содержания углеродной составляющей показал, что концентрация углерода не превышает 1,5 %. Особенности спекания стальной стружки детально исследованы в работе [18].

При добавлении алюминия к стальной стружке в результате активного процесса сплавообразования с синтезом интерметаллидов формируется многофазная структура (рис. 2), в которой не менее 30 % объема занимает алюминид железа FeAl . Несмотря на достаточно экзотермичный процесс взаимодейст-

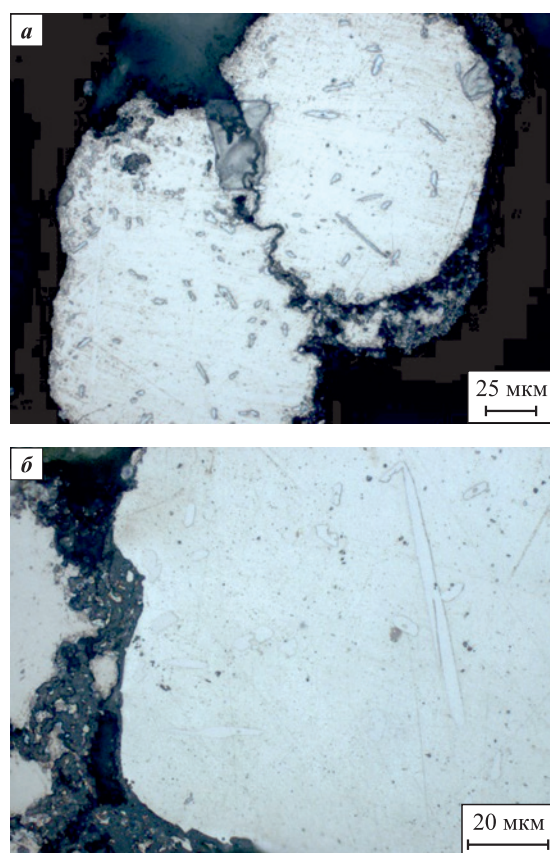


Рис. 2. Микроструктура синтезированных порошковых продуктов состава 25 % Al + 75 % сталь 45
а – общий вид, б – внутричастичное распределение зерен-игл из алюминидов железа

Fig. 2. Microstructure of the synthesized powders (25 % Al + 75 % steel 45)
a – appearance, б – intraparticle distribution of iron aluminide needle-like grains

вия Al и Fe, в продуктах вакуумного спекания порошковой смеси рентгеноструктурный анализ фиксирует остатки Al (не менее 15 об. %) и Fe. То есть реакции взаимодействия алюминия и железа, которое является основой стальной стружки из стали 45, не завершаются в полном объеме даже при температуре спекания 1000 °С, где Al фактически представлен в виде жидкой фазы.

По-видимому, в зоне контакта взаимодействующих частиц, где имеет место диффузионное взаимодействие, присутствуют факторы, влияющие на динамику этих потоков и, как следствие, на полноту и завершенность фазовых превращений. Среди таких факторов могут быть:

- тугоплавкие продукты взаимодействия, тормозящие диффузию;
- примеси, влияющие на величину и направленность диффузионных потоков;
- дефекты структуры, определяющие особенности диффузии и реакций на микроуровне.

Примеси могут явно не участвовать в образовании новых фаз, но при этом будут оказывать существенное влияние на кинетику фазообразования.

Подтверждением подобных возможностей влияния примесей служит следующая модельная задача.

Математическая модель

Постановка задачи, представленной ниже, основана на том, что основной компонент стальной стружки (железо) – весьма слабо растворим в Al. Растворимость алюминия в железе тоже не очень высока, хотя значение 1,285 % при $t = 1150$ °С можно принять во внимание (это растворимость при высокой температуре в γ -Fe). Допускается, что каждая фаза обладает некоторой областью гомогенности. Так как один из компонентов смеси является продуктом металлообработки стальных заготовок, то очевидно, что он содержит в качестве примеси углерод, содержание которого с учетом загрязняющих факторов не превышает 1,5 %. Варианты модельной задачи о диффузионном взаимодействии Fe

и Al в присутствии третьего компонента основаны на известных фактах изменения путей диффузии и усложнения конкуренции при фазообразовании в системах с числом компонентов больше 2 [19; 20]. Перекрестные диффузионные потоки могут приводить к особенностям в распределении концентраций в разных системах [21–23].

1. В первом варианте модели согласно общему внешнему виду (см. рис. 1, а) рассматриваем стружку как некоторый плоский объект. Алюминий поступает к поверхности железа, что приводит к образованию интерметаллидных фаз. Углерод влияет на диффузию, способствуя появлению перекрестных диффузионных потоков. Формально в произвольный момент времени в каждой фазе могут присутствовать Fe, C и Al. Выделяем только 2 подвижные границы, между которыми расположены всевозможные интерметаллидные фазы (рис. 3). Тогда имеются 3 области, которые соответствуют трем фазам: $(\text{Fe} + \text{C})$ – (Fe_xAl_y) – (Al) , разделенным подвижными границами.

Сумма трех массовых концентраций в каждой фазе равна 1 (в произвольной точке). Поэтому в общем случае нам требуются только 2 диффузионных уравнения для каждой выделенной области:

$$\frac{\partial C_{1,k}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{11}^{(k)} \frac{\partial C_{1,k}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{12}^{(k)} \frac{\partial C_{2,k}}{\partial x} \right), \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_{2,k}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{21}^{(k)} \frac{\partial C_{1,k}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{22}^{(k)} \frac{\partial C_{2,k}}{\partial x} \right), \quad (2)$$

где индекс $k = p, ph, m$ и соответствует областям $\text{Fe} + \text{C}$, Fe_xAl_y и $\text{Al}(\text{C}, \text{Fe})$; $C_{1,k}$ – концентрация железа; $C_{2,k}$ – концентрация углерода в разных областях; $D_{ij}^{(k)}$ – парциальные диффузионные коэффициенты.

В центре частицы выполняется условие симметрии:

$$x = 0 : \frac{\partial C_{1,p}}{\partial x} = 0; \quad \frac{\partial C_{2,p}}{\partial x} = 0. \quad (3)$$

Условия на границах раздела фаз следующие:

$$\begin{aligned} x = x_1(t) : C_{1,p} &= C_{10}, \quad C_{2,p} = C_{20}, \quad C_{1,ph} = \varphi_1, \\ C_{2,ph} &= \gamma_1 C_{2,p} \equiv \gamma_1 C_{20}, \\ (C_{1,p} - C_{1,ph}) \frac{dx_1}{dt} &= -J_{1,ph} \quad \text{или} \quad (C_{10} - \varphi_1) \frac{dx_1}{dt} = -J_{1,ph}, \end{aligned} \quad (4)$$

где C_{10} , C_{20} – начальные концентрации в частицах железа и углерода соответственно; φ_1 – предел растворимости железа в переходной зоне, соответствующий соединению Fe_3Al ;

$$x = x_2(t) : C_{1,ph} = \varphi_2, \quad C_{1,m} = 0,$$

$$(C_{1,ph} - C_{1,m}) \frac{dx_2}{dt} = J_{1,ph} \quad \text{или} \quad \varphi_2 \frac{dx_2}{dt} = J_{1,ph}, \quad (5)$$

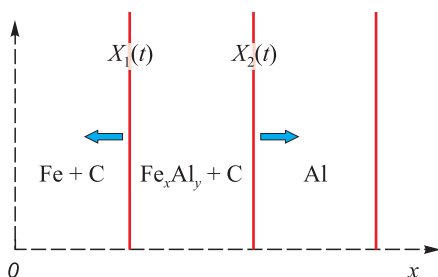


Рис. 3. Иллюстрация к математической постановке задачи

Fig. 3. Phase regions and moving boundaries

$$-D_{21} \frac{\partial C_{1,ph}}{\partial x} - D_{22} \frac{\partial C_{2,ph}}{\partial x} = -D_m \frac{\partial C_{2,m}}{\partial x}, \quad (6)$$

$$C_{2,ph} \gamma_2 = C_{2,m}, \quad (7)$$

где φ_2 – предел растворимости железа в переходной зоне, который соответствует соединению FeAl_3 и зависит от концентрации углерода следующим образом:

$$\varphi_2 = \varphi_{20} (1 - \beta C_{2,ph}).$$

На внешней границе установлено условие непроницаемости:

$$x = R_m : \frac{\partial C_{2,m}}{\partial x} = 0. \quad (8)$$

Выражения для диффузионных потоков в области растущей новой фазы имеют вид

$$J_{1,ph} = -D_{11} \frac{\partial C_{1,ph}}{\partial x} - D_{12} \frac{\partial C_{2,ph}}{\partial x}, \quad (9)$$

$$J_{2,ph} = -D_{21} \frac{\partial C_{1,ph}}{\partial x} - D_{22} \frac{\partial C_{2,ph}}{\partial x}. \quad (10)$$

В начальный момент времени имеем

$$t = 0: C_{1,p} = C_{1,p0} = 0,995, C_{2,p} = C_{2,p0} = 0,005,$$

$$C_{1,m} = 0, C_{2,m} = 0, C_{1,ph} = 0, C_{2,ph} = 0,$$

$$x_1 = x_{10} = R_0, x_2 = x_{20} = R_0.$$

Учитывая малую растворимость алюминия в железе, а железа в алюминии, допустим, что в области $\text{Fe} + \text{C}$ (слева от подвижной границы $X_1(t)$) концентрации железа и углерода неизменны, а в область Al (справа от $X_2(t)$) может диффундировать только углерод. Тогда слева от подвижной границы $X_1(t)$ имеем

$$C_{1,p} = C_{1,p0}, C_{2,p} = C_{2,p0}, \quad (11)$$

а справа от $X_2(t)$

$$\frac{\partial C_{2,m}}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 C_{2,m}}{\partial x^2}. \quad (12)$$

Далее верхний индекс «k» при коэффициентах диффузии в растущей фазе опускаем.

Для построения аналитического решения и качественного анализа воспользуемся квазистатическим приближением и примем в уравнениях (1), (2) и (12)

$$\frac{\partial C_{1,ph}}{\partial t} = 0, \quad \frac{\partial C_{2,ph}}{\partial t} = 0, \quad \frac{\partial C_{2,m}}{\partial t} = 0.$$

Тогда формулы (1) и (2) примут вид

$$\frac{d}{dx} \left(D_{11} \frac{dC_{1,ph}}{dx} \right) + \frac{d}{dx} \left(D_{12} \frac{dC_{2,ph}}{dx} \right) = 0,$$

$$\frac{d}{dx} \left(D_{21} \frac{dC_{1,ph}}{dx} \right) + \frac{d}{dx} \left(D_{22} \frac{dC_{2,ph}}{dx} \right) = 0.$$

Эти уравнения эквивалентны следующим:

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{dC_{1,ph}}{dx} \right) = 0, \quad \frac{d}{dx} \left(\frac{dC_{2,ph}}{dx} \right) = 0.$$

Их решение имеет вид

$$C_{1,ph}(x) = A_1 x + B_1 \text{ и } C_{2,ph}(x) = A_2 x + B_2, \quad (13)$$

где A_1, A_2, B_1, B_2 – постоянные интегрирования.

Подставив решение (13) в граничные условия для концентраций, получим следующую систему линейных алгебраических уравнений:

$$x = x_1(t) : \varphi_1 = A_1 x_1 + B_1, \quad \gamma_1 C_{20} = A_2 x_1 + B_2, \quad (14)$$

$$x = x_2(t) : (\varphi_{20} - \varphi_{20} \beta_2 [A_2 x_2 + B_2]) = A_1 x_2 + B_1, \quad (15)$$

$$D_{21} A_1 + D_{22} A_2 = 0. \quad (16)$$

Решение будет следующим:

$$A_1 = D_{22} \alpha \frac{1}{x_2 - x_1}, \quad B_1 = \varphi_1 - D_{22} \alpha \frac{x_1}{x_2 - x_1},$$

$$A_2 = -D_{21} \alpha \frac{1}{x_2 - x_1}, \quad B_2 = \gamma_1 C_{20} + D_{21} \alpha \frac{x_1}{x_2 - x_1},$$

где

$$\alpha = \frac{\varphi_1 - \varphi_{20} (1 - \beta \gamma_1 C_{20})}{\varphi_{20} \beta D_{21} + D_{22}}. \quad (17)$$

Тогда выражение для потока (9) принимает вид

$$J_{1,ph} = -D_{11} A_1 - D_{12} A_2 = -\frac{\alpha \Delta}{x_2 - x_1}, \quad (18)$$

где $\Delta = D_{11} D_{22} - D_{12} D_{21}$.

Далее находим уравнения для подвижных границ из условий диффузионных потоков (4) и (5):

$$(C_{10} - \varphi_1) \frac{dx_1}{dt} = \frac{\alpha \Delta}{x_2 - x_1}, \quad (19)$$

$$\varphi_{20} (1 - \beta C_{2,ph}) \frac{dx_2}{dt} = -\frac{\alpha \Delta}{x_2 - x_1}.$$

Подставляя в (13) выражения для постоянных интегрирования, получим выражение для $C_{2,ph}$:

$$C_{2,ph}(x_2) = -D_{21}\alpha \frac{1}{x_2 - x_1} x_2 + \gamma_1 C_{20} + \\ + D_{21}\alpha \frac{x_1}{x_2 - x_1} = \gamma_1 C_{20} - D_{21}\alpha.$$

В результате находим

$$\varphi_{20} \left(1 - \beta [\gamma_1 C_{20} - D_{21}\alpha] \right) \frac{dx_2}{dt} = - \frac{\alpha \Delta}{x_2 - x_1}. \quad (20)$$

Из формул (19) и (20) следует

$$\chi \frac{dx_1}{dx_2} = -1,$$

где $\chi = \frac{C_{10} - \varphi_1}{\varphi_{20} (1 - \beta [\gamma_1 C_{20} - D_{21}\alpha])}$, откуда следует

$$x_2 = -\chi x_1 + F'. \quad (21)$$

В начальный момент времени обе границы находятся в точке R_0 :

$$R_0 = -\chi R_0 + F',$$

тогда

$$F' = R_0(1 + \chi), \quad x_2 = -\chi x_1 + R_0(1 + \chi),$$

$$(C_{10} - \varphi_1) \frac{dx_1}{dt} = \frac{\alpha \Delta}{(R_0 - x_1)(\chi + 1)}.$$

Тогда выражение для границы x_1 примет вид

$$\frac{(x_1 - R_0)^2}{2} = - \frac{\alpha \Delta t}{(C_{10} - \varphi_1)(1 + \chi)} + F'', \quad (22)$$

где F'' – константа интегрирования. Из начальных условий имеем $F'' = 0$.

Таким образом, границы движутся по параболическому закону, однако на их скорость влияют перекрестные диффузионные потоки и она изменяется вследствие изменения области гомогенности интерметаллидной фазы. Это иллюстрирует рис. 4, где представлены зависимости положения границ от времени (верхние кривые соответствуют границе x_2 , нижние – x_1).

В расчетах принято: $D_{11} = 3,63 \cdot 10^{-10}$, $D_{12} = 2,47 \cdot 10^{-12}$, $D_{22} = 3,32 \cdot 10^{-11}$, $D_{21} = 1,84 \cdot 10^{-12}$ м²/с, $R_0 = 100$ мкм.

Заметим, что если имеются только перекрестные потоки, то из выражения (22) следует

$$\frac{(x_1 - R_0)^2}{2} = - \frac{\varphi_1 - \varphi_{20}}{D_{22}} \varphi_{20} \frac{D_{11}D_{22} - D_{12}D_{21}}{(C_{10} - \varphi_1)(C_{10} - \varphi_1 + \varphi_{20})} t,$$

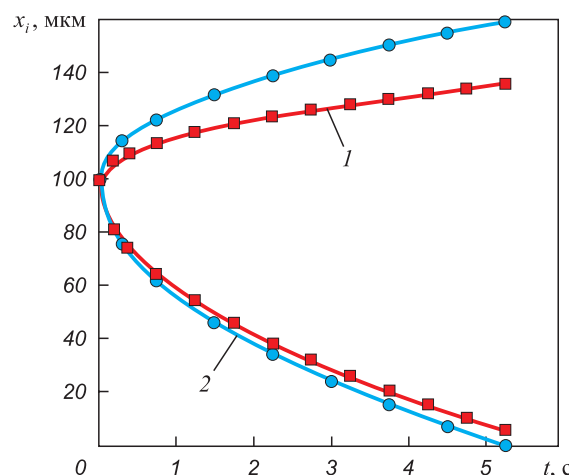


Рис. 4. Положение границ в условиях плоской частицы
 $1 - \beta = 1$; $2 - \beta = 10$ ($\gamma_1 = 1$)

Fig. 4. Boundary positions vs. time curves (for flat particles)
 $1 - \beta = 1$; $2 - \beta = 10$ ($\gamma_1 = 1$)

а если примесь отсутствует, то

$$\frac{(x_1 - R_0)^2}{2} = - \frac{D_{11}(\varphi_1 - \varphi_{20})\varphi_{20}t}{(C_{10} - \varphi_1)(C_{10} - \varphi_1 + \varphi_{20})}.$$

Таким образом, наличие перекрестных диффузионных потоков в зависимости от знака произведения $D_{12}D_{21}$ может приводить как к ускорению, так и замедлению движения границ, т.е. к ускорению или замедлению фазообразования. А расширение области гомогенности фазы всегда действует в одну сторону. Это говорит о том, что в условиях эксперимента скорее реализуется первый вариант с $D_{12}D_{21} > 0$.

При учете изменения величины φ_1 с концентрацией углерода решение получается аналогично.

2. Во втором варианте примем, что частица имеет сферическую форму.

В сферической системе координат уравнения диффузии для переходного слоя имеют вид

$$\frac{\partial C_{1,ph}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_{11} \frac{\partial C_{1,ph}}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_{12} \frac{\partial C_{2,ph}}{\partial r} \right),$$

$$\frac{\partial C_{2,ph}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_{21} \frac{\partial C_{1,ph}}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_{22} \frac{\partial C_{2,ph}}{\partial r} \right),$$

где r – радиальная координата.

В квазистационарном приближении имеем

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 D_{11} \frac{dC_{1,ph}}{dr} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 D_{12} \frac{dC_{2,ph}}{dr} \right) = 0,$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 D_{21} \frac{dC_{1,ph}}{dr} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 D_{22} \frac{dC_{2,ph}}{dr} \right) = 0.$$

Граничные условия, как и решение, аналогичны предыдущей задаче. Распределение концентраций имеет вид

$$C_{1,ph}(r) = -\frac{A_1}{r} + B_1, \quad C_{2,ph}(r) = -\frac{A_2}{r} + B_2, \quad (23)$$

где

$$\begin{aligned} A_1 &= -\alpha D_{22} \frac{x_1 x_2}{x_1 - x_2}, \quad B_1 = -\alpha D_{22} \frac{x_2}{x_1 - x_2} + \varphi_1, \\ A_2 &= \alpha D_{21} \frac{x_1 x_2}{x_1 - x_2}, \quad B_2 = \alpha D_{21} \frac{x_2}{x_1 - x_2} + \gamma_1 C_{20}. \end{aligned} \quad (24)$$

Выражение для потока, аналогичное (9), с учетом найденного решения (23), (24) принимает вид

$$\begin{aligned} J_{1,ph} &= -\left(D_{11} \frac{A_1}{r^2} + D_{12} \frac{A_2}{r^2} \right) = \\ &= -\frac{1}{r^2} \alpha \frac{x_1 x_2}{x_1 - x_2} (-D_{11} D_{22} + D_{12} D_{21}) = \\ &= \Delta \alpha \frac{x_1 x_2}{x_1 - x_2} \frac{1}{r^2}. \end{aligned} \quad (25)$$

Следовательно, из условий, аналогичных (4) и (5), находим уравнение для подвижных границ и соотношение между ними:

$$\chi \frac{dx_1}{dx_2} = -\frac{x_2^2}{x_1^2} \quad \text{и} \quad x_2 = -\sqrt[3]{\chi x_1} + F',$$

где

$$\begin{aligned} F' &= R_0 \left(1 + \sqrt[3]{\chi} \right), \\ \chi &= \frac{C_{10} - \varphi_1}{\varphi_{20} (1 - \beta [\gamma_1 C_{20} - D_{21} \alpha])}. \end{aligned}$$

Таким образом, опять получаем параболический закон, отличающийся от предыдущего только степенью влияния параметров:

$$\frac{(R_0 - x_1)^2}{2} = -\frac{\alpha \Delta t}{(C_{10} - \varphi_1) (1 + \sqrt[3]{\chi})}.$$

Рис. 5 иллюстрирует различие скоростей движения границ раздела фаз для частиц разной формы.

Заключение

Таким образом, показано, что при взаимодействии частиц измельченной стальной стружки с порошковым алюминием в условиях вакуумного спекания, несмотря на экзотермическую реакцию синтеза интерметаллидов, фазовые превращения не происходят в полном объеме. Наряду с синтези-

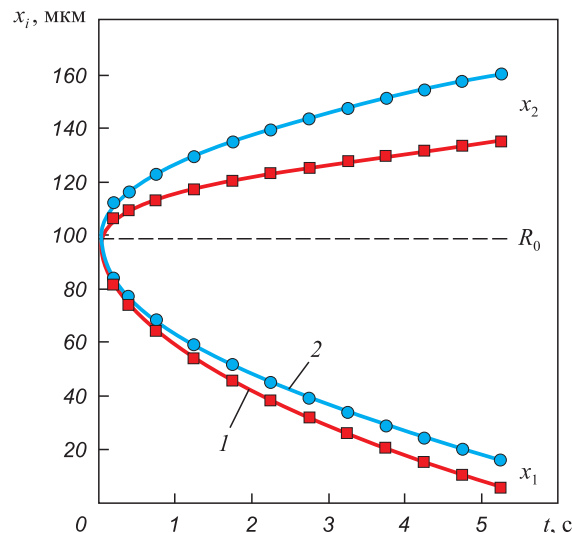


Рис. 5. Изменение положения границ со временем для плоской (1) и сферической (2) частиц при следующих условиях:

$$\gamma_1 = 1, \beta = 1, \varphi_1 = 0,85, \varphi_{20} = 0,4, C_{10} = 0,995, C_{20} = 0,005$$

Fig. 5. Boundary position vs. time curves for flat (1) and spherical (2) particles. Assumptions:

$$\gamma_1 = 1, \beta = 1, \varphi_1 = 0,85, \varphi_{20} = 0,4, C_{10} = 0,995, C_{20} = 0,005$$

рованными фазами присутствуют фазы исходных компонентов.

С помощью модельных задач показано, что наличие примеси в стружке может быть причиной изменения скорости роста фаз как за счет появления перекрестных диффузионных потоков, так и вследствие изменения размеров области гомогенности растущей фазы. Эффект проявляется для частиц как плоской, так и сферической форм.

Список литературы / References

1. Ровин С.Л., Калинин А.С., Ровин Л.Е. Возвращение дисперсных металлоотходов в производство. *Литье и металлургия*. 2019;(1):45–48. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2019-1-45-48>
Rovin S.L., Kalinichenko A.S., Rovin L.E. The return of the dispersed metal waste into production. *Litiyo i metallurgiya*. 2019;(1):45–48. (In Russ.). <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2019-1-45-48>
2. Chang J.I., Lin J.J., Huang J.S., Chang Y.M. Recycling oil and steel from grinding swarf. *Resources, Conservation and Recycling*. 2006;49(2):191–201. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2006.03.014>
3. Дьяконов О.М. Получение металлургических брикетов на основе стружко-порошковых композиций горячим прессованием. *Литье и металлургия*. 2011;(4):129–137. Djakonov O.M. Production of metallurgical briquettes on the basis of chips-powder compositions by hot press molding. *Litiyo i metallurgiya*. 2011;(4):129–137. (In Russ.).
4. Andersson A., Gullberg A., Kullerstedt A., Sandberg E., Andersson M., Ahmed H., Sundqvist-Ökvist L., Björk-

- man B. A holistic and experimentally-based view on recycling of off-gas dust within the integrated steel plant. *Metals*. 2018;8(10):760. <https://doi.org/10.3390/met8100760>
5. Ровин С.Л., Ровин Л.Е., Заяц Т.М., Валицкая О.М. Переработка стружки черных металлов. *Литье и металлургия*. 2017;89(4):94–101. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2017-4-94-101>
 Rovin S.L., Rovin L.E., Zayac T.M., Valickaya O.M. Recycling of ferrous metal shavings. *Litiyo i metallurgiya*. 2017;89(4):94–101. (In Russ.). <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2017-4-94-101>
 6. Hankel J., Jager S., Weber S. Development of a recycling strategy for grinding sludge using supersolidus liquid phase sintering. *Journal of Cleaner Production*. 2020;263:121501. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121501>
 7. Дьяконов О.М. Исследование физико-химических и механических свойств стальной и чугуной стружки. *Литье и металлургия*. 2009;(4):161–173.
 Dyakonov O.M. Investigation of physicochemical and mechanical characteristics of steel and cast iron chips. *Litiyo i metallurgiya*. 2009;(4):161–173. (In Russ.).
 8. Логинов Ю.Н., Загиров Н.Н., Иванов Е.В. Оценка уровня упрочнения стружки из алюминиевого сплава, предназначенной для последующей обработки давлением. *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. 2021;23(1):45–55.
 Loginov Yu.N., Zagirov N.N., Ivanov E.V. Evaluation of the level of hardening of aluminum alloy chips intended for subsequent pressure treatment. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty)*. 2021;23(1):45–55. (In Russ.).
 9. Mahmooda K., Ul Haq Syed W., Pinkerton A.J. Innovative reconsolidation of carbon steel machining swarf by laser metal deposition. *Optics and Lasers in Engineering*. 2011;49(2):240–247. <https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2010.09.014>
 10. Gnatko M., Li C., Arnold A., Freidrich B. Purification of aluminium cast alloy melts through precipitation of Fe-containing intermetallic compounds. *Metals*. 2018;8(10):796. <https://doi.org/10.3390/met8100796>
 11. Shahid R.N., Scudino S. Strengthening of Al–Fe₃Al composites by the generation of harmonic structures. *Scientific Reports*. 2018;8:6484. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-24824-y>
 12. Tomida S., Nakata K. Fe–Al composite layers on aluminum alloy formed by laser surface alloying with iron powder. *Surface and Coatings Technology*. 2003;174–175:559–563. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00698-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00698-4)
 13. Minamino Y., Koizumi Y., Tsuji N., Hirohata N., Mizuchi K., Ohkanda Y. Microstructures and mechanical properties of bulk nanocrystalline Fe–Al–C alloys made by mechanically alloying with subsequent spark plasma sintering. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2004;5(1-2):133–143. <https://doi.org/10.1016/j.stam.2003.11.004>
 14. Najafi A., Movahedi M., Yarandi A.S. Properties–microstructure relationship in Al–Fe in situ composite produced by friction stir processing. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*. 2019;233(10):1955–1965. <https://doi.org/10.1177/1464420718803752>
 15. Kopec M., Józwiak S., Kowalewski Z. Fe–Al based composite reinforced with ultra-fine Al₂O₃ oxides for high temperature applications. *Journal of Theoretical and Applied mechanics*. 2021;59(3):509–513. <https://doi.org/10.15632/jtam-pl/138322>
 16. Kostov A., Friedrich B., Zivković D. Thermodynamic calculations in alloys Ti–Al, Ti–Fe, Al–Fe and Ti–Al–Fe. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*. 2008;44(1):49–61. <https://doi.org/10.2298/JMMB0801049K>
 17. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник. В 3 т. Т. 1 / Под ред. Н.П. Лякишева. М: Машиностроение, 1996. 991 с.
 18. Jäger S., Weber S. Upcycling strategy of grinding swarf by super solidus liquid phase sintering. *Procedia CIRP*. 2020;90:546–551. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2020.01.079>
 19. Wierzba B. Phase competition in ternary Ti–Ni–Al system. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 2016;454:110–116. <https://doi.org/10.1016/j.physa.2016.02.068>
 20. Ji Y., Abernathy H.W., Chen L.-Q. Thermodynamic models of multicomponent nonstoichiometric solution phases using internal process order parameters. *Acta Materialia*. 2022;223:117462. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117462>
 21. Knyazeva A.G. Diffusion following the vacancy mechanism in materials with large number of internal surfaces. *Chemistry for Sustainable Development*. 2005;13(2): 233–242.
 22. Belova I.V., Murch G.E. Analysis of interdiffusion data in multicomponent alloys to extract fundamental diffusion information. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2006;27(6): 629–637. <https://doi.org/10.1007/BF02736565>
 23. Svoboda J., Fischer F.D., Abart R. Modeling of diffusional phase transformation in multi-component systems with stoichiometric phases. *Acta Materialia*. 2010;58(8):2905–2911. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.01.019>

Сведения об авторах



Information about the Authors

Елена Николаевна Коростелева – к.т.н., ст. науч. сотрудник, Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН (ИФПМ СО РАН)
ORCID: 0000-0002-4363-3604
E-mail: elenak@ispms.ru

Elena N. Korosteleva – Cand. Sci. (Eng.), Senior Research Scientist, Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (ISPMS SB RAS)
ORCID: 0000-0002-4363-3604
E-mail: elenak@ispms.ru

Анна Георгиевна Князева – д.ф.-м.н., проф., гл. науч. сотрудник ИФПМ СО РАН

 **ORCID:** 0000-0002-9765-7695

 **E-mail:** anna-knyazeva@mail.ru

Мария Александровна Анисимова – к.ф.-м.н., мл. науч. сотрудник ИФПМ СО РАН

 **ORCID:** 0000-0002-5312-2496

 **E-mail:** anmariia@ispms.ru

Иван Олегович Николаев – инженер ИФПМ СО РАН

 **ORCID:** 0000-0003-4529-6477

 **E-mail:** rmkast97@gmail.com

Anna G. Knyazeva – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Chief Research Scientist, ISPMS SB RAS

 **ORCID:** 0000-0002-9765-7695

 **E-mail:** anna-knyazeva@mail.ru

Maria A. Anisimova – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Junior Research Scientist, ISPMS SB RAS

 **ORCID:** 0000-0002-5312-2496

 **E-mail:** anmariia@ispms.ru

Ivan O. Nikolaev – Engineer, ISPMS SB RAS

 **ORCID:** 0000-0003-4529-6477

 **E-mail:** rmkast97@gmail.com

Вклад авторов



Contribution of the Authors

Е. Н. Коростелева – постановка цели и задачи исследования, проведение экспериментов, анализ результатов исследований, корректировка текста, формулировка выводов.

А. Г. Князева – формулировка моделей, построение аналитических решений, анализ результатов исследований, подготовка текста статьи, корректировка выводов.

М. А. Анисимова – проведение расчетов, подготовка иллюстраций.

И. О. Николаев – подготовка эксперимента, проведение экспериментов.

E. N. Korosteleva – goal and objectives of the study, conducting the experiments, analysis of the research results, correction of the text, formulation of the conclusions.

A. G. Knyazeva – model formulation, analytical solutions, analysis of the research results, writing the text, correction of the conclusions.

M. A. Anisimova – conducting the calculations, preparation of illustrations.

I. O. Nikolaev – preparation and management of the experiments, conducting the experiments.

Статья поступила 25.11.2022 г.
Доработана 02.12.2022 г.
Принята к публикации 05.12.2022 г.

Received 25.11.2022
Revised 02.12.2022
Accepted 05.12.2022



УДК 55.09.35 + 55.22.23

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-2-14-34>

Научная статья

Research article



Влияние легирования танталом на структуру и стойкость к высокотемпературному окислению и абляции композиций в системе $ZrB_2(HfB_2)-SiC$. Обзор

А. А. Диденко, А. Н. Астапов[✉], В. С. Терентьева

Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)
Россия, 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, 4

✉ lexha1985@inbox.ru

Аннотация. Обзор посвящен изучению состояния вопроса в области влияния легирования соединениями тантала на эволюцию структуры, жаростойкость и стойкость к абляции ультравысокотемпературных композиций на основе системы $ZrB_2(HfB_2)-SiC$. Проанализировано влияние содержания первичных фаз на структурно-морфологические особенности образующихся оксидных слоев и эффективность их защитного действия. Показано, что положительный эффект от легирования прежде всего связан с увеличением вязкости и термической устойчивости формирующейся стеклофазы, снижением анионной проводимости, частичной стабилизацией решетки $ZrO_2(HfO_2)$ и образованием на поверхности температуроустойчивых комплексных оксидов типа $Zr_{11}Ta_4O_{32}$ или $Hf_6Ta_2O_{17}$. Установлено, что основными причинами отрицательного влияния легирования являются увеличение доли жидкой фазы, снижение сплошности структуры оксидной пленки в результате повреждения зерен $ZrO_2(HfO_2)$ при окислении TaB_2 или образования значительного количества газов при окислении TaC , а также появление дополнительных каналов для диффузии кислорода при вертикализации плоских частиц $Zr_{11}Ta_4O_{32}$ или $Hf_6Ta_2O_{17}$. Отмечено, что характеристики стойкости к окислению и абляции, а также механизмы, определяющие поведение композиций, неодинаковы для разных легирующих добавок и условий испытаний.

Ключевые слова: ультравысокотемпературная керамика (УВТК), жаростойкость, окисление, стойкость к абляции, оксидная пленка, боросиликатное стекло, тантал, модифицирование

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-01476, <https://rscf.ru/project/22-29-01476/>.

Для цитирования: Диденко А.А., Астапов А.Н., Терентьева В.С. Влияние легирования танталом на структуру и стойкость к высокотемпературному окислению и абляции композиций в системе $ZrB_2(HfB_2)-SiC$. Обзор. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2023;17(2):14–34. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-2-14-34>

Effects of alloying $ZrB_2(HfB_2)-SiC$ with tantalum on the structure and resistance to high-temperature oxidation and ablation: A review

A. A. Didenko, A. N. Astapov[✉], V. S. Terentieva

Moscow Aviation Institute (National Research University)
4 Volokolamskoe Shosse, Moscow 125993, Russia

✉ lexxa1985@inbox.ru

Abstract. This review presents a comprehensive analysis of the impact of tantalum alloying on the structure, heat resistance, and ablation resistance of $\text{ZrB}_2(\text{HfB}_2)\text{--SiC}$ ultra-high-temperature composites. The influence of the primary phase content on the effects on the structural and morphological features of the oxide layers and their protective efficiency is analyzed. It is shown that alloying positively affects the composite's behavior by enhancing the viscosity and thermal stability of the glass phase, decreasing anionic conductivity, partially stabilizing the $\text{ZrO}_2(\text{HfO}_2)$ lattice, and forming temperature-resistant complex oxides, such as $\text{Zr}_{11}\text{Ta}_4\text{O}_{32}$ or $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ on the surface. It has been established that the alloying can have negative effects, including an increase in the liquid phase content, oxide film discontinuity, $\text{ZrO}_2(\text{HfO}_2)$ grain damage due to TaB_2 oxidation, or a significant amount of gas release due to TaC oxidation, as well as the formation of oxygen diffusion channels during the verticalization of $\text{Zr}_{11}\text{Ta}_4\text{O}_{32}$ or $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ platelets. It is essential to note that the oxidation and ablation resistance, as well as the mechanisms driving composite behavior, differ depending on the alloying compounds and test conditions. Overall, this study sheds light on the role of tantalum alloying in enhancing the performance of $\text{ZrB}_2(\text{HfB}_2)\text{--SiC}$ UHTC and highlights the importance of understanding the underlying mechanisms that govern their behavior.

Keywords: ultrahigh-temperature ceramics (UHTC), heat resistance, oxidation, ablation resistance, oxide film, borosilicate glass, tantalum, alloying

Acknowledgements: This study is supported by the Russian Science Foundation grant No. 22-29-01476, <https://rscf.ru/project/22-29-01476/>.

For citation: Didenko A.A., Astapov A.N., Terentieva V.S. Effects of alloying $\text{ZrB}_2(\text{HfB}_2)\text{--SiC}$ with tantalum on the structure and resistance to high-temperature oxidation and ablation: A review. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(2):14–34. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-2-14-34>

Введение

Ультравысокотемпературные керамики (УВТК) и композиции на их основе в настоящее время являются одними из наиболее распространенных объектов исследования благодаря все более возрастающему интересу к материалам, работающим в экстремальных условиях [1–6]. Поиск эффективных составов, обеспечивающих работоспособность изделий из них, представляет собой актуальную проблему современного материаловедения. Материалы УВТК на основе диборидов циркония или гафния, характеризующиеся превосходными термомеханическими свойствами, высокой тугоплавкостью, а также хорошей стойкостью к окислению при введении SiC в качестве легирующего компонента, признаны перспективными для применения в условиях сверхвысоких температур ($>2000^\circ\text{C}$) в атмосфере, содержащей, в том числе, и атомарный кислород [4; 5]. Их жаростойкость связана с формированием гетерогенной структуры, включающей тугоплавкий кристаллический оксидный каркас и вязкотекучее боросиликатное стекло. Подобная архитектура в ходе многочисленных исследований продемонстрировала эффективную работоспособность в условиях воздействия скоростных высокоэнтальпийных потоков, поэтому при дальнейших разработках целесообразно использование указанного подхода [7].

Тем не менее работы по модификации составов УВТК на основе $\text{ZrB}_2(\text{HfB}_2)\text{--SiC}$ непрерывно ведутся, поскольку в кристаллической решетке тугоплавких оксидов ZrO_2 или HfO_2 , формирующихся при окислении в условиях пониженного парциального давления

кислорода, а также при модифицировании катионами более низкой валентности (например, Y^{3+} , La^{3+}), образуются кислородные вакансии, обеспечивающие быстрый перенос анионов через оксидную пленку [8]. Другой проблемой ZrO_2 и HfO_2 является полиморфизм – при высоких температурах оксиды имеют тетрагональную или кубическую решетку, которая при охлаждении превращается в моноклинную, приводя к объемному расширению. Это фазовое превращение в сочетании с высоким коэффициентом теплового расширения и низкой теплопроводностью оксидов может легко привести к растрескиванию и отслаиванию, особенно в условиях термоциклирования [8].

Для решения отмеченных проблем применяется модифицирование оксидной пленки катионами с более высокой валентностью, например Ta^{5+} или Nb^{5+} , что приводит к избытку анионов в решетке и повышает адгезию пленки в результате фазовой стабилизации. Кроме того, несмешиваемость оксидов Ta_2O_5 или Nb_2O_5 с боросиликатным стеклом обуславливает разделение фаз в поверхностном слое [8], что способствует увеличению вязкости и термической устойчивости стекла. Модифицирование танталом более предпочтительно по причине существенно меньших парциальных давлений парогазовых компонентов над Ta_2O_5 в сравнении с Nb_2O_5 при высоких и сверхвысоких рабочих температурах. При этом тантал может вводиться в виде элемента, борида, силицида или карбида, некоторые свойства которых приведены в табл. 1.

Настоящий обзор имеет целью проведение анализа выполненных к настоящему моменту исследований по влиянию соединений тантала на структуру

Таблица 1. Свойства Ta-содержащих соединений [9–14]

Table 1. Ta composition properties [9–14]

Показатель	Ta	TaB ₂	TaB	TaSi ₂	Ta ₅ Si ₃	TaC
Плотность, г/см ³	16,40–16,65	11,20–12,62	14,00–14,29	8,80–9,14	12,50–13,06	14,30–14,80
Температура плавления, °C	2996–3020	3037–3200	2040–3090	2040–2299	2499–2550	3800–3880
Коэффициент термического расширения, 10 ⁻⁶ /K	6,3–6,6	8,2–8,8	–	7,4–8,5	–	6,64–8,4
Удельная теплоемкость, Дж/(кг·K)	140,00	237,55	246,85	–	–	190,00
Теплопроводность, Вт/(м·K)	57,5	10,9–16,0	–	37,0	–	22,2

и поведение в окислительной атмосфере материалов на основе ZrB₂(HfB₂)–SiC, а также выявление механизмов их воздействия на стойкость к окислению и абляции. В работе рассмотрены различные типы материалов – объемные УВТК, жаростойкие покрытия на основе УВТК на графите и углерод-углеродных композиционных материалах (УУКМ), а также углерод-керамические композиционные материалы (УККМ) с матрицей на базе УВТК.

1. Объемные ультравысокотемпературные керамики ZrB₂(HfB₂)–SiC, легированные соединениями тантала

УВТК на основе диборидов циркония и гафния, легированные SiC, в окислительных средах приобретают слоистую структуру, включающую непрерывный стеклообразный слой, подслоя на базе тугоплавких оксидов ZrO₂ и HfO₂ с жаростойкими частицами ZrSiO₄ и HfSiO₄ соответственно, слой из ZrB₂ и HfB₂, обедненный по SiC, и слой непрореагировавшей керамики [15–17]. Однако при температурах выше температуры плавления диоксида кремния (1723 °C [18]) интенсифицируются процессы испарения и механического уноса стеклофазы под воздействием скоростных потоков [19]. Легирование соединениями тантала рассматривается прежде всего в контексте повышения стойкости УВТК к окислению. Большая часть исследований действительно подтверждают положительное влияние Ta на окислительное поведение таких керамик, но результаты в значительной степени зависят от условий проведения испытаний.

1.1. Влияние боридов тантала на структуру и стойкость к окислению ZrB₂–SiC

Система Ta–B включает пять промежуточных фаз – TaB₂, Ta₃B₄, TaB, Ta₂B и Ta₃B; из них лишь

TaB и TaB₂ стабильны от комнатной температуры до точки плавления [14] и могут быть потенциально полезны в качестве легирующих компонентов для высокотемпературных применений в УВТК. Так, в работе [20] показано, что модифицирование керамики ZrB₂–SiC диборидом тантала (10 мол. %) обеспечило значительное повышение стойкости к окислению при 1300 °C – толщина оксидной пленки на образцах, содержащих TaB₂, была более чем в половину меньше таковой для немодифицированных образцов УВТК. Авторами также сделан вывод, что добавление даже 2 мол. % TaB₂ приводило к значительному улучшению стойкости УВТК к окислению в печи при $t = 1200 \div 1400$ °C в течение 2 ч. При этом морфология формируемой гетерогенной структуры поверхностного слоя типична для спинодального механизма разделения фаз в системе SiO₂–Ta₂O₅ [20]. Однако при $t = 1500$ °C не наблюдалось ярко выраженного положительного влияния добавок TaB₂ на жаростойкость ZrB₂–SiC, что может быть связано с превышением предела смешиваемости в многокомпонентной оксидной системе SiO₂–Ta₂O₅–ZrO₂.

Одной из работ, посвященных исследованию влияния тантала на систему ZrB₂–SiC, является [15], в которой авторы анализировали стойкость к окислению керамического композита (Zr_{0,7}Ta_{0,3})B₂, содержащего 30 об. % SiC, при температурах до 1500 °C и низком парциальном давлении кислорода (~10⁻⁸ Па). Прирост массы Ta-содержащих образцов, связанный главным образом с окислением ZrB₂ и TaB₂ до ZrO₂ и Ta₂O₅, наблюдался начиная с 1000 °C, что выше температуры начала окисления УВТК без добавления Ta (800 °C). Улучшение стойкости к окислению во всем диапазоне оцениваемых температур при добавлении TaB₂ авторы отнесли прежде всего к образованию менее пористого оксидного подслоя под пленкой на основе SiO₂, что объяснялось высокой вязкостью жидкой фазы в системе SiO₂–Ta₂O₅, менее уязвимой для капиллярного подъема (апвеллинга) в аморфный поверхностный слой [15; 21]. Кроме того, отмечено снижение размеров частиц (Zr_{0,7}Ta_{0,3})B₂, а также повышение модуля упругости, твердости и вязкости разрушения УВТК.

В работе [22] исследована стойкость к окислению в температурном диапазоне 1200–1500 °C УВТК состава $\text{ZrB}_2\text{--B}_4\text{C--SiC--TaB}_2$, содержащей B_4C в качестве спекающей добавки [21]. Увеличение концентрации TaB_2 с 3,32 до 16,61 мол. % в составе керамики показало умеренное улучшение жаростойкости при $t = 1200$ и 1400 °C. При $t = 1500$ °C небольшие (3,32 мол. %) количества TaB_2 также улучшали стойкость к окислению [22]. Легирование TaB_2 привело к уменьшению толщины оксидных подслоев, но не оказало существенного влияния на толщину аморфного поверхностного слоя. Рост жаростойкости авторы объясняли лучшей герметизацией оксидных подслоев за счет разветвления их микроструктуры в результате образования дисперсных частиц TaC (термодинамически возможный продукт реакции окисления TaB_2 и SiC) [22] и увеличения поверхности, смачиваемой жидкой фазой. Это способствовало снижению апвеллинга стеклофазы в поверхностный слой [23]. Повышение концентрации TaB_2 привело к снижению стойкости к окислению при $t = 1500$ °C (ускорению прироста массы через 60 и 120 мин для 16,61 и 13,29 мол. % TaB_2 соответственно) [22] за счет облегчения растворения и осаждения диоксида циркония в стекловидном поверхностном слое [20].

Окислительное поведение УВТК состава $\text{ZrB}_2\text{--B}_4\text{C--SiC--TaB}_2$, содержащей 3,32 мол. % TaB_2 , было также исследовано в температурном интервале 1500–1900 °C [23]. Образцы после окисления содержали более тонкие оксидные пассивирующие слои, чем в случае без добавок TaB_2 , и характеризовались высокой стойкостью к окислению.

Влияние моноборида TaB на окислительное поведение УВТК на основе $\text{ZrB}_2\text{--SiC}$ было исследовано при $t = 1800$ °C [24]. Модифицирование Ta оказало большое влияние на стойкость к окислению за счет эволюции структуры оксидной пленки и пути переноса кислорода в процессе воздействия. Однако влияние этой добавки на окислительную стойкость УВТК значительно отличается от такового при более низких температурах. Так, керамика, легированная TaB, показала самые низкие показатели жаростойкости при $t = 1800$ °C в ряду добавок CrB_2 , HfB_2 и TaB [24].

1.2. Структура и окислительная стойкость $\text{ZrB}_2(\text{HfB}_2)\text{--SiC}$ при добавлении карбидов тантала

Карбид тантала, обладающий одной из самых высоких температур плавления, также может рассматриваться в качестве модифицирующей добавки [25], повышающей стойкость к окислению керамик $\text{ZrB}_2\text{--SiC}$ и $\text{HfB}_2\text{--SiC}$. Однако в работе [26] было обнаружено, что добавление 20 об. % TaC к УВТК

состава $\text{ZrB}_2\text{--SiC}$ неэффективно для повышения ее жаростойкости – окисление образцов, содержащих TaC, при $t = 1627$ °C происходило с образованием негазоплотной пленки, предположительно из-за пористой микроструктуры, образующейся при выделении CO и/или CO_2 в процессе окисления.

Анализ окислительного поведения УВТК состава $\text{ZrB}_2\text{--SiC--TaC}$ с различным содержанием TaC (10 и 30 об. %) в интервале $t = 1200\div 1500$ °C позволил заключить [27], что низкие концентрации TaC приводят к ускорению процессов окисления в сравнении с $\text{ZrB}_2\text{--SiC}$ (скорость окисления при $t = 1500$ °C увеличилась в 8 раз). В то же время высокие концентрации TaC значительно улучшали стойкость керамики к окислению на воздухе. Так, образец, содержащий 30 об. % TaC, продемонстрировал в тех же условиях скорость окисления, вдвое меньшую по сравнению с исходной керамикой. На поверхности окисленных УВТК, содержащих TaC, наблюдались многослойные оксидные пленки, включающие [27]:

- 1) тонкий верхний слой диоксида кремния;
- 2) слой, представленный смесью фаз $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2\text{--Ta}_2\text{O}_5$ (10 об. % TaC) и $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2\text{--ZrSiO}_4$ (30 об. % TaC);
- 3) слой с высоким содержанием Ta_2O_5 .

Показательно, что в УВТК с низкой концентрацией TaC эти слои были пористыми (в отличие от образцов с высокой долей TaC, где все три оксидных слоя имели высокую сплошность), а толщина оксидной пленки после окисления при $t = 1500$ °C в течение 10 ч составила 850 мкм (против 140 мкм для $\text{ZrB}_2\text{--SiC--30 об. % TaC}$ и 440 мкм для $\text{ZrB}_2\text{--SiC}$).

Эксперименты по повторному окислению тех же образцов при $t = 1500$ °C показали, что окислительное поведение исследуемых материалов может включать другие управляющие механизмы, а не только диффузию кислорода внутрь. Так, катионы, диффундирующие из керамик в оксиды, по мнению авторов [27], изначально также участвуют в процессах массопереноса: окисление $\text{ZrB}_2\text{--SiC--10 об. % TaC}$ контролируется диффузией тантала наружу, приводящей к быстрому формированию пористой структуры, в то время как окислительное поведение $\text{ZrB}_2\text{--SiC--30 об. % TaC}$ контролируется диффузией кремния наружу, что обеспечивает образование плотного слоя SiO_2 и значительной доли жаростойкой фазы ZrSiO_4 .

Керамика состава $\text{ZrB}_2\text{--20 об. % SiC}$ с добавлением 5 об. % TaC [28] также продемонстрировала многослойную структуру после окисления при $t = 1400$ °C. Отчетливо наблюдались четыре слоя материала, вступивших в реакцию с кислородом:

- 1) тонкий верхний слой диоксида кремния, включающий Ta_2O_5 ;
- 2) слой на основе фаз ZrO_2 , ZrSiO_4 и SiO_2 ;

- 3) слой, обогащенный ZrO_2 и обедненный по SiC ;
- 4) обедненный по ZrB_2 слой, содержащий SiO_2 и Ta_2O_5 .

Оксидная пленка окисленного при $t = 1700^\circ C$ материала аналогичного состава была представлена фазами ZrO_2 , Ta_2O_5 , SiO_2 и $ZrSiO_4$ [28]. Из этого следует, что все компоненты УВТК, включая исходные ZrB_2 , SiC и TaC , а также сформированные *in-situ* фазы ZrC и $TaSi_2$, были окислены в процессе высоко-температурного воздействия.

Авторами работы [29] предлагалось использование в качестве модифицирующей добавки для УВТК системы HfB_2-SiC сложного карбида Ta_4HfC_5 (5, 10, 15 об. %), введение которого предотвращало рост зерен HfB_2 , что положительно влияло на механические характеристики керамического материала (кроме того, и сама фаза Ta_4HfC_5 являлась нанодисперсной). Анализ термогравиметрического поведения полученных керамик при нагревании в токе воздуха до температуры $1400^\circ C$ показал, что с повышением содержания Ta_4HfC_5 в составе УВТК возрастал прирост массы образцов в результате окисления. Полученные материалы проявляли большую чувствительность к кислороду по сравнению с HfB_2-SiC , что объяснялось высокой реакционной способностью нанокристаллических сверхтугоплавких карбидов Ta_4HfC_5 и значительной пористостью образцов. Микроструктура окисленной поверхности образцов зависела от содержания Ta_4HfC_5 ; наиболее выделялись УВТК с добавлением 15 об. % сложного карбида – на поверхности слоя боросиликатного стекла наблюдалась самоорганизация волокон монооксида кремния в упорядоченные иерархические 3D-наноструктуры.

В работе [30] УВТК состава HfB_2-30 об. % $SiC-10$ об. % Ta_4HfC_5 подвергалась воздействию высокотемпературной воздушной струи в течение 2000 с в условиях постепенного увеличения анодной мощности плазмотрона с 30 до 70 кВт и теплового потока с 363 до 779 Вт/см². Отличительной особенностью поведения керамики при нагреве являлось снижение радиационно-равновесной температуры ее поверхности по сравнению с базовым материалом HfB_2-30 об. % SiC при тех же условиях эксперимента. Это, по предположению самих авторов, связано с повышением теплопроводности керамики при легировании нанодисперсным карбидом Ta_4HfC_5 . Оксид тантала, образующийся при окислении Ta_4HfC_5 , участвовал в формировании орторомбического комплексного оксида $Hf_6Ta_2O_{17}$, обладающего фазовой стабильностью вплоть до перитектического распада при $t \sim 2250^\circ C$ [31], а также входил в состав силикатного стекла [30]. Совокупность более низкой температуры поверхности и пониженного давления паров над расплавом $SiO_2-Ta_2O_5$ (общее давле-

ние пара при $t = 1827^\circ C$ над SiO_2 (в основном SiO) и Ta_2O_5 (TaO_2 и TaO) составляло $9,48 \cdot 10^{-5}$ и $7 \cdot 10^{-7}$ атм соответственно [30]) определила снижение скорости испарения с поверхности стекловидного слоя. Поэтому при достижении поверхностью температуры $\sim 1750-1850^\circ C$ даже при максимальном тепловом потоке не наблюдалось «температурного скачка», характерного для композиций $HfB_2(ZrB_2)-SiC$ [32].

1.3. Влияние силицидов тантала на структуру и стойкость к окислению $ZrB_2(HfB_2)-SiC$

Силициды тантала обладают высокой тугоплавкостью (температура плавления $>2000^\circ C$ [9; 11]), могут использоваться в качестве добавок для спекания [33–35] и служить дополнительным источником кремния [36; 37], обеспечивающим формирование защитного силикатного стекла на поверхности УВТК. В работе [21] добавление 6,6 мол. % $TaSi_2$ к системе ZrB_2-B_4C-SiC обеспечило большую стойкость к окислению в температурном интервале $1200-1400^\circ C$ по сравнению с TaB_2 , поскольку вклад в формирование защитного поверхностного стекла с фазовым разделением вносят как Ta , так и дополнительный Si , окисление которого увеличило количество и изменило состав жидкой фазы. Однако при $t = 1500^\circ C$ дисилицид тантала оказывал противоположный эффект – рост концентрации $TaSi_2$ свыше 3,32 мол. % привел к ухудшению жаростойкости, хотя и не столь сильному, как при увеличении содержания TaB_2 . Тем не менее в случае низких концентраций (3,3 мол. %) TaB_2 более эффективен по сравнению с $TaSi_2$ при $t = 1500^\circ C$ [22], а наименьший прирост массы во всем диапазоне оцениваемых температур продемонстрировал состав, включающий смесь TaB_2 и $TaSi_2$ (3,4 и 3,3 мол. % соответственно) [21].

Добавление $TaSi_2$ значительно улучшало относительную плотность, стойкость к тепловому удару и противоокислительные свойства ZrB_2-SiC при $t = 1000-1600^\circ C$ [38]. Изменение удельного веса во всем диапазоне температур теплового удара для образцов, содержащих $TaSi_2$, было значительно меньше, чем у исходных образцов: при $t = 1600^\circ C$ масса композиции ZrB_2-5 мас. % $SiC-15$ мас. % $TaSi_2$ изменилась на 0,68 %, в то время как ZrB_2-5 мас. % SiC – на 1,6 %. Причем показатели изменения веса уменьшались с увеличением содержания $TaSi_2$ [38].

Было обнаружено [39], что введение 5 об. % $TaSi_2$ в УВТК состава ZrB_2-20 об. % SiC недостаточно для фазового разделения в стекле и повышения стойкости к окислению в неподвижном воздухе при $t = 1627^\circ C$, в то время как состав с концентрацией 20 об. % $TaSi_2$ продемонстрировал улучшение окис-

лительных свойств по сравнению с исходным материалом. Так, толщина оксидной пленки на образце ZrB_2 -20 об. % SiC-20 об. % $TaSi_2$ уменьшилась примерно в 10 раз по сравнению с базовой керамикой, а внешний вид поверхности свидетельствовал о несмешиваемости фаз в стекле [8; 26]. Однако в более экстремальных условиях (выдержка в течение 50 мин в неподвижном воздухе при $t = 1927^\circ C$) керамика с концентрацией 20 об. % $TaSi_2$ показала меньшую жаростойкость по сравнению с материалом без добавки в результате образования значительного количества жидкой фазы [26]. Попытки ограничить ее долю за счет снижения содержания $TaSi_2$ до 5 об. % не увенчались успехом. Количество жидкой фазы действительно падало по сравнению с композицией ZrB_2 -20 об. % SiC-20 об. % $TaSi_2$, однако ее доля по-прежнему оставалась значительной [39]. Был сделан вывод, что использование $TaSi_2$ ограничено для применения при $t = 1927^\circ C$ по ряду причин:

- 1) $TaSi_2$ нестабилен в матрице по отношению к ZrB_2 ;
- 2) $TaSi_2$ активно окисляется в присутствии SiC с образованием TaC и газообразного монооксида SiO, оставляя пустоты в подложке;
- 3) в процессе окисления тантал растворяется в ZrO_2 в количестве 1,3 ат. % или менее, т.е. легирование диоксида циркония *in situ* для снижения скорости переноса кислорода через него ограничено;
- 4) в процессе окисления формируются оксидоридная, силикатная и цирконатная фазы, что приводит к образованию большого количества жидкой фазы и плохой стойкости к окислению.

В работе [40] также наблюдали повышение стойкости к окислению УВТК состава ZrB_2 -20 об. % SiC-20 об. % $TaSi_2$ до $1900^\circ C$ и ее снижение при более высоких температурах (жаростойкость изучали при $t = 1200\div 2300^\circ C$ в средах воздуха и водяного пара).

Что касается керамики на основе диборида гафния, стойкость к окислению композиции HfB_2 -20 об. % SiC на воздухе при $t = 1627^\circ C$ ухудшилась при добавлении 20 об. % $TaSi_2$ [26]. Аналогичные результаты приведены и в [35] – УВТК состава HfB_2 -30 об. % SiC-2 об. % $TaSi_2$, полученные методами горячего прессования (ГП) и искрового плазменного спекания (ИПС), продемонстрировали ухудшение жаростойких свойств на воздухе в интервале $t = 1450\div 1650^\circ C$ по сравнению с материалами без $TaSi_2$. Микроструктура окисленных образцов характеризовалась наличием оксидной пленки слоистого строения, толщина которой увеличивалась с возрастанием температуры. Интересным является тот факт, что прирост массы УВТК, синтезированных методом ИПС, был ниже, чем у образцов, полученных ГП, что свидетельствует о более высокой устойчивости к окислению первых [35].

1.4. Использование металлического тантала для управления структурой и окислительной стойкостью ZrB_2 -SiC

Тантал в виде металлической добавки также представляет интерес, поскольку может быть использован для снижения температуры спекания, а также улучшения обрабатываемости, уплотнения, механических и термических свойств ZrB_2 -SiC [41–43]. Авторами [44; 45] продемонстрировано, что УВТК составов ZrB_2 -20 об. % SiC-(2,5–10) мас. % Ta имели структуру на основе ядер ZrB_2 в оболочках из $(Zr, Ta)B_2$, а также содержали фазы SiC, ZrO_2 и $(Zr, Ta)C$ на границах раздела между зернами ZrB_2 . Показано, что тантал растворяется в матрице ZrB_2 , образуя в качестве оболочки фазу твердого раствора [41]. Подобная структура наблюдалась также в исследованиях [33; 37; 46]. Легирование танталом оказало положительное влияние на жаростойкость образца ZrB_2 -20 об. % SiC [44] – с увеличением доли Ta удельный вес и толщина оксидного слоя керамик после изотермического окисления при $t = 1500^\circ C$ в течение 10 ч на воздухе уменьшались: от 22,91 до 18,77 мг/см² и от 401 до 195 мкм соответственно. Аналогичная тенденция наблюдалась и при $t = 1600^\circ C$ (табл. 2) [45].

Микроструктура поперечного сечения окисленных при $t = 1500$ и $1600^\circ C$ образцов ZrB_2 -SiC-Ta включала три слоя:

- 1) толстый плотный внешний слой на основе SiO_2 ;
- 2) промежуточный подслоя из ZrO_2 ;
- 3) слой на базе ZrB_2 , обедненный по SiC.

Фазовый состав после окисления был представлен кристаллическими фазами ZrO_2 , $Zr_{2,75}TaO_8$ и аморфным кремнеземом SiO_2 [44; 45]. Образование фазы $Zr_{2,75}TaO_8$ считается термодинамически осуществимым при $t = 1500^\circ C$, причем увеличение концентрации Ta в составе керамик приводило к повышению ее доли, что обеспечивало увеличение вязкости стеклофазы, а соответственно, и стойкости к окислению [45]. С ростом содержания Ta также наблюдалось уменьшение толщины обедненного по SiC слоя, что связано с защитным поведением верхнего пассивирующего слоя на основе SiO_2 , модифицированного танталом [45].

Считается, что наличие обедненного по SiC слоя снижает общую стойкость к окислению керамик на основе ZrB_2 . Тем не менее для композиции ZrB_2 -20 об. % SiC-10 мас. % Ta со сформированным после изотермического окисления при $t = 1600^\circ C$ в течение 10 ч на воздухе слоем, обедненным по SiC, признаков каких-либо дефектов на поверхности не наблюдалось, и УВТК продемонстрировала сравнимый прирост массы и значительно меньшую толщину проникновения кислорода (255 против 476 мкм), чем у состава ZrB_2 -20 об. % SiC-10 об. % Si_3N_4 , в струк-

Таблица 2. Характеристики окислительной стойкости керамик на основе $ZrB_2(HfB_2)-SiC$, модифицированных танталом и его соединениями

Table 2. Oxidation resistance of $ZrB_2(HfB_2)-SiC$ alloyed with Ta and Ta compounds

Композиция, об. %	Способ (условия) получения	Параметры окисления			Фазовый состав после окисления	Толщина реакционного слоя, мкм	Изменение массы, мг/см ²	Лит. источник
		<i>t</i> , °C	Время, мин	Тип эксперимента и дополнительные условия				
$ZrB_2-20SiC + 2,5 \text{ мас. \% Ta}$	ИПС (1900 °C, 50 МПа, 3 мин)	1500	600	Печь, неподвижный воздух	$SiO_2, ZrO_2, Zr_{2,75}TaO_8$	401	22,91	[44]
		1600				320	21,04	[45]
$ZrB_2-5,6B_4C-27,9SiC + 3,3 \text{ мол. \% TaSi}_2$	Спекание (2000 °C, Ar, 1 ч)	1500	240	ТГА, воздух (0,1 л/мин)	$m,o-ZrO_2, TaC$	~9	~7,9	[22]
$ZrB_2-5,6B_4C-27,9SiC + 3,3 \text{ мол. \% TaB}_2$	ГИП (1800 °C, 207 МПа, 30 мин)					~24	~5,7	
$ZrB_2-5,6B_4C-27,9SiC + 3,3 \text{ мол. \% TaB}_2$	Спекание (2100 °C, Ar, 1 ч) ГИП (1800 °C, 207 МПа, 30 мин)	1600	75	ТГА, воздух (0,1 л/мин)	$Zr_xTa_{1-x}B_2, ZrC(\text{следы})$	~166	~5,9	[23]
		1700	90			~395	~6,8	
		1800	85			~416	~11	
		1900	85			—	~15	
$ZrB_2-25SiC + 5 \text{ мол. \% TaB}_2$	ГП (2100 °C, 20 МПа, 30 мин)	1400	120	Печь, неподвижный воздух	—	—	~4,6	[20]
$ZrB_2-20SiC-5TaC$	ГП (1850 °C, 40 МПа, 60 мин)	1400	600	Печь, неподвижный воздух	$SiO_2, Ta_2O_5, ZrO_2, ZrSiO_4$	~65	—	[28]
$ZrB_2-20SiC + 5 \text{ мас. \% Ta}$	ИПС (1900 °C, 50 МПа, 3 мин)	1500	600	Печь, неподвижный воздух	$SiO_2, ZrO_2, Zr_{2,75}TaO_8$	384	19,15	[44]
		1600				303	17,45	[45]
$ZrB_2-20SiC-5TaSi_2$	ГП (1750 °C, 69 МПа, 2 ч)	1627	100	Печь нижней загрузки, неподвижный воздух	$m,c-ZrO_2$	—	~5,1	[39]
$ZrB_2-5,6B_4C-27,9SiC + 6,6 \text{ мол. \% TaB}_2$	Спекание (2000 °C, Ar, 1 ч)	1460	—	ТГА, воздух (0,1 л/мин)	$ZrB_2-TaB_2(ss), ZrO_2, TaC, TaO(\text{следы})$	~25	~2,6	[21]
$ZrB_2-5,6B_4C-28SiC + 6,7 \text{ мол. \% TaSi}_2$	ГИП (1800 °C, 207 МПа, 30 мин)					—	~1,0	
$ZrB_2-5,6B_4C-27,9SiC + 6,7 \text{ мол. \% TaB}_2$	Спекание (2000 °C, Ar, 1 ч) ГИП (1800 °C, 207 МПа, 30 мин)	1500	240	ТГА, воздух (0,1 л/мин)	$m,o-ZrO_2, TaC$	~42	~13,2	[22]
$ZrB_2-5,6B_4C-27,9SiC + 6,7 \text{ мол. \% TaSi}_2$					$m,o-ZrO_2, TaC, ZrB_2-TaB_2(ss)$	~10,7	~8,1	
$ZrB_2-5,6B_4C-27,9SiC + 10 \text{ мол. \% TaB}_2$					$m,o-ZrO_2, TaC$	~45	~17,5	
$ZrB_2-5,6B_4C-27,9SiC + 10 \text{ мол. \% TaSi}_2$					$m,o-ZrO_2, TaC, ZrB_2-TaB_2(ss)$	~13	~10	

Таблица 2. Характеристики окислительной стойкости керамик на основе $ZrB_2(HfB_2)$ -SiC, модифицированных танталом и его соединениями (продолжение)Table 2. Oxidation resistance of $ZrB_2(HfB_2)$ -SiC alloyed with Ta and Ta compounds (Continuation)

Композиция, об. %	Способ (условия) получения	Параметры окисления			Фазовый состав после окисления	Толщина реакционного слоя, мкм	Изменение массы, мг/см ²	Лит. источ- ник
		t, °C	Время, мин	Тип экспери- мента и допол- нительные условия				
ZrB ₂ -25SiC + 10 мол. % TaB ₂	ГП (2100 °C, 20 МПа, 30 мин)	1400	300	ТГА, смесь Ar/ O ₂ (125 см ³ /мин)	ZrO ₂ , Zr _{2,75} TaO ₈	~50	–	[20]
ZrB ₂ -20SiC + 10 мас. % Ta	ИПС (1900 °C, 50 МПа, 3 мин)	1500	600	Печь, непод- вижный воздух	SiO ₂ , ZrO ₂ , Zr _{2,75} TaO ₈	195	18,77	[44]
ZrB ₂ -20SiC- 10TaC	ГП (1800 °C, 28 МПа, 1 ч)	1500	600	Печь, нагрев/ охлаждение Ar, окисление воздух (10 мл/мин)	ZrO ₂ , Ta ₂ O ₅	850	~58	[27]
ZrB ₂ -20SiC + 10 мас. % Ta	ИПС (1900 °C, 50 МПа, 3 мин)	1600	600	Печь, непод- вижный воздух	SiO ₂ , ZrO ₂ , Zr _{2,75} TaO ₈	255	16,65	[41; 45]
ZrB ₂ -20SiC- 10TaB	ГП (2000 °C, 30 МПа, 1 ч)	1800	60	Печь нижней загрузки, неподвижный воздух	–	–	~68	[24]
ZrB ₂ -5,6B ₄ C- 27,9SiC + 13,3 мол. % TaB ₂	Спекание (2000 °C, Ar, 1 ч) ГИП (1800 °C, 207 МПа, 30 мин)	1460	–	ТГА, воздух (0,1 л/мин)	ZrB ₂ - TaB ₂ (ss), ZrO ₂ , TaC	–	~0,9	[21]
ZrB ₂ -5,6B ₄ C- 27,9SiC + 13,3 мол. % TaB ₂		1500	240		<i>m,o</i> -ZrO ₂ , TaC, TaB ₂	~67	~23,1	[22]
ZrB ₂ -5,6B ₄ C- 27,9SiC + 13,3 мол. % TaSi ₂						~12,5	~11,6	
ZrB ₂ -5SiC + 15 мас. % TaSi ₂	ИПС (1700 °C, 50 МПа, 10 мин)	1600	–	Thermal shock test	ZrB ₂ , ZrO ₂ , Zr-Ta-B, Zr-Ta-O	–	0,68 %	[38]
ZrB ₂ -20SiC- 20TaC	ГП (2000 °C, 69 МПа, 2 ч)	1627	100	Печь нижней загрузки, неподвижный воздух	<i>t,m</i> -ZrO ₂	–	~21	[26]
ZrB ₂ -20SiC- 20TaSi ₂	ГП (1600 °C, 69 МПа, 2 ч)	1627	100	Печь нижней загрузки, неподвижный воздух	<i>m,c</i> -ZrO ₂ , SiO ₂	–	~0,8	[8; 26]
(Zr _{0,7} Ta _{0,3})B ₂ - 30SiC	ГП (1800 °C, Ar, 32 МПа, 2 ч)	1500	60	Печь, смесь CO и 2000 ppm CO ₂ (~10 ⁻⁸ Па)	–	10,1±1,2	–	[15]
			600		–	72,3±2,8	–	
			300		–	–	~0,3	
ZrB ₂ -20SiC- 30TaC	ГП (1800 °C, 28 МПа, 1 ч)	1500	600	Печь, нагрев/ охлаждение Ar, окисление воздух (10 мл/мин)	ZrSiO ₄ , Ta ₂ O ₅ , ZrO ₂ , SiO ₂	140	~13	[27]

Таблица 2. Характеристики окислительной стойкости керамик на основе $ZrB_2(HfB_2)-SiC$, модифицированных танталом и его соединениями (окончание)

Table 2. Oxidation resistance of $ZrB_2(HfB_2)-SiC$ alloyed with Ta and Ta compounds (Completion)

Композиция, об. %	Способ (условия) получения	Параметры окисления			Фазовый состав после окисления	Толщина реакционного слоя, мкм	Изменение массы, мг/см ²	Лит. источник
		t, °C	Время, мин	Тип эксперимента и дополнительные условия				
$HfB_2-30SiC-2TaSi_2$	ГП (1900 °C, 42 МПа, 35 мин)	1450	1200	ТГА, сухой воздух (15 см ³ /мин)	–	–	4,1	[35]
		1500	60	Печь, неподвижный воздух	–	–	0,79	
		1650			–	–	6,27	
	ИПС (2100 °C, 30 МПа, 3 мин)	1450	1200	ТГА, сухой воздух (15 см ³ /мин)	–	–	3,3	
		1500	60	Печь, неподвижный воздух	–	–	0,94	
		1650			–	–	2,85	
$(HfB_2-30SiC)-5Ta_4HfC_5$	Реакционное ГП (1800 °C, Ar, 30 МПа, 30 мин)	1400	–	ДСК/ТГА, воздух (250 мл/мин)	$m-HfO_2$, HfB_2	–	2,10 %	[29]
$(HfB_2-30SiC)-10Ta_4HfC_5$		1400	–			–	2,96 %	
$(HfB_2-30SiC)-15Ta_4HfC_5$		779	33,3	Плазматрон, воздух (3,6 г/с)	$m,o-Ta_2O_5$, $o-Hf_6Ta_2O_{17}$	–	5,9 %	[30]
$(HfB_2-30SiC)-15Ta_4HfC_5$		1400	–	ДСК/ТГА, воздух (250 мл/мин)	$m-HfO_2$, HfB_2 , Ta_2O_5	–	3,27 %	[29]
$HfB_2-20SiC-20TaSi_2$	ГП (1700 °C, 69 МПа, 2 ч)	1627	100	Печь нижней загрузки, неподвижный воздух	$m,c-HfO_2$, $HfSiO_4$	–	~2,5	[26]

Обозначения: (ss) – твердый раствор; ГИП – горячее изостатическое прессование; ТГА – термогравиметрический анализ; ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия.

туре которого указанный слой отсутствовал [41]. В целом керамика $ZrB_2-SiC-Ta$ обладает благоприятными прочностными свойствами при повышенных температурах [45] и жаростойкостью ввиду защитного характера формирующейся оксидной пленки. Поэтому можно сделать вывод, что УВТК указанного состава может быть использована для высокотемпературных применений [41].

2. Жаростойкие покрытия на основе композиций $ZrB_2(HfB_2)-SiC$, легированных соединениями тантала, нанесенные на графит и УУКМ

Альтернативным подходом, обеспечивающим возможность использования УВТК для высокотемпературных применений, является их нанесение на

жаропрочные углеродсодержащие композиционные материалы и графит [47–50]. Известно, что керамические покрытия для защиты от окисления углеродсодержащих материалов должны обладать следующими свойствами [11; 51; 52]:

- 1) жаростойкость, проявляющаяся в широком диапазоне температур;
- 2) высокие адгезионные показатели и совместимость с материалом основы;
- 3) сплошность структуры и газоплотность формирующейся оксидной пленки для обеспечения устойчивости к эрозии и ограничения диффузии кислорода к подложке;
- 4) самозалечивание случайных дефектов материалом покрытия;
- 5) технологичность с высокой степенью воспроизводимости результатов и возможностью ремонта и нанесения слоев регулируемой толщины.

Многослойные керамические покрытия на основе диборидов переходных металлов и карбида кремния являются эффективными для повышения стойкости к окислению углеродсодержащих композитов благодаря предотвращению проникновения кислорода к подложке за счет образования слоя силикатного стекла на поверхности и подслоя на основе тугоплавких оксидов [53; 54]. Однако защитные свойства этих покрытий весьма ограничены – 265 и 550 ч защиты от окисления для C/C-композитов с покрытиями HfB_2 –SiC/SiC и ZrB_2 –SiC/SiC при $t = 1500^\circ\text{C}$ соответственно.

В реальных условиях покрытия должны обеспечивать длительную работоспособность углеродных материалов в окислительных средах в широком диапазоне температур как в статическом, так и динамическом режимах. Поэтому чрезвычайно важной задачей является создание сверхвысокотемпературных защитных покрытий с высокими показателями стойкости к окислению и эрозии. С этой целью было предложено модифицирование танталом композиций на основе $ZrB_2(HfB_2)$ –SiC для получения многофазных покрытий, демонстрирующих хорошую жаростойкость и стойкость к абляции за счет синергизма двух катионных соединений в высокотемпературной кислородсодержащей среде [54].

2.1. Покрытия на основе $ZrB_2(HfB_2)$ –SiC, легированные боридами тантала

Известно, что добавление УВТК-боридов в покрытия на основе SiC расширяет их температурный диапазон применения и улучшает антиокислительные свойства благодаря увеличению вязкости стекловидного слоя на поверхности и уменьшению образования трещин, а также способности формирующегося при окислении B_2O_3 к залечиванию дефектов в покрытии и улучшению сопротивления низкотемпературному окислению [55–57]. Так, для защиты графита от окисления было сформировано однослойное многофазное покрытие системы $(Zr, Ta)B_2$ –SiC–Si, демонстрирующее стойкость к окислению при 1000°C в течение 468 ч и при 1500°C – 347 ч [56]. Структура покрытия после окисления включала 2 слоя: внешний Zr – Ta – Si – O (стекло) и внутренний $(Zr, Ta)B_2$ –SiC–Si. Непрерывная оксидная пленка, сформированная на поверхности, характеризовалась низкой проницаемостью кислорода и эффективно замедляла скорость дальнейшего окисления покрытия [56].

Плотное однослойное многофазное керамическое покрытие системы $Ta_{0,5}Zr_{0,5}B_2$ –Si–SiC обеспечивало защиту графита от окисления при 1650°C в течение не менее 70 ч за счет синергетического

эффекта гетерогенного оксидного слоя, сформированного в процессе окисления, и плотного внутреннего покрытия [55]. Кроме того, продемонстрирована стойкость к абляции $Ta_{0,5}Zr_{0,5}B_2$ –Si–SiC-покрытия при различных тепловых потоках ($2,4$ – $4,2\text{ МВт/м}^2$). Было выявлено, что увеличение плотности теплового потока оксиацетиленового пламени приводило к росту потери массы и утонению покрытия, а его поведение при абляции изменялось от окисления и испарения при $2,4\text{ МВт/м}^2$ до механического уноса при $4,2\text{ МВт/м}^2$ [55]. Интересно, что после абляции в течение 40 с под тепловым потоком $4,2\text{ МВт/м}^2$ в эпицентре воздействия была обнаружена новая микроструктура, состоящая из «речных» зерен твердого раствора $Ta_4Zr_{11}O_{32}$ с небольшим количеством микропор и высокой эрозионной стойкостью. Оксидный слой на поверхности наряду с фазой $Ta_4Zr_{11}O_{32}$ содержал ZrO_2 и Ta_2O_5 , обеспечивающие эффективную защиту внутреннего материала от абляции, – под защитой внешнего оксидного слоя эволюция внутреннего покрытия $Ta_{0,5}Zr_{0,5}B_2$ –Si–SiC в основном включала высокотемпературное окисление и генерацию газообразных SiO и CO.

Авторами [57] для графита получено бездефектное однослойное многофазное покрытие $Hf_{0,5}Ta_{0,5}B_2$ –SiC–Si, на поверхности которого после окисления на воздухе при $t = 1500^\circ\text{C}$ присутствуют фазы $Hf_{0,5}Ta_{0,5}B_2$, Ta_2O_5 , SiO_2 и $HfSiO_4$ (образование гафнона происходит в результате реакции между HfO_2 и SiO_2 [58]), т.е. сформирован сложный силикатный оксидный слой, способный препятствовать проникновению кислорода во внутреннюю часть покрытия, тем самым снижая его дальнейший расход. Покрытие демонстрирует стойкость к низко- и высокотемпературному изотермическому окислению при $t = 900^\circ\text{C}$ в течение 1320 ч и при $t = 1500^\circ\text{C}$ в течение 2080 ч (прирост массы составил 0,14 % и 1,74 % соответственно), а также хорошую способность сопротивления абляции [57]. Высокую стойкость к окислению при $t = 900^\circ\text{C}$ авторы объясняли бездефектной структурой покрытия, а при 1500°C – сформированным слоем Hf – Ta – Si – O на поверхности, в котором $HfSiO_4$ и Ta_xO_y увеличивают вязкость оксидной пленки и создают «точки закрепления», тем самым вызывая изменение направления или торможение распространения трещин вблизи них [57].

Двухслойное многофазное покрытие $Ta_xHf_{1-x}B_2$ –SiC/SiC толщиной 120–190 мкм обеспечило защиту углерод-углеродных композиционных материалов от окисления на воздухе при $t = 1500^\circ\text{C}$ в течение более чем 1480 ч и абляции продолжительностью 40 с с максимальной температурой оксиацетиленового пламени 1927°C [59]. Количество образовавшихся трещин и отверстий после окисления было относительно небольшим по сравнению с SiC/SiC-покрытием,

а на поверхности стекловидного слоя обнаружены продукты окисления Ta и Hf, что указывало на образование многофазного силикатного стекла. Температура плавления оксидов тантала и гафния выше, чем у SiO_2 , поэтому введение этих компонентов в стекло повышает его термическую стабильность и вязкость, что обеспечивает улучшенные сопротивление абляции и окислительную стойкость, обусловленные синергетическим эффектом входящих в состав покрытия многофазных оксидов [59].

Наличие твердого раствора $\text{Zr}_x\text{Ta}_{1-x}\text{B}_2$ в SiC-покрытии значительно улучшает защитные антиокислительные свойства. Так, после окисления при $t = 1500^\circ\text{C}$ в течение 1412 ч потеря массы УУКМ с покрытием $\text{Zr}_x\text{Ta}_{1-x}\text{B}_2\text{-SiC/SiC}$ составляла всего 0,1 мас. %, в то время как с покрытием $\text{ZrB}_2\text{-SiC/SiC}$ – 0,22 мас. % за 550 ч [60]. Стойкость к окислению в широком диапазоне температур (от комнатной до 1500°C) данное покрытие продемонстрировало и во время термогравиметрического анализа: увеличение массы УУКМ с покрытием в конце испытания составило 1,8 мас. % (для УУКМ с покрытиями $\text{ZrB}_2\text{-SiC/SiC}$ и $\text{TaB}_2\text{-SiC-Si/SiC}$ наблюдались потери массы – 10,3 и 11,2 мас. % соответственно) [60]. Высокие показатели окислительной стойкости покрытия $\text{Zr}_x\text{Ta}_{1-x}\text{B}_2\text{-SiC/SiC}$ авторы объясняли формированием на его поверхности слоя гетерогенного стекла системы Zr-Ta-Si-O с распределенными оксидами Zr и Ta, образующими «инкрустированную структуру», обеспечивающую отклонение и ликвидацию трещин, а также синергетическим эффектом множественных защитных механизмов, обусловленных комплексом компонентов покрытия.

В работе [61] исследована стойкость к абляции при $t = 2300^\circ\text{C}$ многофазного покрытия Zr-Ta-B-SiC на УУКМ с различными массовыми соотношениями Zr/Ta . Введение Ta приводило к образованию твердого раствора $(\text{Zr, Ta})\text{B}_2$, снижающего термические напряжения в процессе синтеза и дефектность слоя, а также оказывало заметное влияние на состав и морфологию покрытия после абляции. Покрытие состава $\text{Zr}_{0,7}\text{Ta}_{0,3}\text{B}_2\text{-SiC}$ продемонстрировало лучшие антиабляционные свойства, обусловленные формированием теплового барьера и низкой летучестью слоя Zr-Ta-O [61]. Кроме того, связь Ta–O была полезна для стабилизации высокотемпературной фазы $t\text{-ZrO}_2$. Образцы с недостатком Ta (~10 мол. %) и избытком Zr в твердом растворе после абляции демонстрировали образование большого количества наноразмерных зародышей Zr-Ta-O , не способных сформировать однородный слой над стеклофазой и повысить ее вязкость, т.е. SiO_2 по-прежнему подвергался непосредственному воздействию плазменного пламени и значительно испарялся во время абляции. При избытке Ta (~70 мол. %) в процессе абляции наблюдалось

образование большого количества жидкой фазы Zr-Ta-O с низкой вязкостью, быстро оголяющей поверхность. Одновременно происходило улетучивание газообразных соединений SiO , CO , CO_2 и B_2O_3 с формированием многочисленных пор и отверстий в стекловидном слое, являющихся каналами для диффузии кислорода [61].

2.2. Покрытия на основе $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$, легированные сложным карбидом тантала

Сложный карбид тантала–гафния Ta_4HfC_5 привлекателен для высокотемпературных применений благодаря комплексу полезных свойств [29; 30], однако не подходит для защиты УУКМ от воздействия кислорода из-за низкой жаростойкости [62]. Поэтому была предложена концепция 2-слоистого покрытия с внутренним слоем из Ta_4HfC_5 и внешним – из $\text{ZrB}_2\text{-SiC-Ta}_4\text{HfC}_5$, перспективного для обеспечения эффективной стойкости к окислению УУКМ при высоких температурах. Потеря массы образцов с покрытием в ходе испытаний на изотермическое окисление при $t = 1500^\circ\text{C}$ в течение 20 ч составила 3,3 %, а после 10 термоциклов в интервале от 1500 до 20°C с изотермической выдержкой 10 мин при максимальной температуре – 9,5 %, что свидетельствует о высоких жаростойкости и термостойкости покрытия.

Газоплотный и сплошной слой силикатного стекла с частицами ZrO_2 , SiO_2 , ZrSiO_4 , Ta_2O_5 и HfO_2 характеризуется низкой скоростью диффузии кислорода и относительно высокой самозалечивающей способностью. Тем не менее поры и микротрещины, образующиеся вследствие несоответствия коэффициентов теплового расширения покрытия и подложки, а также в результате выхода газообразных продуктов окисления, были основной причиной, приводящей к потере массы, и отрицательно сказывались на эффективности защитного действия полученного покрытия.

2.3. Покрытия на основе $\text{ZrB}_2(\text{HfB}_2)\text{-SiC}$, легированные силицидами тантала

Поскольку коэффициент термического расширения SiC невысок, выбор другого стабильного источника SiO_2 является одной из возможностей увеличения защитной способности покрытий системы $\text{ZrB}_2(\text{HfB}_2)\text{-SiC}$ при температурах выше 1700°C . Кроме того, введение дополнительных компонентов может увеличивать вязкость стеклофазы, тем самым улучшая окислительную стойкость покрытий.

Например, пассивирующая способность $TaSi_2$ в составе композиционных покрытий HfB_2 -SiC- $TaSi_2$ приводила к ингибированию активного окисления SiC при $t = 1700^\circ C$, а соответствующее объемное расширение, вызванное окислением $TaSi_2$, замедляло разрыхление HfB_2 , увеличивая структурную устойчивость покрытий к окислению. Добавление дисилицида тантала также приводило к формированию гетерогенного слоя на основе стекла Hf-Ta-B-Si-O высокой вязкости, что снижало кислородную проницаемость покрытий с 4,87 до 0,31 % [63]. Было показано, что верно выбранное содержание $TaSi_2$ оказывало благоприятный эффект

и представлялось перспективным для модифицирования покрытий HfB_2 -SiC. Введение 20 мас. % $TaSi_2$ замедляло расход покрытия за счет улучшения газоплотности, в то время как избыточное количество $TaSi_2$ снижало эффективность защиты от окисления.

Дисилицид тантала применялся также для повышения стойкости к абляции покрытий ZrB_2 -SiC на УУКМ. Введение 10 об. % $TaSi_2$ в покрытие состава ZrB_2 -27 об. % SiC продемонстрировало снижение пористости с 16,65 до 9,65 % и улучшение механических свойств и стойкости к абляции при $t = 2000^\circ C$ в течение 10 мин [64]. Влияние $TaSi_2$ на

Таблица 3. Характеристики окислительной стойкости углеродных материалов с покрытиями на основе керамики $ZrB_2(HfB_2)$ -SiC, модифицированной соединениями тантала

Table 3. Oxidation resistance of carbon materials with $ZrB_2(HfB_2)$ -SiC coatings alloyed with tantalum compounds

Покрытие	Подложка	Способ получения	Условия окисления	Фазовый состав после окисления	Изменение массы	Лит. источник
ZrB_2 -SiC- Ta_4HfC_5 / Ta_4HfC_5	2D C/C	Шликерная технология / пакетная цементация	$1500^\circ C$, 20 ч	ZrO_2 , Ta_2O_5 , $ZrSiO_4$, SiO_2 , HfO_2 , SiC	-3,3 %	[62]
ZrB_2 -SiC- $TaSi_2$ -Si/SiC	Графит	Шликерная технология + инфильтрация Si из пара / пакетная цементация	$1500^\circ C$, 300 ч	SiO_2 , ZrB_2 , SiC	4,76 мг/см ²	[66]
$(ZrTa)_B_2$ -SiC-Si	Графит	Шликерная технология + инфильтрация Si из пара	$1500^\circ C$, 347 ч	$(Zr, Ta)_B_2$, SiO_2	0,33 %	[56]
$Zr_xTa_{1-x}B_2$ -SiC/SiC	2D C/C	Реакционный синтез <i>in situ</i> / пакетная цементация	$1500^\circ C$, 1412 ч	ZrO_2 , Ta_2O_5 , $ZrSiO_4$, SiO_2 , $Ta_2O_{2,2}$, SiC	-0,1 %	[60]
$Ta_xHf_{1-x}B_2$ -SiC/SiC	2D C/C	Реакционный синтез <i>in situ</i> / пакетная цементация	$1500^\circ C$, 1480 ч	HfO_2 , TaO_2 , $HfSiO_4$, SiO_2 , TaO , $Ta_{0,8}O_2$, Ta_2O , SiC	-2,8 мг/см ²	[59]
$Hf_{0,5}Ta_{0,5}B_2$ -SiC-Si	Графит	Пропитка и пиролиз + реактивная инфильтрация Si из газа	$1500^\circ C$, 2080 ч	$Hf_{0,5}Ta_{0,5}B_2$, Ta_2O_5 , $HfSiO_4$, SiO_2	1,74 %	[57]
$Ta_{0,5}Zr_{0,5}B_2$ -Si-SiC	Графит	Шликерная технология + реакционный синтез <i>in situ</i>	$1650^\circ C$, 70 ч	SiO_2	-0,56 %	[55]
ZrB_2 -20 об. % SiC- 10 об. % $TaSi_2$ /SiC	Графит	Шликерная технология / пакетная цементация	$1700^\circ C$, 30 мин	ZrO_2 , $ZrSiO_4$, SiO_2 , TaC	3,81 мг/см ²	[65]
HfB_2 -20 мас. % SiC- 20 мас. % $TaSi_2$	Графит	ИПС	$1700^\circ C$, 100 мин	HfO_2 , $Ta_2O_{2,2}$, $HfSiO_4$, SiO_2	~15 мг/см ²	[63]

Таблица 4. Характеристики стойкости к абляции углеродных материалов с покрытиями на основе керамики $ZrB_2(HfB_2)-SiC$, модифицированной соединениями тантала

Table 4. Ablation resistance of carbon materials coated with $ZrB_2(HfB_2)-SiC$ ceramics alloyed with tantalum compounds

Покрытие	Параметры огневого эксперимента				Скорость массовой абляции, мг/с	Скорость линейной абляции, мкм/с	Лит. источник
	t , °C	Время, с	Расход, л/с				
			O ₂	C ₂ H ₂			
Ta _x Hf _{1-x} B ₂ -SiC/SiC	1927	40	0,2–0,3	0,1–0,2	1,590	3,21	[59]
ZrB ₂ -SiC-TaSi ₂	2000	600	0,72	0,25	0,114	–	[64]
Hf _{0,5} Ta _{0,5} B ₂ -SiC-Si	2130	60	0,244	0,167	1,050	–10,20	[57]
(Zr _{0,7} Ta _{0,3})B ₂ -SiC	2300	120	0,42	0,31	0,033	3,01	[61]
Ta _{0,5} Zr _{0,5} B ₂ -Si-SiC	2,4 МВт/м ^{2*}	60	0,24	0,18	0,150	0,35	[55]
	4,2 МВт/м ^{2*}	40	0,42	0,31	4,900	3,25	
* Вместо температуры пламени в исследовании представлены данные по величине теплового потока.							

* Вместо температуры пламени в исследовании представлены данные по величине теплового потока.

устойчивость к высокотемпературной газовой коррозии исследовано при $t = 1700$ °C на воздухе в течение 30 мин. Покрытие состава ZrB_2-20 об. % $SiC-10$ об. % $TaSi_2$ на силицированном графите показало значительно больший ресурс, чем покрытие без $TaSi_2$, что свидетельствует о более высокой жаростойкости первого, обусловленной образованием оксидного слоя, модифицированного танталом, обладающего значительно меньшей кислородной проницаемостью [65]. Оксидный слой покрытия ZrB_2-20 об. % $SiC-10$ об. % $TaSi_2$ оказался значительно тоньше, чем для состава ZrB_2-20 об. % SiC . Однако, несмотря на отсутствие пор и пузырьков (в покрытии без $TaSi_2$ они были выявлены в большом количестве), было обнаружено растрескивание.

Для улучшения комплексных характеристик указанного покрытия в работе [66] исследовано влияние дополнительной инфильтрации паров кремния на стадии его формирования. Полученное покрытие $ZrB_2-SiC-TaSi_2-Si$ на силицированном графите продемонстрировало эффективную защиту от окисления в течение 300 ч при $t = 1500$ °C в неподвижном воздухе. В процессе окисления не наблюдалось растрескивания и отслоения покрытия, что авторы связывали с его модифицированной структурой, представленной плотным основным слоем $ZrB_2-SiC-TaSi_2$, покрытым дополнительным слоем кремния. Кроме того, покрытие способно выдержать жесткое термоциклирование в интервале $t = 1500 \div 20$ °C (20 циклов). При этом площадь образующихся трещин на единицу площади поверхности составила всего $3,8 \cdot 10^{-3}$, что свидетельствует о хорошей термостойкости покрытия благодаря способности к самозалечиванию трещин на поверхности. Некоторые характеристики окислительной стойкости и стойкости к абляции перечисленных покрытий приведены в таблицах 3 и 4 соответственно.

3. Углерод-керамические композиционные материалы с матрицей на основе $(C)-SiC-ZrB_2$, легированной соединениями тантала

В последнее десятилетие все большее количество исследований посвящалось высокотемпературным композитам с керамической матрицей, поскольку монолитные УВТК хрупки по своей природе и не обладают достаточной стойкостью к тепловому удару [2]. Использование армирующих волокнистых фаз повышает прочность материала, а также позволяет адаптировать механические и термические свойства к конкретным приложениям. Углерод-керамические композиционные материалы, армированные непрерывным углеродным волокном, преодолевают присущую объемным УВТК хрупкость, низкую термостойкость и позволяют обеспечить более высокие температурные характеристики и повышенную устойчивость к абляции [1].

В работе [67] было показано, что добавление 20 мас. % Ta в композит $C/SiC-ZrB_2$ приводит к образованию Ta_xC_y за счет остаточного углерода и повышает стойкость к абляции благодаря стабилизации мартенситной фазы $t-ZrO_2$ и невысокой температуре плавления формирующегося при испытаниях Ta_xO_y , способного при $t \geq 2000$ °C обволакивать каркасообразующие частицы ZrO_2 и снижать анионную проводимость. Улучшение абляционной стойкости авторы связывали также с низкой теплопроводностью оксидного слоя $Zr-Ta-Si-O$, тормозящего теплоперенос от поверхности в объем композита, и сравнительно высокой прочностью связи между углеродными волокнами и матрицей, обусловленной присутствием небольшого количества остаточного металлического Ta [67].

Таблица 5. Характеристики стойкости к абляции УККМ с матрицей на основе (C)–SiC– ZrB_2 , легированной карбидом танталаTable 5. Ablation resistance of the C/SiC composite with the (C)–SiC– ZrB_2 matrix alloyed with tantalum carbide

УККМ	Способ получения	Плотность, г/см ³	Пористость, %	Параметры огневого эксперимента				Скорость массовой абляции, мг/с	Скорость линейной абляции, мкм/с	Лит. источник
				<i>t</i> , °C	Время, с	Давление / расход газа				
						O ₂	C ₂ H ₂			
C/SiC–ZrB ₂ –Ta _x C _y	Реакционное ГП / пропитка и пиролиз	2,82	21,0	1600	120	0,4 МПа	0,01 МПа	1,33	0,19	[67]
					600			0,02	0,27	
				1800	120			1,80	0,25	
					600			0,47	0,63	
				2000	120			3,05	0,39	
					600			2,19	1,43	
C/C–2SiC–1ZrB ₂ –2TaC	Инфильтрация порошков + изотермическая инфильтрация из пара	–	–	2700±300	30	1,36 м ³ /ч	1,04 м ³ /ч	~59	–	[70]
2D C/SiC–ZrB ₂ –TaC	Инфильтрация из паров + шликерная технология	2,35	11,5	3000	20	0,4 МПа; 1,51 м ³ /ч	0,095 МПа; 1,12 м ³ /ч	–	26	[68]

В работе [68] введение в матрицу 24 об. % карбида тантала также продемонстрировало тенденцию к повышению сопротивления абляции 2D-композигов C/SiC– ZrB_2 –TaC за счет формирования при окислении жидкого Ta_2O_5 (при $t > 1870$ °C), способного к залечиванию трещин в процессе абляции и удержанию рыхлого ZrO_2 , обеспечивая тем самым образование газоплотного слоя вокруг волокон. Был сделан вывод, что для дальнейшего повышения абляционной стойкости таких композигов необходимо увеличить содержание TaC и улучшить его распределение в матрице.

Композиаты на основе C/SiC, легированные ZrB_2 и TaC, показали улучшение прочности на изгиб (до 27 %), повышение модуля Юнга (до 28 %) и прочности при межслоевом сдвиге (до 22 %), причем последнюю авторы связывали именно с добавлением TaC [69]. Термохимическая стойкость полученных композигов C/SiC– ZrB_2 –TaC, оцениваемая в условиях, подобных камере сгорания (воздействие соответствующего горячего газа в течение 15 мин с измеренной температурой поверхности 1725–1860 °C), улучшалась, а проницаемость кислорода значительно снижалась. Это связано с тем, что оксидная пленка в системе Si–Zr–Ta–O выступает в качестве диффузионного барьера, препятствующего проникновению продуктов сгорания в нижележащие слои и защищающего их от дальнейшего окисления [69].

Для композита C/C–2SiC–1 ZrB_2 –2TaC (цифры обозначают объемные соотношения керамических час-

тиц) абляционные свойства ухудшились, что может быть связано с добавлением TaC. Более высокая скорость абляции (табл. 5) объяснялась образованием жидкой фазы Ta_2O_5 , подверженной сильному механическому уносу и эрозии при $t = 2700 \pm 300$ °C [70].

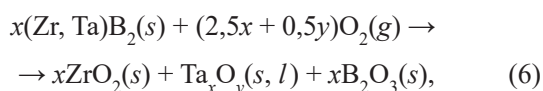
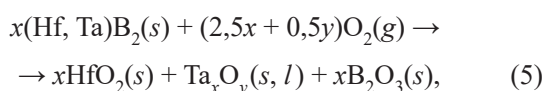
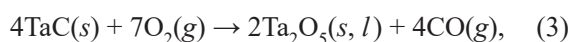
4. Механизмы, обеспечивающие повышение стойкости к окислению и абляции композиций $ZrB_2(HfB_2)$ –SiC, легированных соединениями тантала

Окислительное и абляционное поведение композиций на основе УВТК во многом определяется свойствами продуктов окисления, а также совокупностью химических и физических процессов на поверхности, протекающих при их работе в кислородсодержащих средах. Следовательно, модифицирование химического состава и структуры оксидной пленки может обеспечить необходимые параметры стойкости к высокотемпературному окислению и абляции этих материалов. Составы УВТК, при эксплуатации которых синтезируются относительно тугоплавкие стекла, характеризующиеся низкой скоростью диффузии кислорода и высокой способностью к самозалечиванию дефектов, рассматриваются как потенциально жаростойкие [7]. Их легирование соединениями тантала обеспечивает модифицирование оксидной пленки, что приводит к улучшению окислительной и абляци-

онной стойкости материалов, обусловленному рядом причин, рассмотренных ниже.

4.1. Фазовое расслоение в оксидном поверхностном слое

Окисление танталосодержащих компонентов в композициях на основе УВТК описывается следующими реакциями:



где s , l и g означают агрегатное состояние фаз: s – *solid* (твердый), l – *liquid* (жидкий) и g – *gaseous* (газообразный).

Видно, что происходит формирование относительно тугоплавкого Ta_2O_5 ($t_{\text{пл}} = 1882^\circ\text{C}$ [10]). Известно, что присутствие оксидов переходных металлов IV–VI групп, в том числе тантала, в боросиликатном стекле вызывает интенсивное фазовое расслоение (несмешиваемость) стеклофазы. Это приводит к повышению жаростойкости композиций на основе $\text{ZrB}_2(\text{HfB}_2)\text{–SiC}$ за счет увеличения температуры ликвидуса и вязкости [20; 21; 27; 38; 44; 55; 56; 59; 60; 65]. Рост вязкости, в свою очередь, снижает скорость диффузии кислорода через пленку в соответствии с соотношением Стокса–Эйнштейна, согласно которому коэффициент диффузии обратно пропорционален вязкости [71]:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}, \quad (7)$$

где D – константа коэффициента диффузии, k – постоянная Больцмана, T – температура, η – вязкость раствора, r – средний радиус диффундирующих частиц.

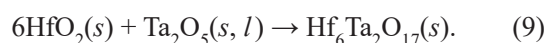
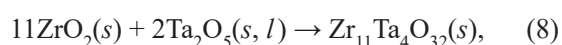
Так, в исследовании [63] показано, что катионы переходных металлов $\text{Hf}^{4+}/\text{Ta}^{5+}$ взаимодействуют с кремнекислородной тетраэдрической сеткой $[\text{SiO}_4]$ с образованием комплексов ионных кластеров, формирующих трехмерную структуру. Это способствует увеличению вязкости стекла и снижению массопе-

реноса кислорода. Также продемонстрировано, что тугоплавкие частицы оксидов гафния и тантала, распределенные в вязкотекучем стекле, вносят положительный вклад в жаростойкость за счет увеличения числа барьеров на пути движения кислорода, что значительно ограничивает скорость его диффузии через оксидную пленку [63].

В работах [15; 21; 44] было отмечено уменьшение пористости оксидного слоя под поверхностным стеклом. Это объяснялось повышением вязкости стеклофазы при модифицировании танталом, что делало ее менее подвижной для капиллярного подъема из нижних слоев наружу. Боросиликатное стекло, обогащенное танталом, также предотвращает образование трещин и герметизирует эксплуатационные дефекты [27; 38; 64; 67; 69]. Кроме того, повышенные вязкость и температура ликвидуса способствуют частичному подавлению испарения бора из стекла [7].

4.2. Образование тугоплавких твердых растворов и комплексных оксидов

Частичное растворение тантала в решетке боридов циркония или гафния может привести к образованию соответствующих твердых растворов, окисляющихся при воздействии кислорода до твердых растворов Zr–Ta–O и Hf–Ta–O [38; 44]. Взаимодействие между фазами $\text{ZrO}_2(\text{HfO}_2)$ и Ta_2O_5 обуславливает формирование комплексных оксидов циркония–тантала $\text{Zr}_{11}\text{Ta}_4\text{O}_{32}$ ($\text{Zr}_{2,75}\text{TaO}_8$) [55] или гафния–тантала $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ [72], например согласно реакциям

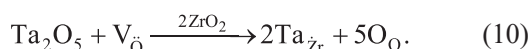


Присутствие тугоплавких твердых растворов и/или комплексных оксидов в пленках способствует повышению стойкости композиций к окислению и абляции без создания дополнительных термических напряжений. По сравнению со стехиометрическими фазами твердые растворы имеют преимущества с точки зрения управления механическими и теплофизическими свойствами [61]. Было высказано предположение [34], что образование твердого раствора снижает энергию активации границ зерен боридов, способствуя формированию когерентных структур. В кислородно-ацетиленовом пламени фазы $\text{Zr}_{11}\text{Ta}_4\text{O}_{32}$ и $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ действуют в качестве барьеров, препятствуя эрозионному уносу внутренних слоев высокоскоростными потоками газов, что связано с их низкой теплопроводностью и относительно высокой тугоплавкостью [55; 67; 72]. Гетерогенная структура

оксидной пленки затрудняет образование и распространение трещин [38].

4.3. Снижение концентрации кислородных вакансий в решетке $ZrO_2(HfO_2)$

Вариации составов, приводящие к снижению переноса кислорода через каркасные фазы ZrO_2 и HfO_2 , также повышают жаростойкость [7]. Оксиды ZrO_2 и HfO_2 становятся нестехиометрическими из-за образования кислородных вакансий в решетках в условиях низкого парциального давления кислорода (например, под газоплотным слоем боросиликатного стекла) или вследствие модифицирования катионами более низкой валентности (Y^{3+} , La^{3+} и др.) [8]. Частичное замещение катионов Zr^{4+} и Hf^{4+} на Ta^{5+} приводит к уменьшению концентрации кислородных вакансий согласно реакции Крегера–Винка [26], которая для случая допирования решетки ZrO_2 имеет вид



Снижение концентрации кислородных вакансий обуславливает уменьшение анионной проводимости и, как следствие, снижение скорости окисления композиций на основе $ZrB_2(HfB_2)$ –SiC [26; 65].

4.4. Ингибирование полиморфных превращений $ZrO_2(HfO_2)$

Замещение катионов Zr^{4+} и Hf^{4+} на Ta^{5+} в кристаллической решетке образующегося при окислении $ZrO_2(HfO_2)$ приводит к дефициту кислородных вакансий, что способствует частичной стабилизации решетки [67]. Это позволяет снизить степень бездиффузионного мартенситного превращения при переходе из тетрагональной модификации в моноклинную, что уменьшает связанное с ним объемное расширение и возможность образования трещин в оксидной пленке при термоциклировании [8; 21; 66]. Отмеченный фактор играет положительную роль при эксплуатации композиций в условиях воздействия высоких температур, приводя к снижению трещинообразования в оксидной пленке и увеличению ее адгезионных и когезионных свойств [61].

4.5. Модифицирование микроструктуры оксидного слоя

Влияние тантала на размер оксидных частиц в стекле также оказывает воздействие на процессы окисления. Показано [22], что размер частиц диоксида

циркония снижается при введении TaB_2 . В результате образующаяся боросиликатная стеклофаза имеет большую тенденцию захватываться нижними оксидными подслоями с дисперсными частицами, что делает эти слои более непроницаемыми для атмосферного кислорода, а следовательно, повышает общую жаростойкость композиций.

Также установлено [61], что с увеличением степени легирования УВТК соединениями тантала морфология синтезируемого комплексного оксида в системе Zr–Ta–O изменялась от дисперсных зародышей до спеченных стержнеобразных зерен. Это положительно влияло на стойкость к абляции, способствуя работе данного оксида в качестве фазы «закрепления», обеспечивающей эффективное удержание стеклообразного SiO_2 от механической эрозии. Аналогично, образование гетерогенной оксидной пленки в системе Hf–Ta–Si–O из несмешивающихся в силикатном стекле фаз $HfSiO_4$ и Ta_xO_y увеличивало вязкость поверхностного слоя и вызывало торможение распространения трещин или их ликвидацию, действуя в качестве «точек закрепления» [57]. Это уменьшало вероятность проникновения трещин через оксидную пленку и таким образом способствовало улучшению жаростойкости и термостойкости композиций [59].

5. Механизмы, определяющие снижение стойкости к окислению и абляции композиций $ZrB_2(HfB_2)$ –SiC, легированных соединениями тантала

Наряду с отмеченным улучшением жаростойких и антиабляционных свойств при легировании композиций $ZrB_2(HfB_2)$ –SiC соединениями тантала, при определенных условиях они демонстрируют ограниченные возможности позитивного влияния на стойкость к окислению и абляции, а в некоторых случаях – и ухудшение эффективности от их использования. Ряд исследований свидетельствуют о негативном воздействии соединений тантала на систему HfB_2 –SiC [26; 35] при температурах выше 1700 °C [24; 26; 39] и неверно подобранных концентрациях [22; 27; 39].

Ниже рассмотрены причины, обуславливающие ухудшение окислительной и абляционной стойкости композиций в исследуемой системе.

5.1. Образование жидких фаз низкой вязкости

Модифицирование танталом может оказать отрицательное влияние на окислительное поведение композиций $ZrB_2(HfB_2)$ –SiC при температурах выше

1650 °С, поскольку присутствие Ta_2O_5 в оксидной пленке снижает ее тугоплавкость в результате образования жидких фаз [8; 24; 37].

Высокое содержание тантала (~70 мол. %) в составе керамик приводило к формированию большого количества жидкой фазы с низкой вязкостью в процессе абляции, что обуславливало высокую степень уноса оксидной пленки, в результате чего на поверхности наблюдались отверстия и оголенные участки [61].

Образование значительного количества жидкой фазы, идентифицируемой как смесь оксиборидной, силикатной и цирконатной фаз, наблюдалось также в ходе окисления УВТК ZrB_2 –20 об. % SiC –20 об. % $TaSi_2$ при $t = 1927$ °С, что служило основной причиной снижения ее жаростойкости [39].

5.2. Нарушение целостности каркасных структур в оксидном слое

Наличие в пленке Ta_2O_5 при температурах свыше 1700 °С приводит к образованию комплексных оксидов $Zr_{11}Ta_4O_{32}$ или $Hf_6Ta_2O_{17}$, что снижает температуростойчивость механического каркаса на основе $ZrO_2(HfO_2)$, приводя к ускорению окисления и снижению стойкости к абляции [22; 24].

Из-за ограниченной растворимости тантала в термически выращенном *in situ* ZrO_2 его избыток обуславливает образование легкоплавких оксидных фаз, из которых будет выкристаллизовываться диоксид циркония, способствуя формированию дендритов [39]. Рост этих дендритов от оксидного подслоя к поверхности стекла приводит к увеличению общей скорости окисления за счет их функционирования в качестве каналов-проводников анионов, а также из-за несовершенного смачивания их стеклофазой, что способствует усиленному проникновению кислорода через межфазные границы [22].

5.3. Структурные изменения в оксидном слое, приводящие к формированию пор и трещин

Образование фазы Ta_2O_5 внутри зерен ZrO_2 сопровождается большим объемным расширением, превышающим 50 % от первоначального, что вызывает необратимые повреждения зерен ZrO_2 , в том числе их взламывание изнутри. Это влечет за собой снижение компактности и сплошности структуры оксидных слоев, что приводит к увеличению скорости массопереноса реагентов через оксидную пленку [37]. Также в этой работе отмечено, что синтезируемые пластинчатые образования смешанного оксида $Zr_{2,75}TaO_8$ занимали при $t = 1650$ °С вертикальное положение.

В данной конфигурации формировались дополнительные каналы для диффузии кислорода в результате значительного увеличения поверхности раздела между пластинками и стеклофазой, что отрицательно сказывается на жаростойкости УВТК.

Использование в качестве модификаторов керамической системы ZrB_2 – SiC карбидов тантала снижало ее окислительную стойкость в результате формирования пористой структуры оксидного слоя из-за выделения газообразных продуктов окисления CO и/или CO_2 [26]. Несплошность структуры приводила к ускоренному окислению, поскольку массоперенос газовой фазы через трещины и поры даже в режиме диффузии Кнудсена намного проще, чем диффузия в конденсированных фазах [24].

5.4. Изменение механизма окисления

Модифицирование керамик на основе ZrB_2 – SiC танталом может привести к изменению процессов, контролирующих окисление. Так, авторами [27] высказано предположение, что массоперенос катионов тантала и/или кремния, диффундирующих из основы в оксидную пленку при формировании обедненного по SiC – TaC слоя, является определяющим. При невысокой концентрации вводимого тантала (~10 об. %) большая часть образующегося Ta_2O_5 растворяется в ZrO_2 с образованием твердого раствора, а оставшейся его части недостаточно для герметизации пористого слоя на основе диоксида циркония, что приводит к образованию рыхлой структуры, не защищенной газоплотными слоями SiO_2 и/или $ZrSiO_4$, и значительному увеличению скорости окисления УВТК [27].

Вычисленная энергия активации диффузии кремния к поверхности через оксидный слой составила 315 кДж/моль, что намного выше, чем сообщалось ранее для диффузии кислорода внутрь (120–140 кДж/моль [73]). Это указывает на определяющую роль диффузии тантала наружу, а не диффузии кислорода внутрь.

5.5. Увеличение коэффициента термического расширения покрытий

Трещины в УВТК-покрытиях могут являться результатом разницы коэффициентов термического расширения между фазами покрытий и подложки [65]. Коэффициент термического расширения соединений тантала выше, чем у $ZrB_2(HfB_2)$ или SiC [63]. При окислении в покрытиях возникают силы сжатия, однако быстрое охлаждение приводит к возникновению растягивающих напряжений, в результате чего в оксидном слое легко образуются трещины [65]. Так, увеличение содержания $TaSi_2$

приводило к ухудшению жаростойкости из-за возникновения проникающих трещин [63].

Заклучение

Проведен критический анализ литературы в области изучения влияния легирования танталом и его соединениями на структуру, стойкость к высокотемпературному окислению и абляции композиций на основе УВТК системы $ZrB_2(HfB_2)$ -SiC. Рассмотрены различные типы материалов – объемные керамики, жаростойкие покрытия на УУКМ и графите, а также УККМ с матрицей на основе УВТК. Показано, что легирование Ta-содержащими компонентами способно оказывать как положительное, так и отрицательное воздействия. Позитивное влияние тантала на жаростойкость и стойкость к абляции прежде всего вызвано:

- увеличением вязкости и термической устойчивости боросиликатного стекла, модифицированного катионами циркония (гафния) и тантала;

- снижением анионной проводимости и частичной стабилизацией решетки $ZrO_2(HfO_2)$ в результате допирования танталом;

- уплотнением и спеканием оксидного подслоя на основе зерен $ZrO_2(HfO_2)$ и $ZrSiO_4(HfSiO_4)$;

- образованием на поверхности температуроустойчивых комплексных оксидов типа $Zr_{11}Ta_4O_{32}$ или $Hf_6Ta_2O_{17}$.

Основными причинами отрицательного эффекта от легирования являются:

- снижение сплошности структуры оксидной пленки в результате повреждения зерен $ZrO_2(HfO_2)$ при окислении TaB₂ или образования значительного количества газов при окислении TaC;

- появление дополнительных каналов для диффузии кислорода при вертикализации плоских частиц $Zr_{11}Ta_4O_{32}$ или $Hf_6Ta_2O_{17}$;

- увеличение доли жидкой фазы, подверженной механическому уносу при взаимодействии со скоростными потоками газов.

Показано, что эффекты от легирования композиций не столь однозначны – существуют концентрационные, структурные и температурные ограничения. Характеристики стойкости к окислению и абляции, а также механизмы, определяющие поведение УВТК-композиций, неодинаковы для разных компонентов и условий окружающей среды. Следовательно, при подборе типа и количества модификатора из числа соединений тантала необходимо учитывать как положительные, так и отрицательные аспекты, а также определять, является ли тот или иной фактор определяющим при заданных условиях окисления/абляции.

Список литературы / References

1. Ni D., Cheng Y., Zhang J., Liu J.X., Zou J., Chen B., Wu H., Li H., Dong S., Han J., Zhang X., Fu Q., Zhang G.J. Advances in ultra-high temperature ceramics, composites, and coatings. *Journal of Advanced Ceramics*. 2022;11(1):1–56. <https://doi.org/10.1007/s40145-021-0550-6>
2. Binner J., Porter M., Baker B., Zou J., Venkatachalam V., Rubio Diaz V., D'Angio A., Ramanujam P., Zhang T., Murthy T.S.R.C. Selection, processing, properties and applications of ultra-high temperature ceramic matrix composites, UHTCMCs: A review. *International Materials Reviews*. 2020;65(7):389–444. <https://doi.org/10.1080/09506608.2019.1652006>
3. Ultra-high temperature ceramics: materials for extreme environment applications (Ed. by W.G. Fahrenholtz, E.J. Wuchina, W.E. Lee, Y. Zhou). Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2014. 464 p.
4. Justin J.-F., Julian-Jankowiak A., Guerin V., Mathivet V., Debarre A. Ultra-high temperature ceramics developments for hypersonic applications. *CEAS Aeronautical Journal*. 2020;11:651–664. <https://doi.org/10.1007/s13272-020-00445-y>
5. Simonenko E.P., Sevast'yanov D.V., Simonenko N.P., Sevast'yanov V.G., Kuznetsov N.T. Promising ultra-high-temperature ceramic materials for aerospace applications. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2013;58(14):1669–1693. <https://doi.org/10.1134/S0036023613140039>
6. Tang S., Hu Ch. Design, preparation and properties of carbon fibers reinforced ultra-high temperature ceramic composites for aerospace applications: A review. *Journal of Materials Science & Technology*. 2017;33(2):117–130. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2016.08.004>
7. Opeka M.M., Talmy I.G., Zaykoski J.A. Oxidation-based materials selection for 2000 °C + hypersonic aerosurfaces: Theoretical considerations and historical experience. *Journal of Materials Science*. 2004;39:5887–5904. <https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000041686.21788.77>
8. Levine S.R., Opila E.J. Tantalum addition to zirconium diboride for improved oxidation resistance. *NASA/TM-2003-212483*. 2003.
9. CRC Handbook of Chemistry and Physics 85th edition. (Ed. by D.R. Lide). CRC Press, Boca Raton, FL. 2005. 2661 p.
10. Springer Handbook of condensed matter and materials data (Ed by W. Martienssen, H. Warlimont). Heidelberg: Springer, 2005. 1120 p.
11. Schmidt F.F. Tantalum and tantalum alloys. DMIC Report 133/OTS PB 151091. 1960. 328 p.
12. Mai Z., Zhang X., Liu Y., Yu H., Wang F. Insight into the structure dependence on physical properties of the high temperature ceramics TaB₂ boride. *Vacuum*. 2020;177:109427 <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109427>
13. Schlesinger M.E. The Si-Ta (silicon-tantalum) system. *Journal of Phase Equilibria*. 1994;15:90–95. <https://doi.org/10.1007/BF02667688>
14. Zhang X., Hilmas G.E., Fahrenholtz W.G. Synthesis, densification, and mechanical properties of TaB₂. *Materials Letters*. 2008;62(27):4251–4253. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.06.052>

15. Lee S.J., Kim D.K. Effect of TaB₂ addition on the oxidation behaviors of ZrB₂–SiC based ultra-high temperature ceramics. *Korean Journal of Materials Research*. 2010;20(4):217–222.
<https://doi.org/10.3740/MRSK.2010.20.4.217>
16. Eakins E., Jayaseelan D.D., Lee W.E. Toward oxidation-resistant ZrB₂–SiC ultra high temperature ceramics. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2011;42:878–887.
<https://doi.org/10.1007/s11661-010-0540-8>
17. Monteverde F., Savino R. Stability of ultra-high-temperature ZrB₂–SiC ceramics under simulated atmospheric re-entry conditions. *Journal of the European Ceramic Society*. 2007;27:4797–4805.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.201>
18. Bundschuh K., Schütze M. Materials for temperatures above 1500 °C in oxidizing atmospheres. Part I: Basic considerations on materials selection. *Materials and Corrosion*. 2001;52(3):204–212. [https://doi.org/10.1002/1521-4176\(200103\)52:3<204::AID-MACO204>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/1521-4176(200103)52:3<204::AID-MACO204>3.0.CO;2-J)
19. Zhang X., Hu P., Hun J., Meng S. Ablation behavior of ZrB₂–SiC ultra high temperature ceramics under simulated atmospheric re-entry conditions. *Composites Science and Technology*. 2008;68(7-8):1718–1726.
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.02.009>
20. Talmy I.G., Zaykosky J.A., Opeka M.M., Dallek S. Oxidation of ZrB₂ ceramics modified with SiC and group IV–VI transition metal diborides. In: *Proceedings of the International Symposium «High Temperature Corrosion and Electrochemical Chemistry III»* (Eds. M. McNallan, E. Opila). *The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ*. 2001;12:144–158.
21. Peng F., Speyer R.F. Oxidation resistance of fully dense ZrB₂ with SiC, TaB₂, and TaSi₂ additives. *Journal of the American Ceramic Society*. 2008;91(5):1489–1494.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02368.x>
22. Peng F., Berta Y., Speyer R.F. Effect of SiC, TaB₂ and TaSi₂ additives on the isothermal oxidation resistance of fully dense zirconium diboride. *Journal of Materials Research*. 2009;24(5):1855–1867.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2009.0216>
23. Peng F., Van Laningham G., Speyer R.F. Thermogravimetric analysis of the oxidation resistance of ZrB₂–SiC and ZrB₂–SiC–TaB₂-based compositions in the 1500–1900 °C range. *Journal of Materials Research*. 2011;26(1):96–107.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2010.38>
24. Hu P., Zhang X.H., Han J.C., Luo X.G., Du S.Y. Effect of various additives on the oxidation behavior of ZrB₂-based ultra-high-temperature ceramics at 1800 °C. *Journal of the American Ceramic Society*. 2010;93(2):345–349.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03420.x>
25. Mohammadzadeh B., Jung S., Lee T.H., Le Q.V., Cha J.H., Jang H.W., Lee S.H., Kang J., Shokouhimehr M. Manufacturing ZrB₂–SiC–TaC composite: potential application for aircraft wing assessed by frequency analysis through finite element model. *Materials*. 2020;13(10):2213.
<https://doi.org/10.3390/ma13102213>
26. Opila E., Levine S., Lorincz J. Oxidation of ZrB₂- and HfB₂-based ultra-high temperature ceramics: Effect of Ta additions. *Journal of Materials Science*. 2004;39:5969–5977.
<https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000041693.32531.d1>
27. Wang Y., Ma B., Li L., An L. Oxidation behavior of ZrB₂–SiC–TaC ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2012;95(1):374–378.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04945.x>
28. Kakroudi M.G., Alvari M.D., Asl M.S., Vafa N.P., Rabizadeh T. Hot pressing and oxidation behavior of ZrB₂–SiC–TaC composites. *Ceramics International*. 2020;46(3):3725–3730.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.093>
29. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Lysenkov A.S., Sevast'yanov V.G., Kuznetsov N.T. Reactive hot pressing of HfB₂–SiC–Ta₄HfC₅ ultra-high temperature ceramics. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2020;65:446–457. <https://doi.org/10.1134/S0036023620030146>
30. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N., Kolesnikov A.F., Chaplygin A.V., Lysenkov A.S., Nagornov I.A., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. Oxidation of HfB₂–SiC–Ta₄HfC₅ ceramic material by a supersonic flow of dissociated air. *Journal of the European Ceramic Society*. 2021;41(2):1088–1098.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.10.001>
31. McCormack S.J., Tseng K., Weber R.J.K., Kapush D., Ushakov S.V., Navrotsky A., Kriven W.M. In-situ determination of the HfO₂–Ta₂O₅-temperature phase diagram up to 3000 °C. *Journal of the American Ceramic Society*. 2019;102(8):4848–4861.
<https://doi.org/10.1111/jace.16271>
32. Potanin A.Yu., Astapov A.N., Pogozhev Yu.S., Rupasov S.I., Shvyndina N.V., Klechkovskaya V.V., Levashov E.A., Timofeev I.A., Timofeev A.N. Oxidation of HfB₂–SiC ceramics under static and dynamic conditions. *Journal of the European Ceramic Society*. 2021;41(16):34–47.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.09.018>
33. Hu C., Sakka Y., Tanaka H., Nishimura T., Guo S., Grasso S. Microstructure and properties of ZrB₂–SiC composites prepared by spark plasma sintering using TaSi₂ as sintering additive. *Journal of the European Ceramic Society*. 2010;30(12):2625–2631.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.05.013>
34. Hu C., Sakka Y., Gao J., Tanaka H., Grasso S. Microstructure characterization of ZrB₂–SiC composite fabricated by spark plasma sintering with TaSi₂ additive. *Journal of the European Ceramic Society*. 2012;32(7):1441–1446.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.08.024>
35. Monteverde F. Ultra-high temperature HfB₂–SiC ceramics consolidated by hot-pressing and spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007;428(1-2):197–205. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.01.107>
36. Talmy I.G., Zaykoski J.A., Opeka M.M. High-temperature chemistry and oxidation of ZrB₂ ceramics containing SiC, Si₃N₄, Ta₃Si₃, and TaSi₂. *Journal of the American Ceramic Society*. 2008;91(7):2250–2257.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02420.x>
37. Silvestroni L., Kleebe H.-J. Critical oxidation behavior of Ta-containing ZrB₂ composites in the 1500–1650 °C temperature range. *Journal of the European Ceramic Society*. 2017;37(5):1899–1908.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.01.020>
38. Wang S., Xu C., Ding Y., Zhang X. Thermal shock behavior of ZrB₂–SiC composite ceramics with added TaSi₂. *International Journal of Refractory Metals and Hard Material*. 2013;41:507–516.
<https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2013.06.010>

39. Opila E.J., Smith J., Levine S.R., Lorincz J., Reigel M. Oxidation of TaSi_2 -containing ZrB_2 -SiC ultra-high temperature materials. *The Open Aerospace Engineering Journal*. 2010;3:41–51.
<https://doi.org/10.2174/1874146001003010041>
40. Julian-Jankowiak A., Mathivet V., Justin J.-F., Guérineau V. Development of ultra-high temperature ceramics: from monoliths to composites. *Materials Science Forum*. 2018;941:2041–2046.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.941.2041>
41. Golla B.R., Thimmappa S.K. Comparative study on microstructure and oxidation behaviour of ZrB_2 -20vol.% SiC ceramics reinforced with $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ta}$ additives. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019;797:92–100.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.097>
42. Dorner A.N., Werbach K., Hilmas G.E., Fahrenholtz W.G. Effect of tantalum solid solution additions on the mechanical behavior of ZrB_2 . *Journal of the European Ceramic Society*. 2021;41(6):3219–3226.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.12.049>
43. McClane D.L., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. Thermal properties of $(\text{Zr}, \text{TM})\text{B}_2$ solid solutions with $\text{TM} = \text{Ta}, \text{Mo}, \text{Re}, \text{V},$ and Cr . *Journal of the American Ceramic Society*. 2015;98(2):637–644.
<https://doi.org/10.1111/jace.13341>
44. Thimmappa S.K., Golla B.R. Effect of tantalum addition on microstructure and oxidation of spark plasma sintered ZrB_2 -20 vol % SiC composites. *Ceramics International*. 2019;45(11):13799–13808.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.076>
45. Thimmappa S.K., Golla B.R., Pitchuka S.B., Prasad B. Nanointerdentation and high temperature oxidation behavior of ZrB_2 -20SiC-(0–10 wt.%) Ta UHTCs. *Ceramics International*. 2021;47(15):22184–22190.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.241>
46. Yang Y., Qian Y., Xu J., Li M. Effects of TaSi_2 addition on room temperature mechanical properties of ZrB_2 -20SiC composites. *Ceramics International*. 2018;44(14):16150–16156.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.075>
47. Ren X., Wang L., Feng P., Zhang P., Guo L., Sun X., Mo H., Li Z. Low temperature synthesis of pure phase TaB_2 powders and its oxidation protection modification behaviors for Si-based ceramic coating in dynamic oxidation environments. *Ceramics International*. 2018;44(13):15517–15525.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.212>
48. Ren X., Wang W., Chen P., Chu H., Feng P., Guo L., Li Z. Investigations of TaB_2 on oxidation-inhibition property and mechanism of Si-based coatings in aerobic environment with broad temperature region for carbon materials. *Journal of the European Ceramic Society*. 2019;39(15):4554–4564.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.07.020>
49. Yuan J., Song W., Zhang H., Zhou X., Dong S., Jiang J., Deng L., Cao X. $\text{TaZr}_{2.75}\text{O}_8$ ceramics as a potential thermal barrier coating material for high-temperature applications. *Materials Letters*. 2019;247:82–85.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.03.102>
50. Liu Q., Hu X., Zhu W., Guo J., Tan Z. Effects of Ta_2O_5 content on mechanical properties and high-temperature performance of $\text{Zr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ thermal barrier coatings. *Journal of the American Ceramic Society*. 2021;104(12):6533–6544.
<https://doi.org/10.1111/jace.17990>
51. Yurishcheva A., Astapov A., Lifanov I., Rabinskiy L. High temperature coatings for oxidation and erosion protection of heat-resistant carbonaceous materials in high-speed flows. *Key Engineering Materials*. 2018;771:103–117.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.771.103>
52. Corral E.L., Loehman R.E. Ultra-high-temperature ceramic coatings for oxidation protection of carbon-carbon composites. *Journal of the American Ceramic Society*. 2008;91(5):1495–1502.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02331.x>
53. Ren X., Li H., Chu Y., Fu Q., Li K. Preparation of oxidation protective ZrB_2 -SiC coating by in-situ reaction method on SiC-coated carbon/carbon composites. *Surface & Coatings Technology*. 2014;247:61–67.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.03.017>
54. Ren X., Li H., Chu Y., Fu Q., Li K. Ultra-high-temperature ceramic HfB_2 -SiC coating for oxidation protection of SiC-coated carbon/carbon composites. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2015;12(3):560–567.
<https://doi.org/10.1111/ijac.12241>
55. Jiang Y., Yin S., Li M., Zhang Z., Tang G., Wang N., Ru H. Oxidation and ablation behaviour of multiphase ultra-high-temperature ceramic $\text{Ta}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{B}_2$ -Si-SiC protective coating for graphite. *Ceramics International*. 2021;47(8):11358–11371.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.262>
56. Jiang Y., Wang W., Ru H. Oxidation protection of $(\text{ZrTa})\text{B}_2$ -SiC-Si coating for graphite materials. *Surface Engineering*. 2019;35(4):317–324.
<https://doi.org/10.1080/02670844.2018.1472925>
57. Jiang Y., Liu T., Ru H., Wang W., Zhang C., Wang L. Oxidation and ablation protection of multiphase $\text{Hf}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{B}_2$ -SiC-Si coating for graphite prepared by dipping-pyrolysis and reactive infiltration of gaseous silicon. *Applied Surface Science*. 2018;459:527–536.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.042>
58. Wang P., Li H., Ren X., Yuan R., Hou X., Zhang Y. HfB_2 -SiC-MoSi₂ oxidation resistance coating fabricated through in-situ synthesis for SiC coated C/C composites. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;722:69–76.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.008>
59. Ren X., Li H., Fu Q., Li K. $\text{TaHf}_{1-x}\text{B}_2$ -SiC multiphase oxidation protective coating for SiC-coated carbon/carbon composites. *Corrosion Science*. 2014;87:479–488.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.07.016>
60. Ren X., Li H., Li K., Fu Q. Oxidation protection of ultra-high temperature ceramic $\text{Zr}_x\text{Ta}_{1-x}\text{B}_2$ -SiC/SiC coating prepared by in-situ reaction method for carbon/carbon composites. *Journal of the European Ceramic Society*. 2015;35(3):897–907.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.09.038>
61. Tong K., Zhang M., Su Z., Wu X., Zeng C., Xie X., Fang C., Yang C., Huang Q., Huang D. Ablation behavior of $(\text{Zr,Ta})\text{B}_2$ -SiC coating on carbon/carbon composites at 2300 °C. *Corrosion Science*. 2021;188:109545.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109545>
62. Zhou C., Qi Y., Cheng Y., Han W. ZrB_2 -SiC- $\text{Ta}_4\text{HfC}_5/\text{Ta}_4\text{HfC}_5$ oxidation-resistant dual-layer coating fabricated by spark plasma sintering for C/C composites. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2019;28:512–518. <https://doi.org/10.1007/s11665-018-3807-7>

63. Zhang M., Ren X., Chu H., Lv J., Li W., Wang W., Yang Q., Feng P. Oxidation inhibition behaviors of the $\text{HfB}_2\text{--SiC--TaSi}_2$ coating for carbon structural materials at 1700 °C. *Corrosion Science*. 2020;177:108982. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108982>
64. Wang R., Zhu S., Huang H., Wang Z., Liu Y., Ma Z., Qian F. Low-pressure plasma spraying of $\text{ZrB}_2\text{--SiC}$ coatings on C/C substrate by adding TaSi_2 . *Surface & Coatings Technology*. 2021;420:127332. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127332>
65. Ren Y., Qian Y., Xu J., Zuo J., Li M. Ultra-high temperature oxidation resistance of $\text{ZrB}_2\text{--20SiC}$ coating with TaSi_2 addition on siliconized graphite. *Ceramics International*. 2019;45(12):15366–15374. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.030>
66. Ren Y., Qian Y., Xu J., Jiang Y., Zuo J., Li M. Oxidation and cracking/spallation resistance of $\text{ZrB}_2\text{--SiC--TaSi}_2\text{--Si}$ coating on siliconized graphite at 1500 °C in air. *Ceramics International*. 2020;46(5):6254–6261. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.095>
67. Kannan R., Rangaraj L. Properties of $\text{Cf/SiC--ZrB}_2\text{--Ta}_x\text{C}_y$ composite produced by reactive hot pressing and polymer impregnation pyrolysis (RHP/PIP). *Journal of the European Ceramic Society*. 2019;39(7):2257–2265. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.02.025>
68. Li L., Wang Y., Cheng L., Zhang L. Preparation and properties of 2D $\text{C/SiC--ZrB}_2\text{--TaC}$ composites. *Ceramics International*. 2011;37(3):891–896. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.10.033>
69. Uhlmann F., Wilhelmi C., Schmidt-Wimmer S., Beyer S., Badini C., Padovano E. Preparation and characterization of ZrB_2 and TaC containing Cf/SiC composites via polymer-infiltration-pyrolysis process. *Journal of the European Ceramic Society*. 2017;37(5):1955–1960. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.12.048>
70. Tang S., Deng J., Wang S., Liu W., Yang K. Ablation behaviors of ultra-high temperature ceramic composites. *Materials Science and Engineering: A*. 2007;465(1-2):1–7. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.02.040>
71. Dunstan D.E., Stokes J. Diffusing probe measurements of polystyrene latex particles in polyelectrolyte solutions: deviations from Stokes-Einstein behavior. *Macromolecules*. 2000;33(1):193–198. <https://doi.org/10.1021/ma9908503>
72. Li M., Xu Q., Wang L. Thermal conductivity of $(\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x)_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ ($x = 0, 0.1, 0.3$ and 0.5) ceramics. *Ceramics International*. 2012;38(5):4357–4361. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.12.080>
73. Jacobson N.S. Corrosion of silicon-based ceramics in combustion environments. *Journal of the American Ceramic Society*. 1993;76(1):3–28. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb03684.x>

Сведения об авторах



Information about the Authors

Анна Александровна Диденко – к.т.н., доцент кафедры «Инженерная графика», Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет) (МАИ (НИУ))

 **ORCID:** 0000-0002-2827-8077

 **E-mail:** yurishcheva@yandex.ru

Алексей Николаевич Астапов – к.т.н., доцент кафедры «Перспективные материалы и технологии аэрокосмического назначения», МАИ (НИУ)

 **ORCID:** 0000-0001-8943-2333

 **E-mail:** lexxa1985@inbox.ru

Валентина Сергеевна Терентьева – д.т.н., профессор кафедры «Перспективные материалы и технологии аэрокосмического назначения», МАИ (НИУ)

 **ORCID:** 0000-0002-0919-8442

 **E-mail:** k903ter@mai.ru

Anna A. Didenko – Cand. Sci. (Eng.), Assistant Professor of the Department of Engineering Graphics, Moscow Aviation Institute (National Research University)

 **ORCID:** 0000-0002-2827-8077

 **E-mail:** yurishcheva@yandex.ru

Alexey N. Astapov – Cand. Sci. (Eng.), Assistant Professor of the Department of Advanced Materials and Technologies for Aerospace Application, Moscow Aviation Institute (National Research University)

 **ORCID:** 0000-0001-8943-2333

 **E-mail:** lexxa1985@inbox.ru

Valentina S. Terentieva – Dr. Sci. (Eng.), Full Professor of the Department of Advanced Materials and Technologies for Aerospace Application, Moscow Aviation Institute (National Research University)

 **ORCID:** 0000-0002-0919-8442

 **E-mail:** k903ter@mai.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

А. А. Диденко – формирование основной концепции, поиск и анализ литературы, подготовка текста статьи, формулировка выводов.

А. Н. Астапов – формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, подготовка текста статьи, формулировка и обоснование механизмов жаростойкости.

В. С. Терентьева – корректировка текста, корректировка выводов.

A. A. Didenko – formation of the main concept, search and analysis of the literature, writing the text, formulation of the conclusions.

A. N. Astapov – formation of the main concept, goal and objectives of the study, writing the text, formulation and justification of the heat resistance mechanisms.

V. S. Terentieva – correction of the text and conclusions.

Статья поступила 05.12.2022 г.

Доработана 17.12.2022 г.

Принята к публикации 23.12.2022 г.

Received 05.12.2022

Revised 17.12.2022

Accepted 23.12.2022



УДК 546.271

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-2-35-45>

Научная статья

Research article



Синтез композиционных порошковых смесей B_4C – TiB_2 методом карбидоборного восстановления с использованием нановолокнистого углерода для изготовления керамики

Т. С. Гудыма¹, Ю. Л. Крутский¹, Е. А. Максимовский²,
Н. Ю. Черкасова¹, Н. И. Лапекин¹, Т. В. Ларина³

¹ Новосибирский государственный технический университет
630073, г. Новосибирск, пр-т Карла Маркса, 20

² Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН
630090, г. Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 3

³ Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН
630090, г. Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5

✉ gudymatan@mail.ru

Аннотация. Представлены результаты исследования процесса получения порошковых смесей B_4C – TiB_2 методом карбидоборного восстановления диоксида титана в присутствии восстановителя – нановолокнистого углерода, а также изучения некоторых свойств керамики, изготовленной с использованием синтезированного порошка. Синтез порошковых смесей проводили в индукционной тигельной печи в течение 20 мин в диапазоне температур 1200–1900 °С в среде инертного газа – аргона. Установлено, что оптимальная температура процесса синтеза независимо от состава шихты составляет 1650 °С. Изучены характеристики порошков, содержащих 10–30 мол. % фазы TiB_2 . Методом рентгеновской электронной микроскопии установлено, что частицы порошка преимущественно агрегированы. На гистограммах распределения частиц по размерам присутствуют два пика: первый (с меньшим размером частиц) в основном характеризует фазу B_4C , а второй (с крупными частицами) – фазу TiB_2 . Средний размер частиц фазы B_4C составляет 5,3–5,5 мкм, а фазы TiB_2 – 33,6–41,9 мкм. Средний размер 50 % частиц порошка для исследуемых составов не больше 13,4 мкм. Величина удельной поверхности образцов не превышает 5 м²/г. Окисление полученных смесей кислородом воздуха начинается при температуре около 500 °С. При этом при достижении температуры 1000 °С окисляется не более 45 мас. % исследуемых порошков. Керамика, изготовленная с использованием синтезированной порошковой смеси B_4C + 30 мол. % TiB_2 методом горячего прессования, продемонстрировала достаточно высокие значения относительной плотности ($99,0 \pm 1,1$ %) и трещиностойкости ($5,0 \pm 0,2$ МПа·м^{0,5}).

Ключевые слова: карбид бора, диборид титана, карбидоборное восстановление, нановолокнистый углерод (НВУ), высокотемпературный синтез

Благодарности: Исследование выполнено в соответствии с госзаданием Минобрнауки (код FSUN-2023-0008).

Для цитирования: Гудыма Т.С., Крутский Ю.Л., Максимовский Е.А., Черкасова Н.Ю., Лапекин Н.И., Ларина Т.В. Синтез композиционных порошковых смесей B_4C – TiB_2 методом карбидоборного восстановления с использованием нановолокнистого углерода для изготовления керамики. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2023;17(2):35–45. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-2-35-45>

Synthesis of B_4C – TiB_2 composition powder mixtures by carbidobor reduction using nanofibrous carbon for ceramic fabrication

T. S. Gudyma¹✉, Yu. L. Krutskii¹, E. A. Maximovskiy²,
N. Yu. Cherkasova¹, N. I. Lapekin¹, T. V. Larina³

¹Novosibirsk State Technical University

20 Karl Marks Prosp., Novosibirsk 630073, Russia

²Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

3 Lavrent'eva Prosp., Novosibirsk 630090, Russia

³Borisevsk Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

5 Lavrent'eva Prosp., Novosibirsk 630090, Russia

✉ gudymatan@mail.ru

Abstract. The results of the researching process of obtaining composition powder material B_4C – TiB_2 by carbide reduction of titanium dioxide, using carbon reducing agent – carbon nanofibers, are presented. Furthermore, the results of studying of some properties of ceramics made using the synthesized powder are presented. The synthesis of composite materials was carried out in an induction crucible furnace for 20 min in the temperature range of 1200–1900 °C in an argon atmosphere. It has been established that the optimum temperature of the synthesis is 1650 °C, irrespective of the batch composition. The characteristics of the composite powders containing 10–30 mol. % of the TiB_2 phase have been studied. X-ray electron microscopy has revealed that the particles of the powder are predominantly aggregated. There are two peaks in the particle size distribution histograms. The part of the histogram with a smaller particle size mainly characterizes the B_4C phase. The part of the histogram with a larger particle size characterizes the TiB_2 phase. The average particle size of the B_4C phase is in the range of 5.3–5.5 μm, and that of the TiB_2 phase is in the range of 33.6–41.9 μm. The average size of 50 % of composite powder's particles for these contents does not exceed 13.4 μm. The surface area of the samples does not exceed 5 m²/g. The oxidation of the composite powder materials by atmospheric oxygen begins at a temperature of approximately 500 °C. At the same time, when the temperature reaches 1000 °C, no more than 45 wt. % of the studied powders is oxidized. Ceramics made with the synthesized powder mixture B_4C + 30 mol. % TiB_2 by hot pressing has shown rather high values of relative density (99.0±1.1 %) and fracture toughness (5.0±0.2 MPa·m^{0.5}).

Keywords: boron carbide, titanium diboride, carbide reduction, nanofibrous carbon (NFC), high-temperature synthesis

Acknowledgements: The research was performed in accordance with the state order of the Ministry of Education and Science (code FSUN-2023-0008).

For citation: Gudyma T.S., Krutskii Yu.L., Maximovskiy E.A., Cherkasova N.Yu., Lapekin N.I., Larina T.V. Synthesis of B_4C – TiB_2 composition powder mixtures by carbidobor reduction using nanofibrous carbon for ceramic fabrication. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(2):35–45. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-2-35-45>

Введение

Последние 20 лет проявляется большой интерес к изучению особенностей изготовления и свойств композиционной керамики B_4C – TiB_2 , что обусловлено сочетанием уникальных свойств ее составляющих – карбида бора и диборида титана.

Карбид бора имеет высокую температуру плавления (2447 °C) и обладает уникальным сочетанием высокой твердости (до 43 ГПа) и низкой плотности (2,52 г/см³) [1; 2]. Однако керамика на его основе характеризуется плохой спекаемостью и низкой трещиностойкостью. Использование модифицирующих добавок, таких как диборид титана, позволяет существенно повысить эти показатели на 10–40 % [3; 4].

Диборид титана, как и карбид бора, является тугоплавким соединением, температура его плавления

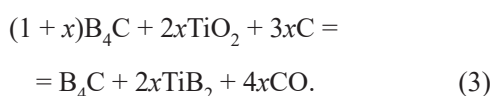
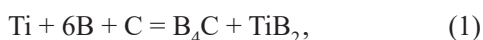
~3225 °C [5]. Микротвердость керамики TiB_2 довольно высока и составляет 25–35 ГПа. Диборид титана имеет сравнительно большой коэффициент теплопроводности (66,4 Вт/(м·К)) и невысокое удельное электрическое сопротивление (~10⁻⁷ Ом·м) [6; 7]. Кроме того, TiB_2 достаточно устойчив при нагревании на воздухе и до 800 °C не окисляется. При температуре 900 °C он незначительно окисляется с образованием стекловидной защитной пленки на поверхности материала, препятствующей его дальнейшему окислению [8].

Многие исследователи отмечают увеличение трещиностойкости и способности к спеканию керамики на основе системы B_4C – TiB_2 в сравнении с керамикой, в состав которой входит только B_4C [9; 10]. Наличие TiB_2 предотвращает рост зерен B_4C , снижает температуру спекания, улучшает механические

свойства образующегося композита [11; 12]. Кроме того, есть данные [13; 14], свидетельствующие, что присутствие TiB_2 повышает электропроводность материала B_4C – TiB_2 . Композит B_4C – TiB_2 эвтектического состава может сам по себе выступать в роли модифицирующей добавки для тугоплавкой керамики, повышающей ее механические свойства [15].

В большинстве случаев для изготовления композиционного керамического материала B_4C – TiB_2 в качестве компонентов шихты используют готовые порошки B_4C и TiB_2 [14; 16]. Подготовка такой шихты перед компактированием включает перемешивание с использованием планетарной шаровой мельницы.

В литературе представлены данные об изготовлении материалов состава B_4C – TiB_2 методами *in situ* в соответствии с реакциями (1) [17], (2) [3] и (3) [18]:



Преимущество проведения процессов в соответствии с реакциями (1) и (2) заключается в отсутствии газообразных продуктов, что особенно актуально для одновременного синтеза и компактирования материала. С другой стороны, требуются использование дорогостоящего бора и необходимость длительного перемешивания шихты. Реакция (3) является перспективной для предварительного получения шихты B_4C – TiB_2 за счет применения более дешевых реагентов. Например, для изготовления смеси с молярным соотношением $B_4C:TiB_2 = 1:1$ затраты на реагенты для реакции (3) почти в 5 раз ниже, чем для реакций (1) и (2). Кроме того, выделение газообразного продукта в процессе термообработки может способствовать дополнительному перемешиванию шихты и более равномерному прогреву.

В качестве источника углерода при проведении карбидоборного синтеза чаще всего используют ацетиленовую сажу. Данный материал обладает достаточно высокой удельной поверхностью $\sim 50 \text{ м}^2/\text{г}$. Однако более эффективным углеродным материалом может служить нановолокнистый углерод (НВУ) с развитой удельной поверхностью ($\sim 150 \text{ м}^2/\text{г}$) [19]. Высокодисперсный углеродный агент может ускорить процесс образования диборида титана за счет более интенсивной диффузии углерода в частицы диоксида титана. Следует отметить, что использование НВУ сопряжено с некоторыми технологическими сложностями. Данный высокодисперсный материал склонен к слеживанию и требует тщательной гомо-

генизации реакционной смеси перед проведением термообработки. Кроме того, НВУ является более дорогим реагентом: его цена примерно в 5 раз выше, чем сажи. Однако в связи с тем, что массовая доля углеродного агента в реакционной смеси для реакции (3) относительно невысока, себестоимость конечного продукта возрастает незначительно.

Целью настоящей работы являлось исследование процесса синтеза и изучение свойств порошковых смесей $B_4C + TiB_2$, полученных методом карбидоборного восстановления диоксида титана (реакция (3)) с использованием НВУ.

Методика исследования

Для получения порошковой смеси $B_4C + TiB_2$ в качестве реагентов применяли:

- высокодисперсный карбид бора B_4C (содержание основного вещества 98,5 мас. %, средний размер частиц $d = 2,1 \text{ мкм}$), синтезированный из простых веществ по методике [20];

- диоксид титана (ТУ 6-09-3811-79, содержание основного вещества 99,0 мас. %, $d = 1,0 \text{ мкм}$);

- нановолокнистый углерод (содержание углерода 99 мас. %) [21; 22].

Используемый НВУ содержал остатки катализатора: $\sim 0,1 \text{ мас. \% } Al_2O_3$ и $0,9 \text{ мас. \% } Ni$. В исходном виде углеродный материал представлял собой гранулы размером $0,4\text{--}8,0 \text{ мм}$, образованные плотно переплетенными волокнами со средним диаметром 73 нм . Гранулы НВУ предварительно измельчали в планетарной шаровой мельнице АГО-2С в течение 5 мин с ускорением $15g$ и отношением массы НВУ к массе шаров $1:15$. Средний размер частиц НВУ после измельчения – $3,9 \text{ мкм}$.

В соответствии с диаграммой состояния системы B_4C – TiB_2 в точке эвтектики содержание TiB_2 составляет $\sim 26 \text{ мол. \%}$ [23]. Для исследований были выбраны смеси, состав которых соответствует точке эвтектики, а также находится за ее пределами. Соотношение реагентов подбирали таким образом, чтобы в соответствии с реакцией (3) были получены порошковые смеси, содержащие 10, 20, 25 и 30 мол. % TiB_2 . При расчете состава шихт учитывали наличие примесей в составе реагентов. Образцы были обозначены как Т10, Т20, Т25 и Т30 соответственно. Исходные порошки смешивали в планетарной шаровой мельнице в течение 5 мин с ускорением $20g$, после чего просеивали через сито с размером ячейки 100 мкм .

Синтез проводили в индукционной печи тигельного типа ВЧ-25АВ (Россия). В качестве инертной среды, препятствующей азотированию карбида бора и диборида титана, был выбран аргон. При карбидоборном восстановлении диоксида титана происходит выделение газообразных продуктов (CO и CO_2) и

повышается давление в системе. Для обеспечения безопасности процесса синтез следует проводить в реакторе проточного типа, обеспечивая непрерывное удаление образующихся газов потоком аргона. Контроль температуры осуществляли с использованием оптического пирометра Кельвин компакт 2300 (ПК «ЕВРОМИКС», Россия). Давление в реакторе было близко к атмосферному. Температуры начала восстановления диоксида титана были определены путем проведения термодинамических расчетов в соответствии с методикой [24]. Расчет температур проводили для различных давлений CO , поскольку оценка парциального давления CO в газовой смеси $Ar + CO$ затруднительна.

Величина изобарно-изотермического потенциала реакции карбидоборного восстановления диоксида титана становится отрицательной при температурах 745, 849 и 994 °C для давлений CO , равных 0,001, 0,01 и 0,1 МПа соответственно.

В настоящем исследовании первоначально проводили термообработку шихты для изготовления смеси B_4C-25 мол. % TiB_2 (Т25) при $t = 1200, 1400, 1650$ и 1900 °C в течение 20 мин в соответствии с реакцией (3). Полноту протекания процесса оценивали путем взвешивания шихты и продуктов реакции, а также сопоставления экспериментальных данных с теоретическими. Расчетная убыль массы при полном протекании данной реакции составила 19,05 мас. %. На практике это значение может незначительно отличаться от расчетного. Это связано с наличием примесей в используемых реагентах, а также возможностью образования в процессе синтеза борокарбида алюминия $Al_3B_{48}C_2$, склонного к окислению и гидратированию. Поскольку результаты проведенных исследований показали, что оптимальная температура синтеза составляет 1650 °C, то дальнейшие эксперименты с шихтой другого состава осуществляли при этой же температуре в течение 20 мин.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных порошков проводили на дифрактометре ДРОН-3 с использованием CuK_α -излучения. При расшифровке дифрактограмм применяли банк данных Power Diffraction File (PDF-2). Соотношение фаз B_4C и TiB_2 оценивали методом корундовых чисел.

Содержание общего углерода определяли методом инфракрасной абсорбционной спектроскопии на анализаторе серы и углерода CS 844 («LECO Corporation», США) в соответствии с ГОСТ 12344-2003.

Микроструктуру порошков и морфологию частиц изучали с применением растрового электронного микроскопа S-3400N («Hitachi», Япония), оборудованного приставкой для энергодисперсионного анализа («Oxford Instruments Analytical», Великобритания). Распределение частиц по размерам оценивали на лазерном анализаторе размеров частиц

MicroSizer 201 ВА Инструмент (ООО «ВА Инсталт», Россия). Удельную поверхность определяли по методике низкотемпературной адсорбции азота с использованием прибора NOVA 2200e («Quantachrome Instruments», США).

Термоокислительную стабильность образцов выявляли с помощью прибора синхронного термического анализа STA 449 C Jupiter («Netzsch» Германия). В ходе анализа проводили окисление образца в атмосфере синтетического воздуха при нагревании до температуры 1000 °C со скоростью 15 °C/мин.

Эксперименты по получению композиционной керамики B_4C-TiB_2 выполняли на установке горячего прессования конструкции Института автоматики и электрометрии СО РАН (г. Новосибирск) с использованием синтезированного порошка, содержащего 30 мол. % TiB_2 . При этом шихту предварительно подвергали измельчению в планетарной шаровой мельнице с ускорением 20g в течение 5 мин при соотношении масс шихты и шаров 1:30. Процесс осуществляли в среде аргона при давлении прессования 25 МПа и температуре 2100 °C.

Оценку относительной плотности и открытой пористости керамики проводили в соответствии с ГОСТ 2409-2014 с использованием комплекта для гидростатического взвешивания AD-1653, установленного на аналитических весах GR-300 (AND, Япония).

Измерения микротвердости по Виккерсу выполняли на установке 402MVD («Wolpert Group», Великобритания). Нагрузка на индентор составляла 500 г. На образцы наносили не менее 5 уколов таким образом, чтобы расстояние между центром одного отпечатка и краем соседнего было не менее 2,5 длины диагонали отпечатка.

Трещиностойкость определяли методом индентирования на твердомере ТП модели № 3534 (Россия) с индентором в виде алмазной 4-гранной пирамидки Виккерса с нагрузкой 5 кг. Расчет ее значений проводили по уравнению [25]

$$K_{Ic} = 0,048 \left(\frac{l}{a} \right)^{-0,5} \left(\frac{H_v}{E\Phi} \right)^{-0,4} \frac{H_v a^{0,5}}{\Phi},$$

где l – длина трещины, мкм; a – половина диагонали отпечатка, мкм; H_v – микротвердость, ГПа; E – модуль Юнга, ГПа; $\Phi = 3$ – константа.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены дифрактограммы синтезированных образцов смеси B_4C-25 мол. % TiB_2 . Видно, что при температурах синтеза $t = 1200$ и 1400 °C для конденсированных продуктов наблюдаются пики как целевых фаз B_4C и TiB_2 , так и непрореагировавшего углерода. При $t = 1650$ и 1900 °C в продуктах реакции

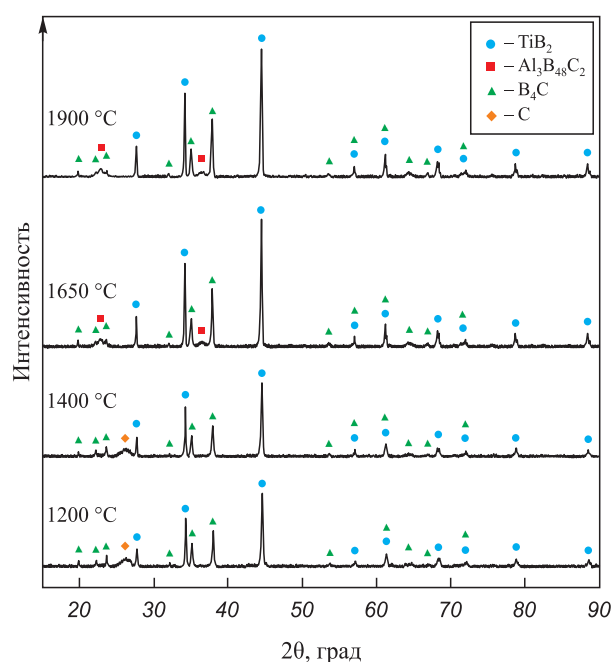


Рис. 1. Дифрактограммы образцов смесей B_4C –25 мол. % TiB_2 , полученных при температурах 1200–1900 °C

Fig. 1. The diffraction patterns of the samples of B_4C –25 mol. % TiB_2 mixtures obtained at the temperatures of 1200–1900 °C

образуются фазы B_4C и TiB_2 , а на дифрактограммах наблюдаются примесные рефлексы фазы $Al_3B_{48}C_2$. Ее присутствие обусловлено тем, что НВУ имеет примесь оксида алюминия Al_2O_3 , который вступает в реакцию с компонентами шихты [20].

На рис. 2 представлены электронные микрофотографии образцов смесей, синтезированных при температурах 1400, 1650 и 1900 °C. Снимки сделаны в режиме регистрации вторичных электронов. На снимках растровой электронной микроскопии (РЭМ) образца, полученного при $t = 1400$ °C, отчетливо видны разнородные частицы, часть из которых имеют оскольчатую форму. Для уточнения их природы было проведено картографирование элементов, которое показало, что частицы являются остатками непрореагировавшего НВУ (рис. 3). Кроме того, данные энергодисперсионного анализа выявили наличие кислорода в количестве 5 мас. %.

Образцы, полученные при $t = 1650$ и 1900 °C, имеют агрегированные частицы с ровными краями, размер которых не превышает нескольких микрометров. Из данных энергодисперсионного анализа следует, что в этих образцах присутствуют титан, бор, углерод, а также никель и алюминий (суммарно ~1 мас. %).

Теоретическая убыль массы шихты в результате протекания реакции (3) равна 19,05 % при соотношении реагентов, соответствующем 25 мол. % TiB_2

в получаемом порошке. Экспериментальная убыль массы составила 0,9, 1,7, 19,5 и 19,4 % при температурах обработки 1200, 1400, 1650 и 1900 °C соответственно. Из полученных результатов следует, что реакция боридообразования полностью завершается при $t = 1650$ °C.

Результаты гранулометрического анализа образцов состава B_4C –25 мол. % TiB_2 , синтезированных при $t = 1650$ и 1900 °C, показали, что при увеличении температуры синтеза средний размер частиц получаемых порошков возрастает от 8,4 до 9,8 мкм. Поскольку увеличение размера частиц порошка

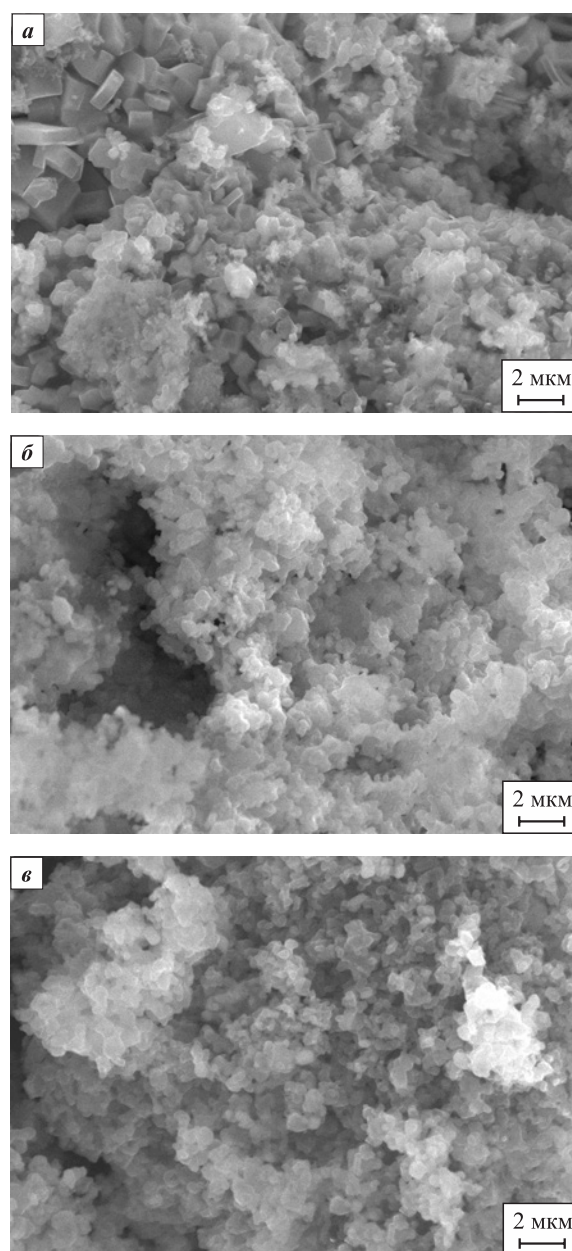


Рис. 2. Снимки РЭМ порошков B_4C – TiB_2 , синтезированных при $t = 1400$ °C (а), 1650 °C (б) и 1900 °C (в)

Fig. 2. The SEM images of B_4C – TiB_2 powders synthesized at $t = 1400$ °C (a), 1650 °C (b) and 1900 °C (c)

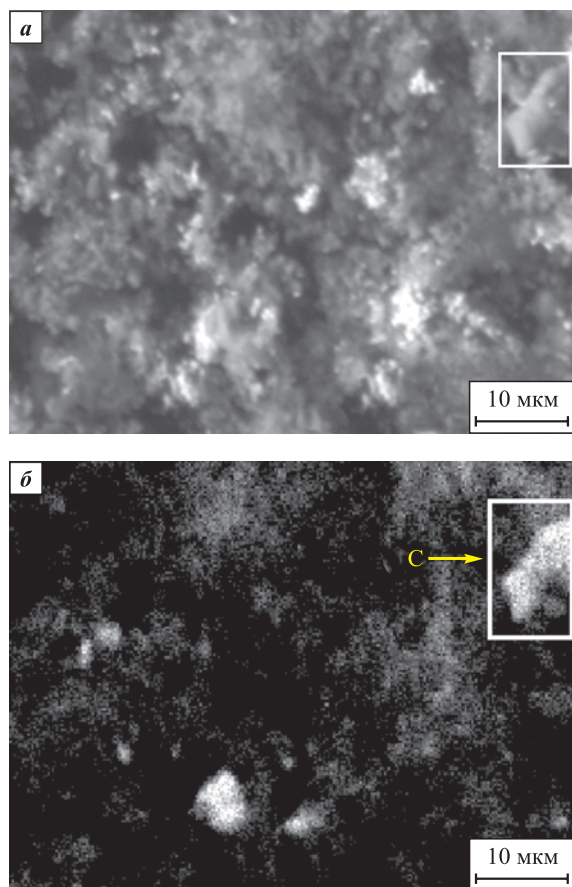


Рис. 3. Микрофотография порошка B_4C – TiB_2 , синтезированного при $t = 1400$ °C (а), и распределение углерода (б)

Fig. 3. The micrograph of B_4C – TiB_2 powder synthesized at $t = 1400$ °C (a), and the distribution of carbon (b)

может привести к ухудшению его спекаемости, дальнейшие эксперименты мы проводили при $t = 1650$ °C.

Для оценки влияния состава смеси на свойства получаемого порошка была проведена термообработка шихты, состав которой соответствовал 10, 20, 25 и 30 мол. % TiB_2 . Экспериментальная убыль массы шихты в процессе синтеза во всех случаях была близка к теоретическому значению (относительное отклонение не превышало 3 %), что свидетельствует о полноте протекания процесса синтеза при $t = 1650$ °C независимо от состава образца. Это также подтверждается данными рентгенофазового анализа (рис. 4). На дифрактограммах конденсированных продуктов реакции присутствуют фазы TiB_2 и B_4C для всех образцов. Содержание фазы TiB_2 , рассчитанное методом корундовых чисел, составило 9, 18, 24 и 29 мол. % для образцов T10, T20, T25 и T30 соответственно. Эти данные оказались близки к расчетным значениям.

Из результатов определения содержания общего углерода, представленных в табл. 1, видно, что полу-

ченные экспериментальные данные незначительно превышают значения, соответствующие заданному составу синтезируемых смесей. Это также свидетельствует о полном протекании синтеза. Следует отметить, что с увеличением содержания фазы TiB_2 в порошках уменьшается избыток углерода.

На рис. 5 приведены микрофотографии образцов порошковых смесей с различным содержанием TiB_2 . На всех снимках РЭМ присутствуют агрегированные частицы размером несколько микрометров, а отсутствие частиц оскольчатой формы косвенно указывает на отсутствие непрореагировавших частиц исходных компонентов реакционной смеси.

В процессе проведения анализа размера частиц образцы порошков B_4C – TiB_2 подвергали ультразвуковому диспергированию при мощности 200 Вт

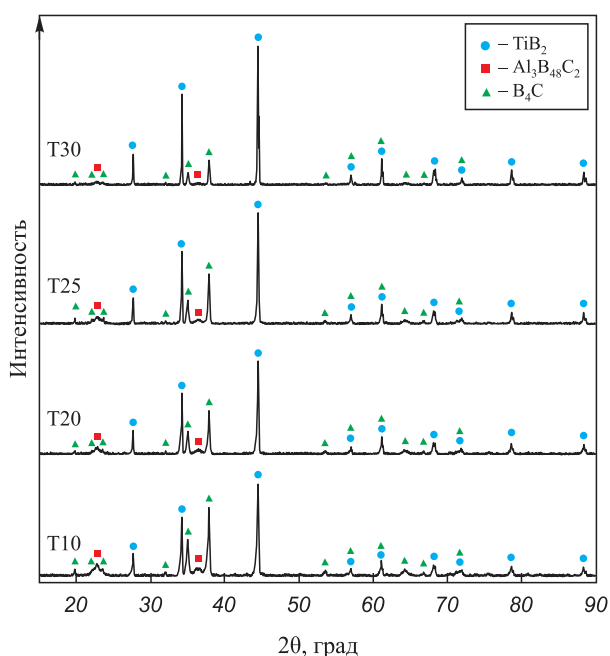


Рис. 4. Дифрактограммы образцов порошковых смесей, содержащих 10–30 мол. % TiB_2 , синтезированных при $t = 1650$ °C

Fig. 4. The diffraction patterns of the samples of powder mixtures containing 10–30 mol. % TiB_2 , synthesized at $t = 1650$ °C

Таблица 1. Результаты определения содержания общего углерода, мас. %

Table 1. The results of determining the total carbon content, wt. %

Образец	Эксперимент	Расчет
T10	19,7	19,1
T20	16,8	16,5
T25	15,4	15,3
T30	14,2	14,1

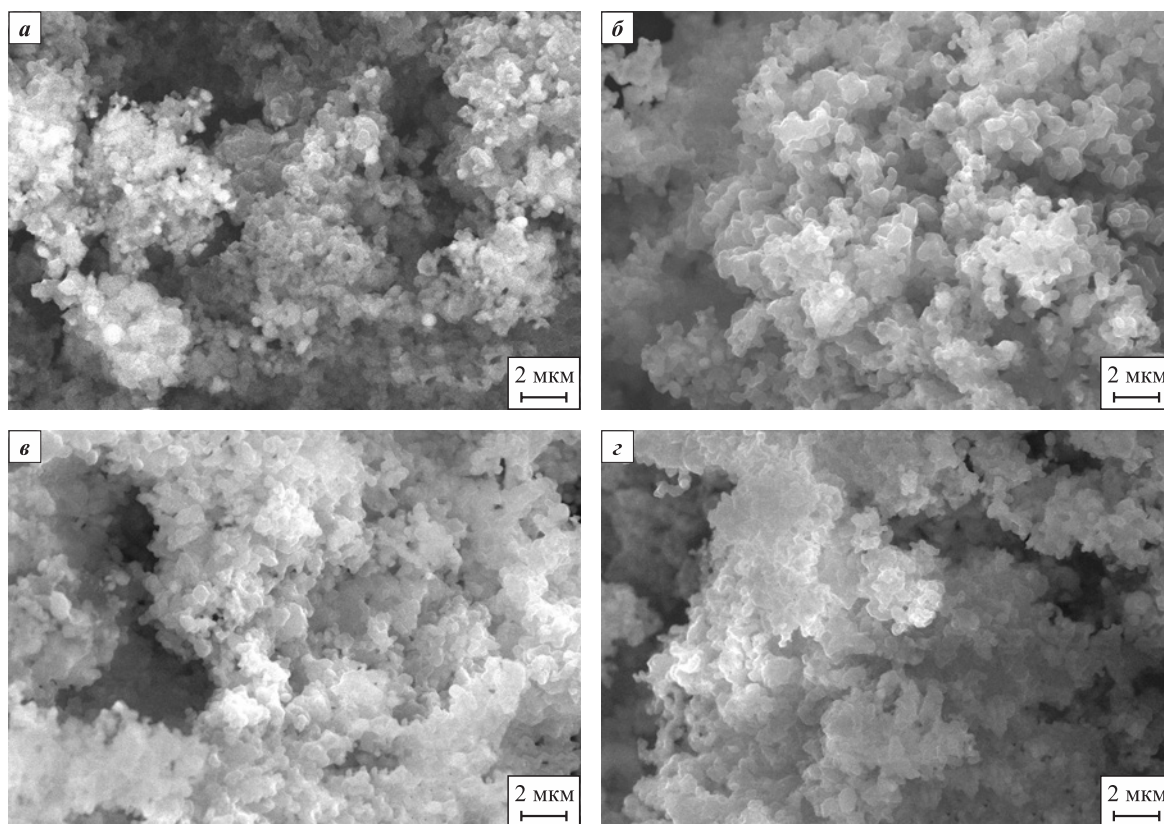


Рис. 5. Микрофотографии образцов порошковых смесей B_4C - TiB_2 , синтезированных при $t = 1650$ °C
Содержание TiB_2 , мол. %: 10 (а), 20 (б), 25 (в) и 30 (з)

Fig. 5. The micrographs of B_4C - TiB_2 powder synthesized at $t = 1650$ °C
 TiB_2 content, mol. %: 10 (a), 20 (b), 25 (v) and 30 (z)

в течение 30 с. На гистограммах распределения частиц по размерам образцов Т10 и Т30 (рис. 6) было обнаружено 2 пика, при этом второй пик возрастает с увеличением содержания фазы TiB_2 . Поскольку соотношение высоты первого и второго максимумов на бимодальной кривой изменяется с ростом концентрации диборида титана в синтезированной смеси, можно предположить, что часть гистограммы с меньшим размером частиц в основном характеризует

фазу B_4C , следовательно, другая ее часть с большим размером частиц относится к фазе TiB_2 . Исходя из этого предположения был рассчитан средний размер частиц и агрегатов для каждой фазы (табл. 2), а также определены величины стандартных отклонений и показателей асимметричности по методике [26].

Из табл. 2 видно, что средний размер 50 % частиц растет с увеличением содержания TiB_2 в исследуемых порошках. Также наблюдается увеличение размеров

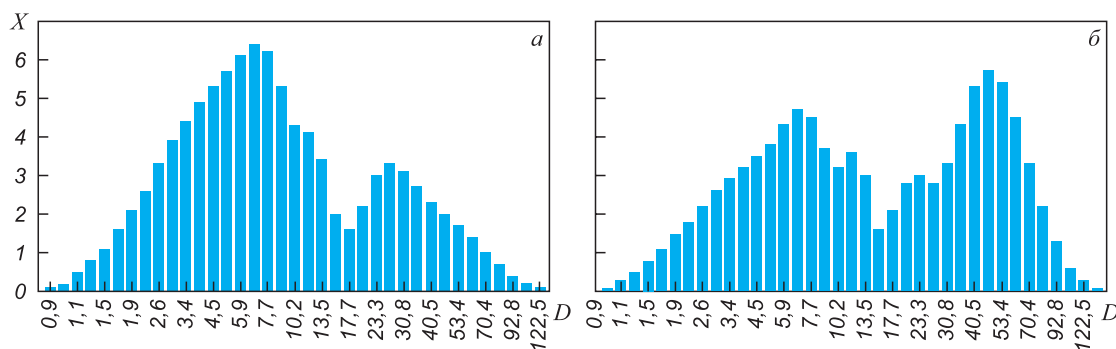


Рис. 6. Гистограммы распределения частиц по размерам образцов Т10 (а) и Т30 (б)
 X – содержание фракции, мас. %; D – размер частиц, мкм

Fig. 6. Particle size distribution histograms for T10 (a) and T30 (b) samples
 X – fraction content, wt. %; D – particle size, μm

Таблица 2. Результаты исследования размера частиц порошков B_4C – TiB_2

Table 2. The results of research of particle size of B_4C – TiB_2 powders

Образец	Средний размер 50 % частиц D50, мкм	Фаза	Средний размер частиц фазы, мкм	Стандартное отклонение, мкм	Степень асимметричности
T10	7,4	B_4C	5,3	1,9	–0,050
		TiB_2	33,6	1,6	0,040
T20	8,3	B_4C	5,0	1,9	–0,040
		TiB_2	40,0	1,6	0,010
T25	8,4	B_4C	5,1	1,9	–0,040
		TiB_2	41,0	1,6	–0,023
T30	13,4	B_4C	5,5	1,9	–0,050
		TiB_2	41,9	1,6	–0,005

частиц фазы B_4C в сравнении с чистым B_4C (2,4 мкм). Значения величины стандартного отклонения свидетельствуют о широком диапазоне распределения частиц по размерам, т.е. порошок полидисперсный. Невысокое значение степени асимметричности является доказательством симметричности кривых распределения для каждой фазы. Наибольшее значение среднего размера частиц фаз B_4C и TiB_2 характерно для образца, содержащего 30 мол. % TiB_2 .

Значения удельной площади поверхности для образцов T10, T20, T25 и T30 составили 5, 4, 3 и 3 м²/г соответственно, а для образца исходного карбида бора, не содержащего модифицирующих добавок, – 4 м²/г.

Для определения термоокислительной стабильности полученных порошков B_4C – TiB_2 проводили их окисление в атмосфере синтетического воздуха. Были получены схожие термогравиметрические кривые для всех образцов различного состава. В качестве примера на рис. 7 представлена дериватограмма образца T10.

Для идентификации продуктов окисления смеси кислородом был выполнен рентгенофазовый анализ.

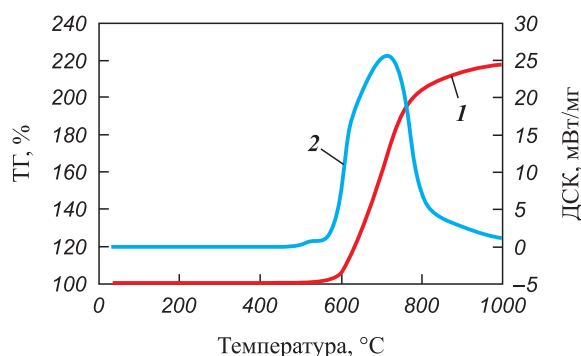


Рис. 7. Кривые ТГ (1) и ДСК (2) образца B_4C –10 мол. % TiB_2 (T10)

Fig. 7. TG (1) and DSC (2) curves for B_4C –10 mol. % TiB_2 (T10) sample

Дифрактограмма образца порошковой смеси после нагревания до 1000 °С в окислительной среде представлена на рис. 8.

Результаты термогравиметрического анализа показывают, что прирост массы, вызванный процессом окисления, начинается при $t \sim 500$ °С. При достижении температуры 1000 °С в образцах присутствуют неокисленные фазы B_4C и TiB_2 , а также продукты окисления $TiBO_3$, TiO_2 и B_2O_3 . Можно предположить, что при достижении данной температуры процесс протекает в соответствии с реакциями

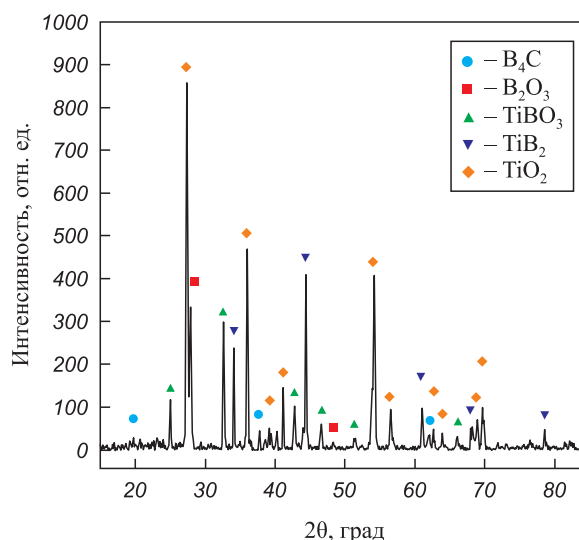
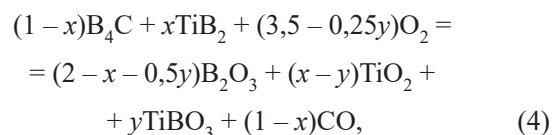
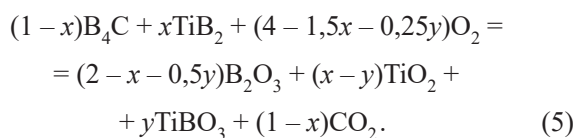


Рис. 8. Дифрактограмма образца B_4C –25 мол. % TiB_2 (T25), подвергнутого окислению в среде синтетического кислорода при $t = 1000$ °С

Fig. 8. The diffraction pattern of B_4C –25 mol. % TiB_2 (T25) sample subjected to oxidation in a synthetic oxygen atmosphere at $t = 1000$ °С



При этом происходит окисление не более 80 мас. % порошковой смеси. Массовая доля окисленных веществ при $t = 1000^\circ C$ составляет 80, 75, 69 и 73 мас. % для образцов T10, T20, T25 и T30 соответственно, а для исходного карбида бора – 83 мас. %. Неполное окисление образцов можно объяснить образованием на поверхности частиц B_4C и TiB_2 жидкой защитной пленки B_2O_3 , температура плавления которой $\sim 450^\circ C$ [27].

Для изготовления композиционной керамики был выбран синтезированный порошок, содержащий 30 мол. % TiB_2 . Относительная плотность полученного материала составила $99,0 \pm 1,1\%$, а керамики B_4C , изготовленной аналогичным способом без применения модифицирующих добавок, – $97,7 \pm 0,5\%$.

Таким образом, использование шихты состава B_4C –30 мол. % TiB_2 , полученной методом карбидоборного восстановления, позволяет изготовить керамику с высокой относительной плотностью. Ее структура состоит из матрицы карбида бора (серая область) и светлых включений диборида титана разного размера (рис. 9).

Микротвердость композиционной керамики составила $33,0 \pm 3,4$ ГПа, а трещиностойкость – $5,0 \pm 0,2$ МПа·м^{0,5}, у керамики без добавок TiB_2 эти показатели равны $45,5 \pm 5,2$ ГПа и $3,6 \pm 0,11$ МПа·м^{0,5} соответственно. Таким образом, наличие модифицирующей добавки в составе керамики закономерно привело к уменьшению микротвердости и увеличению трещиностойкости материала.

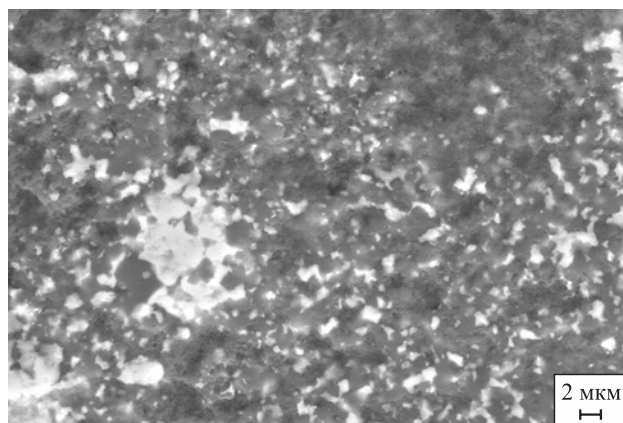


Рис. 9. Микроструктура композиционной керамики B_4C –30 мол. % TiB_2
Серые участки – матрица B_4C , светлые включения – TiB_2

Fig. 9. The microstructure of B_4C –30 mol. % TiB_2 composite ceramics
Gray area – B_4C matrix, light inclusions – TiB_2

Закключение

Порошковые смеси B_4C – TiB_2 были получены методом карбидоборного восстановления диоксида титана в присутствии избытка карбида бора и нановолокнистого углерода. Установлено, что процесс образования фазы TiB_2 начинается при $t = 1200^\circ C$, но полностью завершается при $1650^\circ C$. Дальнейшее повышение температуры приводит к увеличению размера частиц порошка B_4C – TiB_2 . Средний размер 50 % частиц порошковой смеси, содержащей 10–30 мол. % TiB_2 , не более 15 мкм, а значение удельной площади поверхности не превышает $5\text{ м}^2/\text{г}$. Средний размер частиц фазы B_4C находится в диапазоне 5,3–5,5 мкм, а фазы TiB_2 – $33,6 \div 41,9$ мкм.

Окисление полученных смесей кислородом воздуха начинается при $t \sim 500^\circ C$. При этом при достижении температуры $1000^\circ C$ окисляется не более 80 мас. % исследуемых порошков.

Наличие в порошковой смеси 30 мол. % TiB_2 позволяет получить методом горячего прессования керамику с более высокими относительной плотностью ($99,0 \pm 1,1\%$) и трещиностойкостью ($5,0 \pm 0,2$ МПа·м^{0,5}) в сравнении с керамикой, изготовленной аналогичным образом только из B_4C .

Список литературы / References

- Domnich V., Reynaud S., Haber R.A., Chhowalla M. Boron carbide: Structure, properties, and stability under stress. *Journal of the American Ceramic Society*. 2011;94(11):3605–3628.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04865.x>
- Крутский Ю.Л., Непочатов Ю.К., Пель А.Н., Сквородин И.Н., Дюкова К.Д., Крутская Т.М., Кучумова И.Д., Матц О.Э., Тюрин А.Г., Эмурлаева Ю.Ю., Подрябинкин С.И. Синтез полидисперсного карбида бора и получение керамики на его основе. *Журнал прикладной химии*. 2019;92(6):719–727.
<https://doi.org/10.1134/S0044461819060045>
- Krutskii Y.L., Nepochatov Y.K., Pel' A.N., Skovorodin I.N., Dyukova K.D., Krutskaya T.M., Kuchumova I.D., Mats O.E., Tyurin A.G., Emurlaeva Y.Y., Podryabinkin S.I. Synthesis of polydisperse boron carbide and synthesis of a ceramic on its basis. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2019;92(6):750–758.
<https://doi.org/10.1134/S1070427219060041>
- Guo W., Wang A., He Q., Tian T., Liu C., Hu L., Shi Y., Liu L., Wang W., Fu Z. Microstructure and mechanical properties of B_4C – TiB_2 ceramic composites prepared via a two-step method. *Journal of the European Ceramic Society*. 2021;41(14):6952–6961.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.07.013>
- Rubink W.S., Ageh V., Lide H., Ley N.A., Young M.L., Casem D.T., Faierson E.J., Scharf T.W. Spark plasma sintering of B_4C and B_4C – TiB_2 composites: Deformation and failure mechanisms under quasistatic and dynamic loading. *Journal of the European Ceramic Society*.

- 2021;41(6):3321–3332.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.01.044>
5. Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. Ultra-high temperature ceramics: Materials for extreme environments. *Scripta Materialia*. 2017;129:94–99.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.10.018>
6. Basu B., Raju G.B., Suri A.K. Processing and properties of monolithic TiB_2 based materials. *International Materials Reviews*. 2006;51(6):352–374.
<https://doi.org/10.1179/174328006X102529>
7. Golla B.R., Mukhopadhyay A., Basu B. Review on ultra-high temperature boride ceramics. *Progress in Materials Science*. 2020;111:100651.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100651>
8. Krutskii Y.L., Bannov A.G., Antonova E.V., Sokolov V.V., Pichugin A.Y., Maksimovskii E.A., Krutskaya T.M., Netskina O.V., Bataev I.A. Synthesis of fine dispersed titanium diboride from nanofibrous carbon. *Ceramics International*. 2017;43(3):3212–3217.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.146>
9. White R.M., Dickey E.C. Mechanical properties and deformation mechanisms of B_4C-TiB_2 eutectic composites. *Journal of the European Ceramic Society*. 2014;34(9): 2043–2050.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.08.012>
10. Clayton J.D., Rubink W.S., Ageh V., Choudhuri D., Chen R.R., Du J. Scharf T.W. Deformation and failure mechanics of boron carbide–titanium diboride composites at multiple scales. *JOM: the Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*. 2019;71:2567–2575.
<https://doi.org/10.1007/s11837-019-03548-y>
11. Heydari M.S., Baharvandi H.R. Comparing the effects of different sintering methods for ceramics on the physical and mechanical properties of B_4C-TiB_2 nanocomposites. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2015;51:224–232.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2015.04.003>
12. Srivatsan T.S., Guruprasad G., Black D., Radhakrishnan R., Sudarshan T.S. Influence of TiB_2 content on microstructure and hardness of TiB_2-B_4C composite. *Powder Technology*. 2005;159(3):161–167.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2005.08.003>
13. Cai K.F., Nan C.W., Schmuecker M., Mueller E. Microstructure of hot-pressed B_4C-TiB_2 thermoelectric composites. *Journal of Alloys and Compounds*. 2003;350(1-2): 313–318.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00993-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00993-3)
14. Wang A., He Q., Guo W., Liu C., Tian T., Hu L., Liu L., Wang W., Fu Z. Microstructure and properties of hot pressed TiB_2 and SiC reinforced B_4C -based composites. *Materials Today Communications*. 2021;26:102082.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102082>
15. Bogomol I., Borodianska H., Zhao T., Nishimura T., Sakka Y., Loboda P., Vasylyuk O. A dense and tough (B_4C-TiB_2)- B_4C «composite within a composite» produced by spark plasma sintering. *Scripta Materialia*. 2014;71:17–20.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.09.022>
16. Liu Y., Li Z., Peng Y., Huang Y., Huang Z., Zhang D. Effect of sintering temperature and TiB_2 content on the grain size of B_4C-TiB_2 composites. *Materials Today Communications*. 2020;23:100875.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100875>
17. Nikzad L., Orrù R., Licheri R., Cao G. Fabrication and formation mechanism of B_4C-TiB_2 composite by reactive spark plasma sintering using unmilled and mechanically activated reactants. *Journal of the American Ceramic Society*. 2012;95(11):3463–3471.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05416.x>
18. Шестаков В.А., Гудыма Т.С., Крутский Ю.Л., Уваров Н.Ф., Брестер А.Е., Сквородин И.Н. Оценка температурного диапазона процессов синтеза порошковых композиционных материалов B_4C-TiB_2 и B_4C-ZrB_2 . *Неорганические материалы*. 2021;57(5):506–511.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21050080>
Shestakov V.A., Gudyma T.S., Krutskii Y.L., Uvarov N.F., Brest A.E., Skovorodin I.N. Evaluation of the temperature range suitable for the synthesis of B_4C-TiB_2 and B_4C-ZrB_2 powder composite materials. *Inorganic Materials*. 2021;57:481–486.
<https://doi.org/10.1134/S0020168521050083>
19. Gudyma T.S., Krutskii Yu.L., Uvarov N.F., Apanev A.I. Optimization of the obtaining temperature of powder composite material B_4C-ZrB_2 by the boron carbide method. *MATEC Web of Conferences*. 2021;340:5.
<https://doi.org/10.1051/mateconf/202134001028>
20. Крутский Ю.Л., Баннов А.Г., Соколов В.В., Дюкова К.Д., Шинкарев В.В., Ухина А.В., Максимовский Е.А., Пичугин А.Ю., Соловьев Е.А., Крутская Т.М., Кувшинов Г.Г. Синтез высокодисперсного карбида бора из нановолокнистого углерода. *Российские нанотехнологии*. 2013;8(3-4):43–48.
Krutskii Yu.L., Bannov A.G., Sokolov V.V., Dyukova K.D., Shinkarev V.V., Ukhina A.V., Maksimovskii E.A., Krutskaya T.M., Kuvshinov G.G. Synthesis of highly dispersed boron carbide from nanofibrous carbon. *Nanotechnologies in Russia*. 2013;8:191–198.
<https://doi.org/10.1134/S1995078013020109>
21. Курмашов П.Б., Максименко В.В., Баннов А.Г., Кувшинов Г.Г. Горизонтальный пилотный реактор с виброоживленным слоем для процесса синтеза нановолокнистого углерода. *Химическая технология*. 2013;14(10):635–640.
Kurmashov P.B., Maksimenko V.V., Bannov A.G., Kuvshinov G.G. Horizontal vibrofluidized bed pilot reactor for nanofiber carbon synthesis process. *Khimicheskaya tekhnologiya*. 2013;14(10):635–640. (In Russ.).
22. Попов М.В. Повышение эффективности процесса получения метано-водородной смеси каталитическим разложением легких углеводородов: Автореф дис. ... канд. техн. наук. Новосибирск: НГТУ, 2019. 20 с.
23. Ordan'yan S.S. Rules for the reactions in $B_4C-Me^{IV-VI}B_2$ systems. *Refractories*. 1993;34:268–271.
<https://doi.org/10.1007/bf01293229>
24. Елютин В.П., Павлов Ю.А., Поляков В.П., Шеболдаев С.Б. Взаимодействие окислов металлов с углеродом. М.: Металлургия, 1976. 360 с.
25. Niihara K., Morena R., Hasselman D. Evaluation of K_{Ic} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios *Journal of Materials Science Letters*. 1982;1:13–16. <https://doi.org/10.1007/BF00724706>
26. Blott S.J., Pye K. GRADISTAT: a grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. *Earth Surface Processes and Landforms*. 2001;26(11):1237–1248. <https://doi.org/10.1002/esp.261>
27. Самсонов Г.В. Физико-химические свойства окислов: Справ. изд. М.: Металлургия, 1978. 471 с.

Сведения об авторах



Татьяна Сергеевна Гудыма – аспирант кафедры химии и химической технологии, Новосибирский государственный технический университет (НГТУ)

ORCID: 0000-0002-4724-3371

E-mail: gudymatan@mail.ru

Юрий Леонидович Крутский – к.т.н., доцент кафедры химии и химической технологии, НГТУ

ORCID: 0000-0003-2524-4143

E-mail: j_krutskii@rambler.ru

Евгений Анатольевич Максимовский – к.х.н., ст. науч. сотрудник лаборатории функциональных пленок и покрытий, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева (ИНХ) СО РАН

ORCID: 0000-0002-1555-2719

E-mail: eugene@niic.nsc.ru

Нина Юрьевна Черкасова – к.т.н., мл. науч. сотрудник научно-исследовательской лаборатории физико-химических технологий и функциональных материалов, НГТУ

ORCID: 0000-0002-5603-7852

E-mail: cherkasova.2013@corp.nstu.ru

Никита Игоревич Лапекин – студент кафедры материаловедения в машиностроении, НГТУ

E-mail: lapekin21@mail.ru

Татьяна Викторовна Ларина – к.ф.-м.н., ст. науч. сотрудник отдела исследования катализаторов, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

ORCID: 0000-0002-8020-5270

E-mail: larina@catalysis.ru

Information about the Authors

Tat'yana S. Gudyma – Postgraduate Student of the Department of Chemistry and Chemical Technology, Novosibirsk State Technical University (NSTU)

ORCID: 0000-0002-4724-3371

E-mail: gudymatan@mail.ru

Yurii L. Krutskii – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department of Chemistry and Chemical Technology, NSTU

ORCID: 0000-0003-2524-4143

E-mail: j_krutskii@rambler.ru

Eugene A. Maximovskiy – Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher of the Laboratory of Functional Films and Coatings, Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch RAS

ORCID: 0000-0002-1555-2719

E-mail: eugene@niic.nsc.ru

Nina Yu. Cherkasova – Cand. Sci. (Eng.), Junior Research of the Research Laboratory of Physicochemical Technologies and Functional Materials, NSTU

ORCID: 0000-0002-5603-7852

E-mail: cherkasova.2013@corp.nstu.ru

Nikita I. Lapekin – Student of the Department of Materials Science in Mechanical Engineering, NSTU

E-mail: lapekin21@mail.ru

Tat'yana V. Larina – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher of the Department for Catalytic Studies, Borekov Institute of Catalysis, Siberian Branch RAS

ORCID: 0000-0002-8020-5270

E-mail: larina@catalysis.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

Т. С. Гудыма – формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, подготовка текста, формулировка выводов, проведение расчетов, испытаний образцов, подготовка текста статьи.

Ю. Л. Крутский – подготовка эксперимента, руководство проведением эксперимента, обеспечение ресурсами.

Е. А. Максимовский – проведение экспериментов, обработка результатов исследований.

Н. Ю. Черкасова – проведение расчетов, испытаний образцов, подготовка текста статьи.

Н. И. Лапекин – проведение расчетов, анализ результатов исследований.

Т. В. Ларина – научное руководство, корректировка текста, корректировка выводов.

T. S. Gudyma – formation of the main concept, goal and objectives of the study; writing the text, formulation of the conclusions, conducting the calculations, testing the samples

Yu. L. Krutskii – preparation and management of the experiments, provision of the resources.

E. A. Maksimovskiy – conducting the experiments, processing of the research results.

N. Yu. Cherkasova – conducting the calculations, writing the text, testing the samples.

N. I. Lapekin – conducting the calculations, analysis of the research results.

T. V. Larina – scientific guidance, correction of the text and conclusions.

Статья поступила 14.06.2022 г.
Доработана 13.10.2022 г.
Принята к публикации 17.10.2022 г.

Received 14.06.2022
Revised 13.10.2022
Accepted 17.10.2022



УДК 621.762

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-2-46-52>

Научная статья

Research article



Микроструктура ядро/обод в керметах Ti(C, N) при дефиците никель-молибденовой связки

И. Г. Григорьев[✉], В. А. Жилиев

Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН
Россия, 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

✉ igor.grigorov2012@yandex.ru

Аннотация. По результатам, полученным ранее в работах по безвольфрамовым твердым сплавам (БВТС) марок КНТ3 и КНТ7, проведен анализ влияния компонентов, составляющих их основу, на конечное формирование микроструктуры сплавов. Исследования проводились на керамико-металлических образцах (керметах) при дефиците связующей фазы из никеля с молибденом. Для анализа микроструктуры керметов были использованы изображения поверхности их шлифов, полученных с помощью растровой электронной микроскопии в режиме отраженных электронов. Показано, что особенностью микроструктуры сплавов серии КНТ является наличие у них структуры ядро/обод (Core/Rim Structure – CRM). Анализ выявил, что с уменьшением в БВТС серии КНТ содержания связующей фазы из Ni–Mo заметно увеличился размер обода в спеченном сплаве вокруг ядра из Ti(C, N). Дополнительно рассмотрена роль пластификатора в процессе формирования микроструктуры ядро/обод БВТС серии КНТ при дефиците связующей фазы. По результатам исследования микроструктуры керметов сделаны выводы, которые позволяют предположить, что в отсутствие зон, обогащенных азотом, возрастает вероятность диффузии молибдена через межфазные границы тугоплавких фаз. Следствием этого является увеличение параметра удельной объемной доли оболочки в микроструктуре кермета.

Ключевые слова: анализ изображения шлифов, керметы, карбонитрид титана (Ti(CN)), никель-молибденовая связка, пластификатор

Для цитирования: Григорьев И.Г., Жилиев В.А. Микроструктура ядро/обод в керметах Ti(C, N) при дефиците никель-молибденовой связки. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2023;17(2):46–52.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-2-46-52>

Core/rim microstructure of Ti(C, N) cermets with low nickel-molybdenum binder content

I. G. Grigorov[✉], V. A. Zhilyaev

Institute of solid state chemistry, Ural branch of the Russian Academy of Sciences
91 Pervomayskaya Str., Yekaterinburg 620990, Russia

✉ igor.grigorov2012@yandex.ru

Abstract. We investigated the influence of the basic component concentration on the microstructure of the KNT3 and KNT7 tungsten-free hard alloys (TFHA), focusing on ceramic-metal samples (cermets) with a low nickel-molybdenum binder content. The microstructure of the sintered cermets was analyzed using reflected electron images of thin sections obtained with a scanning electron microscope. Our analysis revealed that the KNT alloy exhibits a core/rim structure (CRM). We observed that decreasing the Ni–Mo binder content leads to a significant increase in the rim size surrounding the Ti(C, N) core in the sintered

alloy. We also investigated the effect of the plasticizer on the formation of the core/rim microstructure with a low binder content. Furthermore, we found that the absence of nitrogen-enriched areas in the Ti(C, N) grains increases the molybdenum diffusion rate across the refractory phase interfaces during the cooling stage, resulting in a higher specific volume fraction of the shell in the cermet microstructure.

Keywords: thin shell micrography, cermets, titanium carbonitride (Ti(CN)), nickel-molybdenum binder, plasticizer

For citation: Grigorov I.G., Zhilyaev V.A. Core/rim microstructure of Ti(C, N) cermets with low nickel-molybdenum binder content. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(2):46–52.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-2-46-52>

Введение

Безвольфрамовые твердые сплавы (БВТС) серии КНТ разрабатывались как твердые материалы на основе карбонитрида титана Ti(C, N), где в качестве легкоплавкой связующей фазы использовалась смесь из порошков никеля и молибдена. В отдельных случаях они применяются в качестве альтернативной замены твердых сплавов на основе карбида вольфрама. Сплавы серии КНТ отличаются от других БВТС тем, что они имеют относительно высокую твердость при низкой удельной массе. Так, например, получивший наибольшую популярность в мире сплав марки КНТ16 (ГОСТ 226530-853) обладает твердостью 89 HRA при плотности 5,9 г/см³ [1–4].

Преимущества использования кермета на основе карбонитрида титана заключаются в том, что он доступен, технология его получения проста, а по твердости при высоких температурах он превосходит карбид вольфрама. Так, его окалиностойкость выше, чем у карбида вольфрама, причем тонкая оксидная пленка, образующаяся на поверхности изделий, выполняет роль смазки в процессе эксплуатации инструмента при высоких температурах. Благодаря этому сплавы серии КНТ имеют низкий коэффициент трения и хорошо сопротивляются износу. Наряду с преимуществами они имеют и ряд недостатков: низкие ударную вязкость и теплопроводность, высокий коэффициент термического расширения, что обуславливает склонность к трещинообразованию при пайке и затачивании [2].

Разработка БВТС серии КНТ с дефицитом Ni–Mo-связки была направлена на оценку возможности их использования в качестве твердосплавных сердечников для бронебойных снарядов [3; 5]. Данные сплавы можно отнести к группе ультракерметов, поскольку металлическая связка улучшает их керамические свойства [6–12]. Режимы спекания, основные параметры микроstructures и физико-механические свойства БВТС марок КНТ3 и КНТ7 описаны в работах [13–15].

Особенностью микроstructures сплавов серии КНТ является наличие у них структуры ядро/обод (международное название «core/rim structure» – CRS) [15–20], где ядро состоит из тугоплав-

кой фазы внедрения (ТФВ) карбонитрида титана $TiC_{1-x}Ni_x$, а обод, или оболочка ядер, представляет собой сложную по составу фазу из многокомпонентного карбонитрида (Ti, Mo)(C, N). В образовании микроstructures керметов основную роль играет возможность смачивания твердой фазы расплавом связующей фазы, когда расплав на поверхности твердой фазы имеет краевой угол смачивания, близкий к нулю.

Задача, на решение которой направлена данная работа, состоит в том, чтобы объяснить, как соотношение углерода к азоту в ТФВ может влиять на процесс формирования CRS.

Сплавы серии КНТ с малым содержанием связующей фазы

На рис. 1 приведены изображения шлифов сплавов марок КНТ7 и КНТ3, полученные с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) в режиме композиционного контраста. При их визуальном осмотре видно, что обод (коаксиальная оболочка зерен основы) вокруг ядер кермета у КНТ3 занимает на рисунках большую, чем у КНТ7, площадь поверхности. Резкое отличие микроstructures керметов КНТ3 от микроstructures традиционных твердых сплавов было отмечено в работе [3], в которой было выдвинуто предположение, что из-за различия технологических параметров (температуры и времени спекания, см. таблицу) при синтезе сплавов возможно проявление особенностей в образовании микроstructures при дефиците жидкой фазы расплава.

Формирование оболочки (обода) по реакции растворение–осаждение [4] при дефиците жидкой фазы ограничено молибденом, поэтому не исключено, что при образовании оболочки происходит твердофазный массоперенос молибдена через межфазные границы. Специальных исследований по выяснению этого явления до сих пор не проведено, поэтому актуальной задачей остается изучение фазо- и структурообразования CRS, протекающих при взаимодействии карбонитрида титана с металлическими расплавами на различных стадиях спекания.

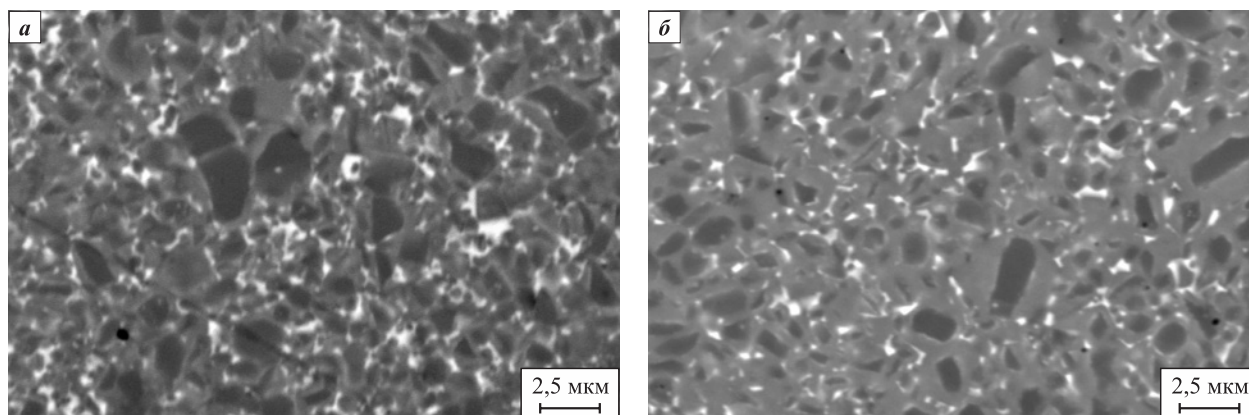


Рис. 1. Вид микроструктуры ядро/обод сплавов КНТ7 (а) и КНТ3 (б)
Микроскоп JSM 6390 LA (JEOL Ltd., Япония), увеличение $\times 5000$, режим съемки – отраженные электроны

Fig. 1. The core/rim microstructure of KNT7 (a) and KNT3 alloys (b)
JSM 6390 LA microscope (JEOL Ltd., Japan), $\times 5000$, reflected electron image

Фазовый состав исследуемых керметов [13]

Phase composition of the cermets [13]

Марка твердого сплава	Условия спекания		Содержание компонентов, об. %		
	$t_{\text{сп}} \pm 10^\circ \text{C}$	$\tau \pm 1\%, \text{ мин}$	Ядро TiC_xN_z	Оболочка (Ti, Mo)(C, N)	Связка Ni–Mo
КНТ7	1480	20	44,64	47,41	6,70
	1480	60	43,95	48,27	6,65
	1500	60	40,42	53,26	6,30
	1520	12	40,97	52,12	6,74
	1520	40	38,64	55,24	6,10
	1520	60	36,67	57,46	5,86
	1540	60	34,06	60,48	5,45
	1560	60	30,89	63,78	5,30
КНТ3	1540	20	24,76	72,94	2,22
	1540	60	23,12	74,78	2,02
	1560	60	22,86	75,16	1,94
	1580	60	21,60	76,66	1,70

Формирование структуры CRS в сплавах серии КНТ с малым содержанием связующей фазы

Процесс синтеза керметов КНТ3 и КНТ7 подробно описан в работах [3; 13]. Температура спекания ($t_{\text{сп}}$) и продолжительность изотермической выдержки (τ) для каждого образца (см. таблицу) были обусловлены повышением вклада твердофазного спекания в процесс формирования керметов при снижении содержания металлической составляющей.

Тугоплавкую фазу внедрения из карбонитрида титана можно рассматривать как двойную кристаллическую структуру – TiC и TiN, которая имеет раз-

личную термодинамическую совместимость с металлами, составляющими связующую фазу. Соединения углерода с металлами являются основой для керметов, в то время как азот взаимодействует с металлами только при высоких температурах и либо образует слабые нитриды, либо нет. Для примера, в электронной технике нитрид титана (TiN) применяется в качестве промежуточного буферного слоя, который является хорошим барьером для диффузионных потоков между компонентами электропроводных металлических контактов.

Можно разделить процесс синтеза БВТС серии КНТ на 3 стадии спекания: нагрев, выдержка при температуре, необходимой для образования расплава, и остывание образца при охлаждении печи.

На стадии нагрева происходит ряд реакций между тугоплавкими компонентами, с одной стороны, и тугоплавкими и связующими компонентами, с другой. Отчасти эти процессы протекают еще до первого появления жидкой фазы и включают в себя реакции газовой выделения и диффузии, а также процессы, приводящие к усадке порошковых прессовок. Выделение при нагреве порошковой смеси газов CO начинается приблизительно с 900 °C и достигает максимума около 1100 °C. Выделение азота начинается с ~1200 °C и достигает максимума при 1300 °C. Снижение скорости выделения азота выше 1300 °C очевидно связано с началом роста CRS в керметах.

В процессе низкотемпературного спекания до появления жидкой фазы металла-расплава происходит удаление пластификатора на основе каучука в виде 4–5 %-ного раствора в бензине [21; 22]. Разлагаясь, пластификатор образует с молибденом соединение Mo_2C , появление которого может объяснить еще одну особенность при формировании микроstructures оболочки. На рис. 2 показана двухуровневая оболочечная структура кермета КНТЗ. Внутренняя оболочка представляет собой твердый раствор, богатый тяжелыми элементами, и окружает зерно $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$, наружная – на основе Ti.

Суждения относительно финальной стадии формирования двухуровневой микроstructures оболочки, особенно на начальной стадии, остаются неясными и противоречивыми. Высказывается мнение о том, что окончательно оболочечная структура фор-

мируется на финальной стадии спекания в результате осаждения на частицах $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ карбидов TiC и MoC в виде твердого раствора, растворенных в жидкой связке. Предполагалось, что внутренняя оболочка формируется в результате твердофазного взаимодействия на начальной стадии до 900 °C, в то время как наружная – в процессе растворения–осаждения.

Благодаря взаимодействию связующих металлов Ni и Mo с тугоплавкими фазами и появлению жидкой фазы начинается вторая стадия спекания, в которой процессы растворения и выделения оказывают решающее влияние на формирование микроstructures туров спеченных керметов.

По имеющимся данным, $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ реагирует с расплавом таким образом, что жидкий молибден способствует растворению из ТФВ титана и углерода, в то время как в качестве твердой фазы остается богатый азотом слабо растворимый карбонитрид. В зависимости от количественных соотношений между жидкой и твердой фазами должно наступить более или менее явное обогащение тугоплавкой фазы нитридом титана. Богатые азотом зоны зерна $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ остаются нерастворимыми в жидкой металлической связке и служат в качестве зародышей кристаллизации для выделяющихся из расплава в ходе процесса растворения–осаждения карбидных растворов $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}$, что приводит к формированию так называемой K-фазы [4].

Образование K-фазы является характерным процессом при жидкофазном спекании твердых сплавов при наличии карбидообразующего элемента в расплаве металла. С появлением жидкой фазы начинается растворение TiC – составляющей ТФВ карбонитрида титана, с образованием сложного карбида $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}$. Условием осаждения данного соединения является достижение предельного произведения растворимости многокомпонентной фазы $\text{Mo}_{1-n}\text{Ti}_n\text{C}_y$.

С увеличением времени спекания наблюдается увеличение сердцевины частиц $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$. В основном это происходит за счет коалесценции частиц по границам их контакта, которая протекает наиболее интенсивно при жидкофазном спекании, чем на стадии твердофазного спекания, до начала образования структуры оболочки. Скорость осаждения оболочки на зерна $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ зависит от температуры спекания и концентрации $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}$ в расплаве, а толщина фазы оболочки находится в пределах 0,5–3,0 мкм с увеличением температуры спекания от 1450 до 1540 °C.

Особенность микроstructures сплавов серии КНТ, которая отмечена в работе [3], заключается в том, что с уменьшением объемной доли связующей фазы Ni–Mo увеличивается степень коалесценции зерен $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$, но при этом почему-то одновременно возрастает удельное объемное содержание (V_v) оболочки (обода) из $\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x\text{C}_y\text{N}_z$, что дает обратную

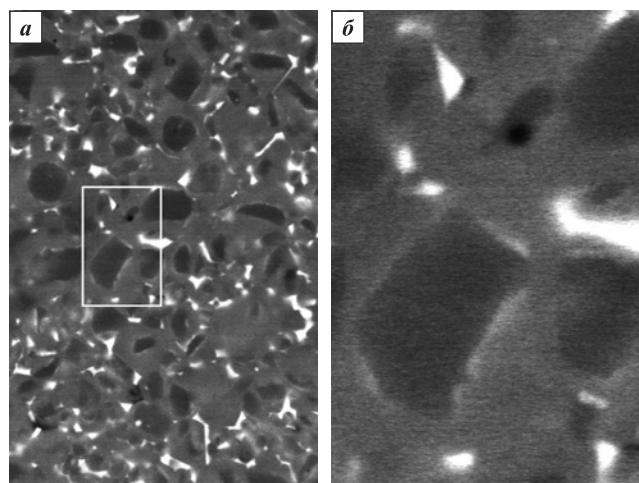


Рис. 2. Вид двухуровневой микроstructures оболочки (обода) кермета КНТЗ: внутренней (светлые участки) и наружной (темно-серые)
Микроскоп JSM 6390 LA, увеличение $\times 5000$ (a) и $\times 20\,000$ (б), режим съемки – отраженные электроны

Fig. 2. Two-level microstructure of the KNT3 cermet rim: inner shell (light areas) and outer shell (dark gray areas)
JSM 6390 LA microscope, $\times 5000$ (a) and $\times 20,000$ (b), reflected electron images

зависимость V_v оболочки (см. таблицу) от объемного значения связующей фазы.

На стадии остывания скорость охлаждения печи контролируется и не превышает 10 °С/мин. Это способствует выравниванию градиента температуры в объеме БВТС, что предотвращает терморастрескивание, которое может возникнуть из-за различия коэффициентов линейного термического расширения компонентов БВТС. Поскольку формирование оболочки при осаждении из расплава фазы $(\text{Ti}_{1-n}\text{Mo}_n)_\text{C}_x$ для БВТС марки КНТ3 по механизму растворение–осаждение ограничено объемным содержанием связующей фазы, то на конечной стадии формирования CRS значительный рост оболочки может обеспечиваться за счет твердофазного массопереноса молибдена через границу $\text{TiC}_x\text{N}_z - (\text{Ti}_{1-n}\text{Mo}_n)_\text{C}_x$ [3]. На рис. 3 хорошо видно различие в CRS для керметов

КНТ7 и КНТ3 при одинаковых параметрах режима спекания ($t_{\text{сп}} = 1560$ °С, $\tau = 60$ мин).

Выводы

Проведенные исследования показали, что процесс синтеза твердого сплава серии КНТ можно разделить на три стадии: нагрев, выдержка при температуре, необходимой для образования расплава, и остывание образца БВТС при охлаждении печи. Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы.

1. Установлено, что с уменьшением объемной доли металлической связующей фазы из Ni–Mo объемное содержание оболочки из $\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x\text{C}_y\text{N}_z$ увеличивается.

2. Констатируется, что отсутствие зон, обогащенных азотом, в зернах Ti(C, N) повышает вероятность диффузии молибдена через межфазные границы тугоплавких фаз на стадии охлаждения печи.

3. Впервые продемонстрирована двухуровневая структура оболочки кермета – внутренняя и наружная. Внутренняя оболочка (светлые участки на изображении РЭМ) представляет собой фазу, богатую молибденом, наружная – богата Ti (темно-серые).

4. Дано химическое обоснование образования внутренней оболочки кермета в результате разложения пластификатора на основе каучука в виде 4–5 %-ного раствора в бензине на стадии нагрева.

Список литературы / References

- Панов В.С., Чувилин А.М. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. М.: МИСИС, 2001. 426 с.
- Янюшкин А.С., Якимов С.А., Петров И.П., Архипов П.В. Исследования поверхности безвольфрамовых твердых сплавов, шлифованного комбинированным методом. *Научный журнал Братского государственного университета*. 2009;(2):70–77.
Yanushkin A.S., Yakimov S.A., Petrov I.P., Arkhipov P.V. Studies of the surface of tungsten-free hard alloys ground by the combined method. *Nauchnyi zhurnal Bratskogo gosudarstvennogo universiteta*. 2009;(2):70–77. (In Russ.).
- Пахолков В.В., Мельников Б.В., Григоров И.Г., Зайнулин Ю.Г., Алямовский С.И. Особенности формирования микроструктуры твердых сплавов на основе $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.47}$ при дефиците никель-молибденовой связки. *Неорганические материалы*. 1990;26(2):292–296.
Pakholkov V.V., Melnikov B.V., Grigorov I.G., Zainulin Yu.G., Alyamovsky S.I. Features of the formation of the microstructure of hard alloys based on $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.47}$ with a deficiency of nickel-molybdenum bond. *Neorganicheskie materialy*. 1990;26(2):292–296. (In Russ.).
- Жиляев В.А., Патраков Е.И. Кинетика и механизм контактного взаимодействия карбонитрида титана с Ni–Mo-расплавом. *Известия вузов. Порошковая метал-*

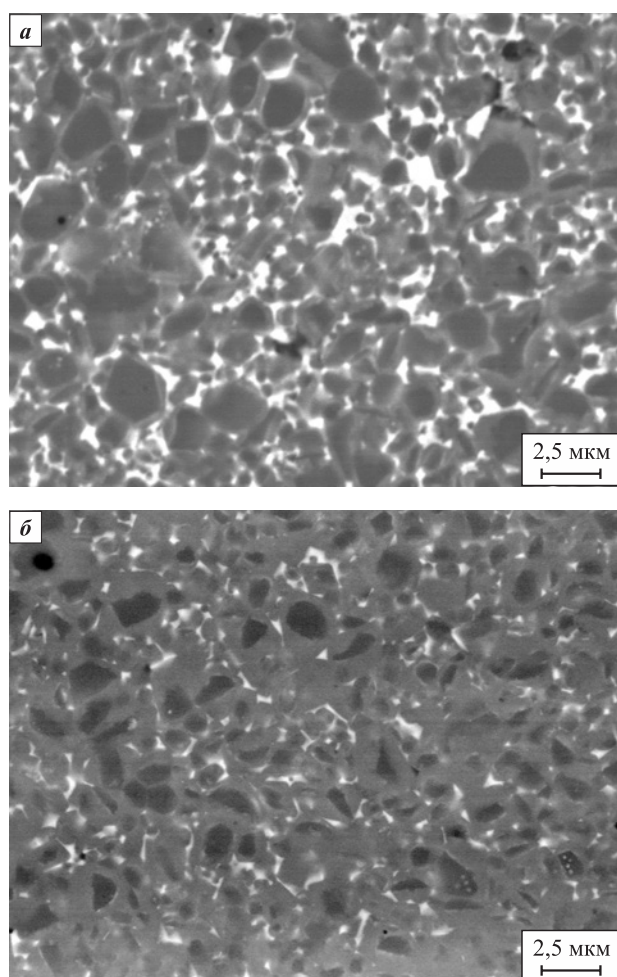


Рис. 3. Вид микроструктуры керметов марок КНТ7 (а) и КНТ3 (б)
Микроскоп JSM 6390 LA, увеличение $\times 3000$, $t_{\text{сп}} = 1560$ °С, $\tau = 60$ мин, режим – отраженные электроны

Fig. 3. Microstructure of KNT7 (a) and KNT3 (b) cermets
JSM 6390 LA microscope, $\times 3000$, $t_{\text{sp}} = 1560$ °С, $\tau = 60$ min, reflected electron images

- лургия и функциональные покрытия. 2015;(2):30–37. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2015-2-30-37>
- Zhilyaev V.A., Patrakov E.I. Regularities of the contact interaction of double carbides ($Ti_{1-n}Me_n$)C with nickel. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2015;56(3):329–332. <https://doi.org/10.3103/S1067821215030232>
5. Киффер Р., Бенезовский Ф. Твердые сплавы. Перевод с нем. М.: Металлургия, 1971. 392 с.
 6. Bolognini S., Feusier G., Mari D., Viatte T., Benoit W. TiMoCN-based cermets: high-temperature deformation. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2003;21(1–2):19–29. [https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(02\)00091-4](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(02)00091-4)
 7. Mari D., Bolognini S., Feusier G., Cutard T., Verdon C., Viatte T., Benoit W. TiMoCN based cermets: Part I. Morphology and phase composition. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2003;21(1):37–46. [https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(03\)00010-6](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(03)00010-6)
 8. Mari D., Bolognini S., Feusier G., Cutard T., Viatte T., Benoit W. TiMoCN based cermets Part II. Microstructure and room temperature mechanical properties. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2003;21(1):47–53. [https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(03\)00011-8](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(03)00011-8)
 9. Zhou S., Zhao W., Xiong W. Microstructure and properties of the cermets based on Ti(C, N). *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2009;27(1):26–32. <https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2008.01.011>
 10. Bellosi A., Calzavarini R., Faga M.G., Monteverde F., Zancolo C., D’Errico G.E. Characterization and application of titanium carbonitride-based cutting tools. *Journal of Materials Processing Technology*. 2003;143–144:527–532. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(03\)00339-X](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(03)00339-X)
 11. Xiong J., Guo Z., Wen B., Li C., Shen B. Microstructure and properties of ultra-fine $TiC_{0.7}N_{0.3}$ cermet. *Materials Science and Engineering: A*. 2006;416(1–2):51–58. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.08.060>
 12. Peng Y., Miao H., Peng Z. Development of TiCN-based cermets: Mechanical properties and wear mechanism. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2013;39:78–89. <https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2012.07.001>
 13. Григоров И.Г., Жилиев В.А., Ермаков А.Н., Зайнулин Ю.Г., Швейкин Г.П. О методике прогнозирования некоторых физико-механических свойств керметов. *Материаловедение*. 2004;(8):14–20.

Grigorov I.G., Zhilyaev V.A., Ermakov A.N., Zainulin Yu.G., Shveykin G.P. On the methodology of forecasting some physical and mechanical properties of kermets. *Materialovedenie*. 2004;(8):14–20. (In Russ.).
 14. Григоров И.Г., Зайнулин Ю.Г. Анализ изломов металлокерамических твердых сплавов марки КНТ. *Материаловедение*. 2019;(2):17–24.
 - Grigorov I.G., Zainulin Y.G. Analysis of fracture of metal ceramic hard alloys of KNT brand. *Materialovedenie*. 2019;10(4):987–994. (In Russ.).
 15. Григоров И.Г., Зайнулин Ю.Г., Швейкин Г.П. Фрактальный анализ разрушения металлокерамических твердых сплавов. *Материаловедение*. 2016;(6):16–22.

Grigorov I.G., Zainulin Y.G., Shveykin G.P. Fractal analysis of fracture of powder metallurgical hard alloy. *Materialovedenie*. 2017;8(1):67–74. (In Russ.).
 16. Li P., Ye J., Liu Y., Yang D., Yu H. Study on the formation of core–rim structure in Ti(CN)-based cermets. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2012;35:27–31. <https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2012.03.012>
 17. Ahn S., Kang S. Formation of core/rim structures in Ti(C,N)–WC–Ni cermets via a dissolution and precipitation process. *Journal of the American Ceramic Society*. 2000;83(6):1489–1494. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01415.x>
 18. Kim S., Min K., Kang S. Rim structure in $Ti(C_{0.7}N_{0.3})$ –WC–Ni cermets. *Journal of the American Ceramic Society*. 2003;86(10):1761–1766. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03551.x>
 19. Bellosi A., Medri V., Monteverde F. Processing and properties of Ti(C,N)–WC-based materials. *Journal of the American Ceramic Society*. 2001;84(11):2669–2676. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb01069.x>
 20. Zheng Y., Lin W., Wang S., Xiong W. Effect of carbont on the microstructure and mechanical properties of Ti(C, N)-based cermets. *Ceramics International*. 2004;30(8): 2111–2115. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2003.11.016>
 21. Ермаков А.Н., Григоров И.Г., Ермакова О.Н., Пушин В.Г., Зайнулин Ю.Г. Влияние пластификатора на микроструктуру и свойства системы карбонитрид титана – никелид титана. *Перспективные материалы*. 2006;(5):42–48.

Ermakov A.N., Grigorov I.G., Ermakova O.N., Pushin V.G., Zainulin Yu.G. Influence of plasticizer on microstructure and properties of titanium carbonitride – titanium nickelide system. *Perspetktivnye materialy*. 2006;(5):42–48. (In Russ.).
 22. Григоров И.Г., Жилиев В.А., Ермаков А.Н., Зайнулин Ю.Г. Влияние пластификатора на микроструктуру сплава на основе карбонитрида и никелида титана. *Конструкции из композиционных материалов*. 2006;(4):46–49.

Grigorov I.G., Zhilyaev V.A., Ermakov A.N., Zainulin Yu.G. The effect of plasticizer on the microstructure of an alloy based on carbonitride and titanium nickelide. *Konstruktsii iz kompozitsionnykh materialov*. 2006;(4):46–49. (In Russ.).

Сведения об авторах



Игорь Георгиевич Григорьев – к.х.н., вед. науч. сотрудник лаборатории структурного и фазового анализа, Институт химии твердого тела УрО РАН (ИХТТ УрО РАН)

ORCID: 0000-0003-1906-7654

E-mail: igor.grigorov2012@yandex.ru

Виктор Александрович Жилиев – д.т.н., ИХТТ УрО РАН

Information about the Authors

Igor' G. Grigorov – Cand. Sci. (Chem.), Research Scientist of Laboratory of Structural and Phase Analysis, Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (ISSC UB RAS)

ORCID: 0000-0003-1906-7654

E-mail: igor.grigorov2012@yandex.ru

Viktor A. Zhilyaev – Dr. Sci. (Eng.), ISSC UB RAS

Вклад авторов



И. Г. Григорьев – формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, подготовка текста, формулировка выводов.

В. А. Жилиев – научное руководство, корректировка текста, корректировка выводов.

Contribution of the Authors

I. G. Grigorov – basic concept, problem statement, paper authoring, conclusions.

V. A. Zhilyaev – research supervision, article proofreading, editing the conclusions.

Статья поступила 26.05.2022 г.
Доработана 24.11.2022 г.
Принята к публикации 01.12.2022 г.

Received 26.05.2022
Revised 24.11.2022
Accepted 01.12.2022



УДК 621.793: 671.762.4

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-2-53-61>

Научная статья

Research article



Влияние модификаторов на структурообразование и свойства никель-фосфорных покрытий, нанесенных на порошковые стали

И. Н. Щербаков¹, Б. Г. Гасанов²¹ Донской государственный технический университет
344000, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1² Южно-Российский государственный политехнический университет им. М.И. Платова
346428, Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132✉ bdd-don@mail.ru

Аннотация. Показано влияние температуры раствора на скорость осаждения композиционных никель-фосфорных покрытий, модифицированных нитридом бора и политетрафторэтиленом, на порошковые образцы из улучшаемых сталей марок П40, П40Х и П40ХН, полученных горячей штамповкой пористых спеченных заготовок. Экспериментально установлено, что в интервале температур 70–90 °С средняя скорость осаждения модифицированных BN- и (C₂F₄)_n-покрытий составляет 15–19 мкм/ч, а химический состав улучшаемых сталей и геометрия поверхности образцов практически не влияют на скорость их наращивания. Предложен механизм формирования структуры и свойств Ni–P-покрытий без добавок и модифицированных нитридом бора и политетрафторэтиленом в процессах осаждения, спекания и приработки. Установлено, что непосредственно после осаждения Ni–P-покрытие имеет аморфную структуру с включениями частиц никеля, а его микротвердость без добавки модификаторов не превышает 380–390 МПа. На стадии приработки в режиме сухого трения в модифицированных Ni–P-покрытиях образуются фазы Ni₁₂P₅ и Ni₂P, позволяющее повысить их трибологические характеристики, а при установившемся режиме в них протекает фазовое разупорядочивание. Экспериментально выявлено, что при введении в Ni–P-покрытие только (C₂F₄)_n коэффициент трения и износ снижаются в 1,3 раза, при добавлении одного BN – в 1,6 раза, а при совместном введении BN и (C₂F₄)_n – почти в 2 раза. Установлено, что при совместном (комплексном) модифицировании Ni–P-покрытий BN и (C₂F₄)_n после термообработки никель практически не окисляется, в процессе приработки в покрытии образуется борид никеля типа NiB, содержание которого при выходе на стационарный режим трения не уменьшается, что стабилизирует триботехнические характеристики покрытия. В процессе приработки коэффициент трения состава покрытия Ni–P + BN + (C₂F₄)_n снижается с 0,28 до 0,19, а скорость изнашивания в режиме стационарного трения составляет 1,5 мг/ч. Теоретически и экспериментально обоснована эффективность нанесения антифрикционных никель-фосфорных покрытий, модифицированных BN + (C₂F₄)_n, на изделия из конструкционных улучшаемых сталей, полученных различными методами.

Ключевые слова: никель-фосфорное покрытие (НФП), порошковая сталь, модификатор, триботехнические свойства, нитрид бора, политетрафторэтилен

Для цитирования: Щербаков И.Н., Гасанов Б.Г. Влияние модификаторов на структурообразование и свойства никель-фосфорных покрытий, нанесенных на порошковые стали. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2023;17(2):53–61. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-2-53-61>

Effect of modifiers on the structure formation and properties of nickel-phosphorus coatings applied to powder steels

I. N. Shcherbakov¹, B. G. Gasanov²

¹ Don State Technical University

1 Gagarin square, Rostov-on-Don 344000, Russia

² South Russian State Polytechnic University named after M.I. Platon

132 Prosveshcheniya st., Rostov reg., Novocherkassk 346428, Russia

✉ bdd-don@mail.ru

Abstract. The paper shows the effect of solution temperature on the deposition rate of applying composite nickel-phosphorus coatings modified with boron nitride and polytetrafluoroethylene to powder samples made of improved P40, P40Kh and P40KhN steels obtained by hot stamping of porous sintered blanks. It has been experimentally established that within the range of 70–90 °C, the average deposition rate of modified BN and (C₂F₄)_n coatings is 15–19 μm/h, while the chemical composition of the improved steels and the surface configuration of the samples have no effect on the coating build-up rate. The mechanism of the formation of the structure and properties of nickel-phosphorus coatings (NiPC) without additives and those of NiPC modified with boron nitride and polytetrafluoroethylene during deposition, sintering and running-in is revealed. It has been established that immediately after deposition, Ni–P coating has an amorphous structure with inclusions of nickel particles, and its microhardness does not exceed 380–390 MPa with no modifiers added. In the dry friction mode at the running-in stage, Ni₁₂P₅ and Ni₂P phases are formed in the modified Ni–P coatings, allowing to improve their tribological properties, and in the steady-state mode, the phase disordering of the modified NiPC proceeds. It has been experimentally revealed that the coefficient of friction and wear decrease by 1.3 times when only (C₂F₄)_n is introduced into Ni–P coating, these indices decrease by 1.6 times when only BN is added, and they decrease almost twice when BN and (C₂F₄)_n are introduced together. It has been established that upon the combined (complex) modification of NiPC with BN and (C₂F₄)_n after the heat treatment, there is almost no nickel oxide phase, nickel boride of NiB type is formed in the coating during running-in, and its content does not decrease when entering the stationary friction mode, thus increasing tribotechnical properties of the coating. During running-in, the coefficient of friction of Ni–P + BN + (C₂F₄)_n coating decreases from 0.28 to 0.19, and the wear rate of such a coating in the stationary friction mode is 1.5 mg/h. The efficiency of applying the antifriction nickel-phosphorus coatings modified with BN + (C₂F₄)_n to the products made of the improved structural steels obtained by various methods has been theoretically and experimentally substantiated.

Keywords: nickel-phosphorus coating (NiPC), powder steel, modifier, tribotechnical properties, boron nitride, polytetrafluoroethylene

For citation: Shcherbakov I.N., Gasanov B.G. Effect of modifiers on the structure formation and properties of nickel-phosphorus coatings applied to powder steels. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(2):53–61.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-2-53-61>

Введение

Известны различные способы модифицирования и нанесения покрытий на конструкционные, инструментальные и специальные материалы для повышения их функциональных свойств [1–3]. Исследованию влияния химического состава, методов и технологических параметров нанесения покрытий на стальные изделия посвящено много работ [4–8]. Особое внимание при этом уделено разработке новых материалов и технологий нанесения покрытий на изделия сложной конфигурации, модифицированных различными микро- и нанодобавками [9–11]. С технологической точки зрения привлекательными являются композиционные никель-фосфорные покрытия (НФП), полученные методом химического осаждения [6; 7; 11–14], отличающиеся высокой износос-

стойкостью, сравнительно низким коэффициентом трения, способностью сопротивляться значительным циклическим контактными нагрузкам, а также возможностью введения в матрицу твердых смазочных материалов и других модификаторов [8–12; 15–17].

Однако в работах, посвященных разработке технологии получения композиционных НФП, недостаточно исследована кинетика структурообразования, которая формируется как при осаждении и спекании, так и в процессе трения, что позволит прогнозировать их свойства, создавать новые материалы и объяснить физико-химические процессы, протекающие на всех стадиях технологического процесса нанесения покрытий и эксплуатации [13–18].

Анализ условий работы стальных изделий с нанесенными композиционными НФП, а также научные и технические разработки в области структурной

приспособляемости материалов и покрытий при трении, развиваемые при создании самосмазывающихся материалов и покрытий, показали, что при их разработке необходимо учитывать структурные состояния веществ, предопределяющие явление самоорганизации в диссипативных трибологических системах [10–13; 19–21].

Целью данной работы являлось исследование механизма формирования структуры и триботехнических свойств композиционных никель-фосфорных покрытий, модифицированных нитридом бора и фторопластом (C_2F_4)_n, нанесенных на улучшаемые порошковые стали.

Методика исследований и технология получения образцов

Образцы диаметром 25 мм и толщиной 5 мм получали спеканием и горячей штамповкой пористых заготовок из улучшаемых сталей марок П40, П40Х и П40ХН по технологии, приведенной в работе [22]. Для нанесения покрытий поверхность стальных образцов готовили в соответствии с требованиями, описанными в [10–13]. Рабочий раствор для осаждения композиционных НФП составов Ni–P + BN, Ni–P + (C_2F_4)_n и Ni–P + BN + (C_2F_4)_n готовили в последовательности, описанной авторами [11–13].

Толщину композиционных покрытий определяли толщиномером Константа К6 (Россия) с преобразователем ИД1 с погрешностью не более $\pm 0,017 + 1$ мкм. Адгезионную прочность НФП оценивали путем выборочных испытаний контрольных образцов в соответствии с ГОСТ 9.302-88 «Методы контроля: Изгиб и растяжения» при помощи разрывной машины ТМЭ-10 (Россия). Скорость нагружения составляла 2 мм/мин.

Рентгенографические исследования образцов проводили на дифрактометре ДРОН-1,5. Идентификацию фазового состава образцов осуществляли по рентгенографическим данным, опубликованным в справочной литературе [23], и методике, описанной в [24]. Для анализа аморфной составляющей в покрытиях образцы снимали со скоростью 2 град/мин и с более оптимальным масштабом по оси интенсивности. Необходимые эталонные дифрактограммы получали методом «размывания» дифракционных линий на картинах соответствующих кристаллических фаз в предположении их ультрадисперсности [24]. При качественном фазовом анализе состав образца во всех случаях стремились описать минимальным числом фаз.

Микрорентгеноспектральный анализ проводили в Центре коллективного пользования ЮРГПУ (НПИ) методами электронно-зондовых исследований на растровом электронном микроскопе VEGA II LMU («Tescan», Чехия), оснащенный системой энергиди-

сперсионного микроанализа INCA ENERGY 450/XT («OXFORD Instruments Analytical», Великобритания), обеспечивающем возможность проведения элементного анализа в диапазоне от Na до U.

Характер распределения модификаторов в матрице покрытия, размеры частиц и морфологию фаз исследовали на металлографическом микроскопе Epiquant («Karl Zeiss Jena», Германия).

Микротвердость измеряли на приборе ПМТ-3 (Россия) по ГОСТ 9450-76 при нагрузке 0,0981 Н (10 Гс), приложенной в течение 15 с. Для более достоверного определения этой характеристики количество измерений составляло 30–50 при толщине покрытия 20 мкм.

Для определения триботехнических свойств НФП использовали торцевую машину трения (ФГУП ОКБ «Орион», Россия), позволяющую развивать удельные нагрузки на поверхность исследуемого материала до 300 МПа при скорости скольжения 0,048 м/с. Температуру в зоне трения измеряли термопарой, введенной в образец на расстоянии 0,5 мм от дорожки поверхности трения. Коэффициент перекрытия трущихся поверхностей образца и контртела составлял 0,2. В качестве контртела использовали шайбы из стали 45 твердостью 48–52 HRC и шероховатостью $R_a = 0,25$ мкм.

Результаты исследований и их обсуждение

Эксплуатационная надежность деталей узлов трения, на которые наносятся композиционные покрытия, во многом зависит от равномерности их толщины и адгезии с подложкой. Из результатов экспериментов, представленных на рис. 1, следует, что процесс образования НФП начинается при нагреве

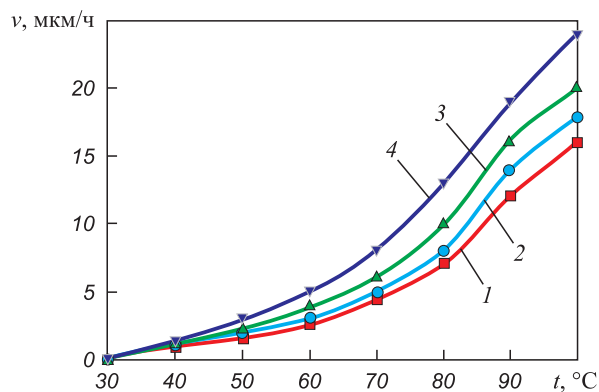


Рис. 1. Зависимость скорости осаждения покрытия от температуры раствора и химического состава
1 – Ni–P, 2 – Ni–P + (C_2F_4)_n, 3 – Ni–P + BN, 4 – Ni–P + BN + (C_2F_4)_n

Fig. 1. The dependence of the coating deposition rate on the solution temperature and chemical composition
1 – Ni–P, 2 – Ni–P + (C_2F_4)_n, 3 – Ni–P + BN, 4 – Ni–P + BN + (C_2F_4)_n

образцов (раствора) выше 35–40 °С, а с повышением температуры с 60 до 90 °С скорость наращивания покрытий (v) возрастает более интенсивно и в зависимости от их химического состава достигает 14–18 мкм/ч (см. рис. 1). Наибольшая скорость осаждения (18–19 мкм/ч) наблюдается при нанесении покрытия состава Ni–P + BN + (C₂F₄)_n при температуре 900 °С.

Исследования показали, что непосредственно после осаждения Ni–P-покрытие имеет аморфную структуру, и его микротвердость без добавок модификаторов не превышает 380–390 HV (табл. 1). В случае введения (C₂F₄)_n микротвердость покрытия незначительно снижается, так как у этого полимера она ниже, чем у НФП. Если же покрытие модифицировать нитридом бора, то его микротвердость возрастает до 490–500 HV (см. табл. 1). Это можно объяснить природой дисперсной фазы BN, отличающейся более высокой твердостью, чем Ni–P-покрытие. Микротвердость композиции Ni–P + BN + (C₂F₄)_n несколько ниже, чем у НФП, модифицированного BN.

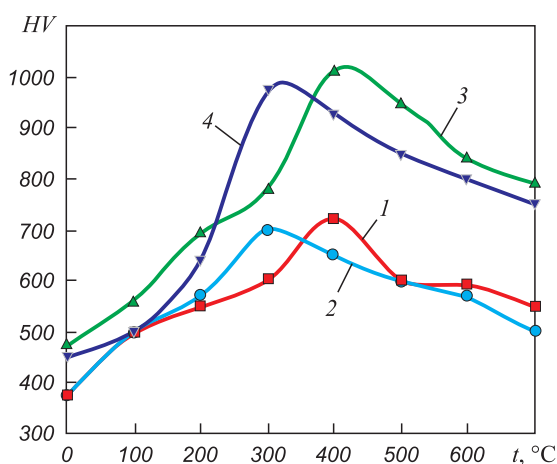


Рис. 2. Зависимость микротвердости НФП на стали П40ХН от температуры спекания и состава
1 – Ni–P, 2 – Ni–P + (C₂F₄)_n, 3 – Ni–P + BN, 4 – Ni–P + BN + (C₂F₄)_n

Fig. 2. The dependence of microhardness of NiPC on P40KhN steel on sintering temperature and composition
1 – Ni–P, 2 – Ni–P + (C₂F₄)_n, 3 – Ni–P + BN, 4 – Ni–P + BN + (C₂F₄)_n

Таблица 1. Микротвердость покрытий в аморфном состоянии

Table 1. The microhardness of coatings in amorphous state

Состав покрытия	Микротвердость HV _{0,01/15}	Средне-квадратичное отклонение, %
Ni–P	380–390	7
Ni–P + (C ₂ F ₄) _n	370–375	9
Ni–P + BN	490–500	8
Ni–P + BN + (C ₂ F ₄) _n	450–460	9

Для повышения триботехнических свойств НФП и адгезионной прочности со стальной подложкой образцы с покрытием нагревали в интервале $t = 50 \div 700$ °С с шагом 50 °С в течение 1 ч. На первом этапе исследовали влияние температуры нагрева образцов на их микротвердость. Как видно из рис. 2, характер изменения HV всех видов покрытия в зависимости от температуры спекания образцов одинаковый. В табл. 2 показаны критические температуры спекания и время выдержки, при которых покрытия, модифицированные разными добавками, имеют максимальную микротвердость.

В частности, у образцов из стали П40ХН с покрытием Ni–P + (C₂F₄)_n, спеченных при $t = 360$ °С в течение 1 ч, микротвердость составила 700 HV (рис. 2, кр. 2), а с Ni–P + BN + (C₂F₄)_n она повысилась до 980–990 HV (рис. 2, кр. 4). Максимальные значения HV получены для Ni–P- и Ni–P–BN-покрытий после спекания образцов при $t = 400$ °С (рис. 2, кр. 1 и 3).

Исследования показали, что после осаждения композиционные НФП хрупкие, легко отслаиваются и прочность их сцепления с подложкой очень мала. При спекании образцов с нанесенным НФП в интервале $t = 500 \div 700$ °С протекает взаимная диффузия никеля и железа на границе сталь–покрытие и образуется переходной диффузионный слой (рис. 3), способствующий повышению адгезионной прочности покрытия с подложкой. Содержание хрома в НФП при этом не превышает погрешности измерений (см. рис. 3, б).

Качественную оценку адгезионной прочности композиционных НФП проводили по методу изгиба (10 образцов для каждого покрытия). Исследования показали, что отслаивания покрытия на поверхности стали П40ХН в месте излома не произошло, однако в Ni–P + (C₂F₄)_n-покрытии на поверхностях сталей П40 и П40Х при изгибе появились заметные трещины.

Результаты исследований, проведенных на разрывной машине УММ-5 (рис. 4), показали, что потеря массы покрытий у всех неспеченных образцов составила, г: Ni–P – 0,085; Ni–P + (C₂F₄)_n – 0,092; Ni–P + BN – 0,045 и Ni–P + BN + (C₂F₄)_n – 0,050. Отслоившиеся массы у образцов с Ni–P + BN + (C₂F₄)_n

Таблица 2. Режимы спекания образцов из стали П40Х с покрытиями различного состава

Table 2. The modes of sintering of samples made of P40Kh steel coated with different compositions

Состав покрытия	t, °C	Время термообработки, мин
Ni–P	400	90
Ni–P + (C ₂ F ₄) _n	360	60
Ni–P + BN	400	90
Ni–P + BN + (C ₂ F ₄) _n	360	90

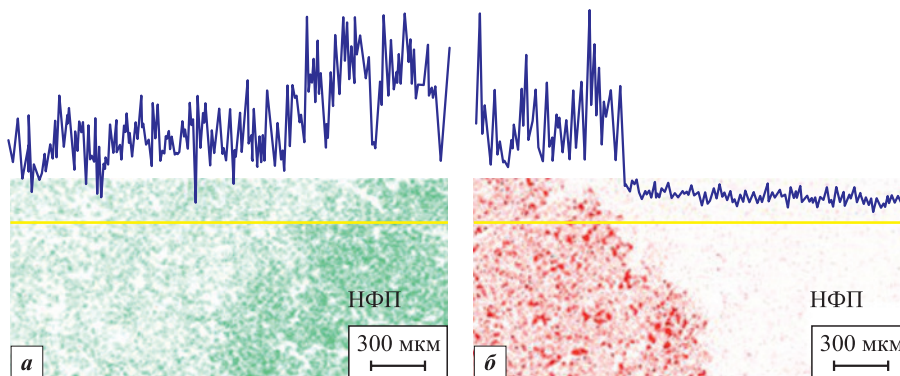


Рис. 3. Распределение никеля (а) и хрома (б) на межслойной границе «сталь П40ХН – Ni–P-покрытие» после спекания при $t = 700^\circ\text{C}$ в течение 2 ч

Fig. 3. The distribution of nickel (a) and chrome (b) at the interlayer boundary “P40KhN steel – Ni–P coating” after sintering at $t = 700^\circ\text{C}$ for 2 h

покрытиями практически одинаковы, но по сравнению с Ni–P они меньше на 30–35 %.

С повышением температуры спекания образцов из стали П40Х с 50 до 350°C с выдержкой 1 ч количество отслоившегося Ni–P-покрытия уменьшается с 90 до 25 мг, а Ni–P + BN – с 42 до 9 мг (см. рис. 4, кр. 1 и 2). Исследования показали, что минимальные потери массы покрытий имеют образцы, модифицированные нитридом бора и политетрафторэтиленом (рис. 4, кр. 4), а наибольшие потери у образцов с покрытиями, модифицированными $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$ (рис. 4, кр. 3). Примерно также уменьшается потеря массы после спекания при $t = 400^\circ\text{C}$ в течение 1 ч у покрытий, модифицированных $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$ (рис. 4, б, кр. 1 и 2).

Как видно из рис. 2 и 4, характер изменения микротвердости и потери массы в зависимости от

температуры спекания совпадает, что связано с кинетикой формирования микроструктуры покрытий.

Рентгенофазовый анализ показал, что НФП, модифицированное нитридом бора, непосредственно после химического осаждения имеет аморфную структуру, которую можно назвать рентгеноаморфной.

Нужно отметить, что количество центров зарождения включений НФП практически не зависит от рельефа поверхности порошковых образцов, а на морфологию влияют шероховатость поверхности и наличие микро- и макропор (рис. 5, а и б). На тех участках поверхности спеченных образцов, где расположены микропоры, содержание никеля и фосфора заметно меньше, чем на торцевой поверхности образцов из горячештампованной стали П40Х.

После спекания образцов из стали П40Х, полученной горячей штамповкой пористых заготовок, в интервале температур $350\text{--}370^\circ\text{C}$ в течение 1 ч с Ni–P + BN-покрытием обнаружены фазы $\beta\text{-Ni}$, Ni_3P , BN и небольшое количество NiO, которые достаточно хорошо идентифицируются на дифрактограммах (рис. 6, а). На стадии приработки в процессе испытания фазы Ni_3P и BN диспергируются и характерные для них рефлексы размыты, поэтому по рентгенограммам их можно только приблизительно идентифицировать (рис. 6, а, кр. 2 и 3). Кроме этого, в процессе трения образуются высокодисперсные фазы Ni_{12}P_5 , Ni_2P и NiB, содержание которых в поверхностных слоях покрытия увеличивается по мере выхода на стационарный режим трения. Оксиды никеля на стадии приработки и в стационарном режиме трения, по-видимому, диссоциируются и диспергируются, поэтому по дифрактограммам их не удалось идентифицировать.

Коэффициент трения (в режиме сухого трения) с повышением температуры в зоне контакта пары «сталь 45 – П40Х с НФП» снижается с 0,29 при 20°C до 0,22 при 300°C , а температура при этом возрастает (табл. 3). Однако скорость изнашивания при указан-

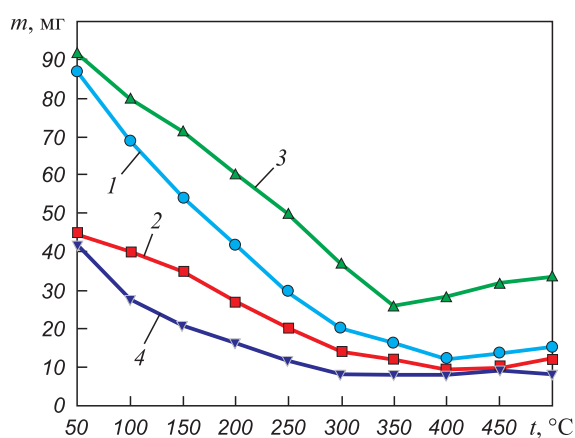


Рис. 4. Зависимость отслоившейся массы покрытия от температуры спекания и состава на образцах из стали П40Х

1 – Ni–P, 2 – Ni–P + BN; 3 – Ni–P + $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$, 4 – Ni–P + BN + $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$

Fig. 4. The dependence of flake off mass on the sintering temperature and the composition on the samples made of P40Kh steel

1 – Ni–P, 2 – Ni–P + BN; 3 – Ni–P + $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$, 4 – Ni–P + BN + $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$

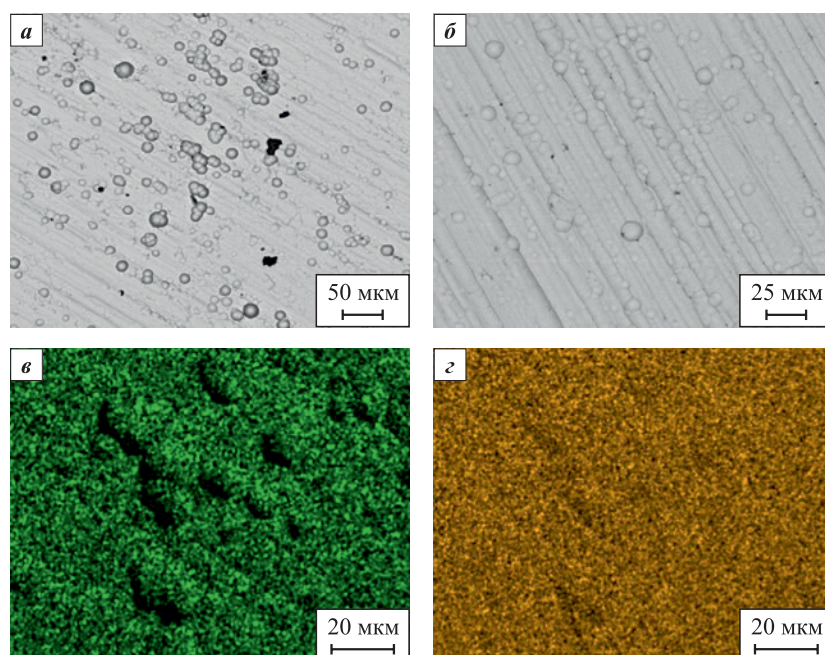


Рис. 5. Микроструктура НФП на поверхности спеченной стали до (а) и после (б) термообработки и характер распределения в покрытии никеля (в) и фосфора (г) (светлые включения)

Fig. 5. The microstructure of NiPC on the surface of sintered steel before (a) and after (б) heat treatment and the behavior of distribution of nickel (в) and phosphorus (г) (light inclusions) in the coating

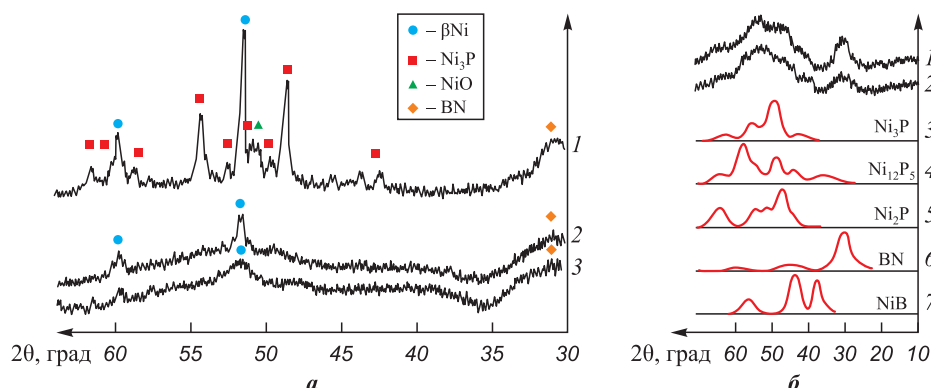


Рис. 6. Дифрактограммы поверхности НФП, модифицированного BN

а – после спекания (1) и на стадии приработки (2 и 3);

б – в установившемся режиме трения (3–7 – рефлексы, характерные для указанных фаз)

Fig. 6. The surface diffraction patterns of NiPC modified with BN

а – after sintering (1) and at the running-in stage (2 and 3);

б – in the steady-state friction mode (3–7 – the reflections being typical for the specified phases)

Таблица 3. Влияние химического состава модификаторов на коэффициент трения и скорость изнашивания покрытий при разных температурах

Table 3. The effect of the chemical composition of the modifiers on the coefficient of friction and wear rate at different temperatures

Состав покрытия	f			I , мкм/ч		
	$t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$	$250\text{ }^{\circ}\text{C}$	$300\text{ }^{\circ}\text{C}$	$20\text{ }^{\circ}\text{C}$	$250\text{ }^{\circ}\text{C}$	$300\text{ }^{\circ}\text{C}$
Ni-P	0,29	0,24	0,22	0,21	2,5	3,8
Ni-P + BN	0,25	0,22	0,20	0,18	2,1	3,1
Ni-P + C_2F_4) n	0,23	0,20	0,19	0,32	2,4	3,2
Ni-P + BN + (C_2F_4) n	0,20	0,18	0,17	0,14	1,5	2,2

ных температурах нагрева покрытий существенно увеличивается с 0,21 до 3,8 мкм/ч (табл. 3). В случае модифицирования НФП нитридом бора коэффициент трения (f) и скорость износа (I) несколько меньше, чем у образцов без добавок (см. табл. 3). Это можно объяснить тем, что в процессе приработки поверхности покрытия образуются дисперсные включения NiB, содержание которых при выходе на стационарный режим трения не изменяется (рис. 7, а).

В случае модифицирования НФП фторопластом (C_2F_4) $_n$ в процессе спекания при указанном выше режиме более активно образуются кристаллы фаз β -Ni и Ni_3P , а оксид никеля отсутствует (рис. 7, а). В процессе приработки частицы никеля активно взаимодействуют с фосфором, и на поверхности покрытия выявлены фосфорсодержащие высокодисперсные фазы $Ni_{12}P_5$ и Ni_2P совместно с включениями (C_2F_4) $_n$ (рис. 7, б). В этом случае на стадии установившегося

режима трения в покрытии состава Ni-P + (C_2F_4) $_n$ также не обнаружены фазы, сформированные при спекании. Поэтому дифрактограммы, показанные на рис. 7, а, кр. 3 и рис. 7, б, кр. 1 и 2, имеют вид, характерный для материалов с аморфно-кристаллической структурой. Следовательно, в процессе трения на поверхности композиционных НФП, модифицированных NB и (C_2F_4) $_n$, возникает структурно-фазовая разупорядоченность.

Коэффициент трения при модифицировании НФП фторопластом (C_2F_4) $_n$ незначительно снизился, а скорость износа в установившемся режиме практически такая же, как и у покрытий с добавкой NB (табл. 3). Комплексное модифицирование Ni-P-покрытий BN и (C_2F_4) $_n$ показало эффективность их введения. Если фазовый состав НФП при этом не отличается от покрытия, модифицированного только (C_2F_4) $_n$ (рис. 8, а), то его триботехнические свойства в этом

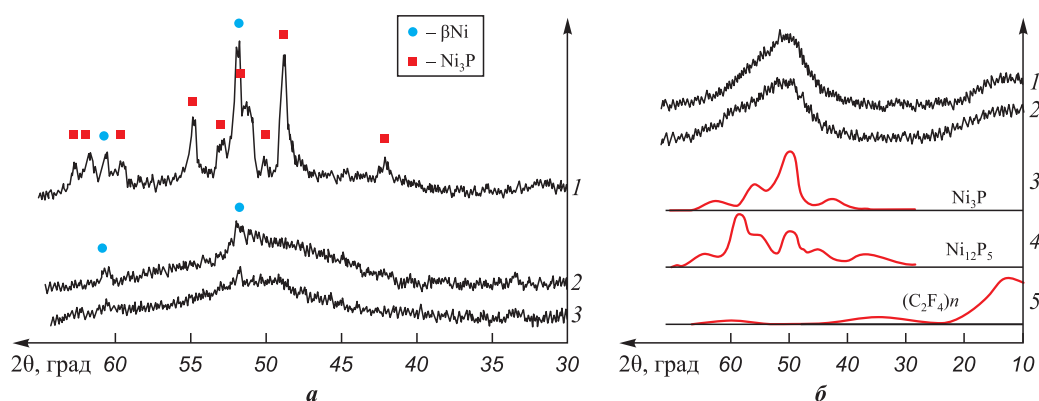


Рис. 7. Дифрактограммы поверхности композиционного покрытия состава Ni-P + (C_2F_4) $_n$

а – после спекания (1) и на стадии приработки (2 и 3);
б – в установившемся режиме трения (3–5 – рефлексы, характерные для указанных фаз)

Fig. 7. The surface diffraction patterns of Ni-P + (C_2F_4) $_n$ composite coating

а – after sintering (1) and at the running-in stage (2 and 3);
б – in the steady-state friction mode (3–5 – the reflections being typical for the specified phases)

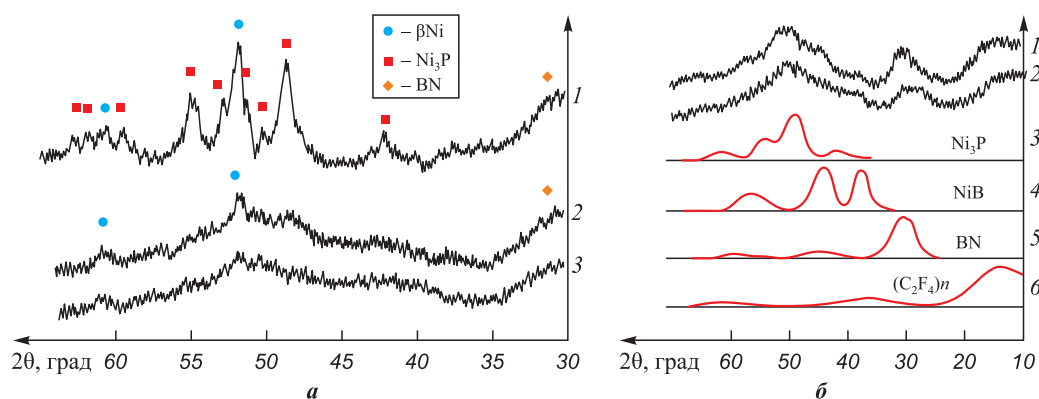


Рис. 8. Дифрактограммы поверхности покрытий Ni-P + BN + (C_2F_4) $_n$

а – после спекания (1) и на стадии приработки (2 и 3);
б – в установившемся режиме трения (3–6 – рефлексы, характерные для указанных фаз)

Fig. 8. The surface diffraction patterns of Ni-P + BN + (C_2F_4) $_n$ coatings

а – after sintering (1) and at the running-in stage (2 and 3);
б – in the steady-state friction mode (3–6 – the reflections being typical for the specified phases)

случае значительно выше, чем после введения этих добавок по отдельности (табл. 3). В частности, износ НФП на стадии стационарного режима трения при добавке $(C_2F_4)_n$ снижается в 1,3 раза, BN – в 1,6 раза, а при совместном введении BN и $(C_2F_4)_n$ – почти в 2 раза (табл. 3).

Необходимо отметить, что работоспособность порошковых сталей П40, П40Х и П40ХН, полученных горячей штамповкой пористых заготовок, покрытых композицией Ni–P + BN + $(C_2F_4)_n$, сохранялась некоторое время при появлении следов основы – металла, в то время как у образцов с Ni–P-покрытием без этих добавок такого явления не наблюдалось.

Заключение

Экспериментально установлено, что процесс образования модифицированных никель-фосфорных покрытий начинается при нагреве раствора выше 35–40 °С. С повышением температуры с 60 до 90 °С скорость наращивания покрытий на порошковых образцах из стали марок П40, П40Х и П40ХН возрастает более интенсивно и в зависимости от химического состава покрытия достигает 14–19 мкм/ч. На микротвердость покрытий разного химического состава в большей степени влияет режим последующей термообработки.

Впервые выявлено, что после осаждения композиционные НФП довольно хрупкие, легко отслаиваются, а при спекании порошковых образцов с такими покрытиями в интервале $t = 500\div 700$ °С протекает взаимная диффузия никеля и железа на границе сталь–покрытие и образуется переходной диффузионный слой, способствующий повышению адгезионной прочности покрытия с подложкой. В процессе трения образуются высокодисперсные фазы $Ni_{12}P_5$, Ni_2P и NiB , позволяющие повысить трибологические характеристики НФП. Содержания этих фаз в поверхностных слоях покрытия увеличиваются по мере выхода на стационарный режим трения.

Теоретически и экспериментально обосновано, что комплексное модифицирование никель-фосфорных покрытий BN и $(C_2F_4)_n$ позволяет снизить коэффициент трения и скорость износа на стадии стационарного режима. При введении в НФП только фторопласта $(C_2F_4)_n$ коэффициент трения и износ снижаются в 1,3 раза, при добавке BN – в 1,6 раза, а при совместном модифицировании BN и $(C_2F_4)_n$ – почти в 2 раза.

Список литературы / References

1. Кутяков А.А. Износостойкие и антифрикционные покрытия. М.: Машиностроение, 1976. 152 с.
2. Машков Ю.К. Трибология конструкционных материалов: Учеб. пособие. Омск: Изд-во ОмГТУ, 1996. 298 с.
3. Gawrilov G., Owtscharova E. Die Chemische Abscheidung von Dispersionsschichten mit Ni–P und Ni–B-matrix. Einlagern von oxiden: Titanoxid. *Galvanotechnik*. 1973;64(1):23–28.
4. Djokic S.S. Electroless deposition of metals and alloys. In: *Modern Aspects of Electrochemistry*. Conway B.E., White R.E. (eds). 2002;(35):51–133. https://doi.org/10.1007/0-306-47604-5_2
5. Pettarina V., Churrua M.J., Felhosb D., Karger-Kocsisc J., Frontinia P.M. Changes in tribological performance of high molecular weight high density polyethylene induced by the addition of molybdenum disulphide particles. *Wear*. 2010;269(1–2):31–45. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2010.03.006>
6. Cavallotti P.L., Magagnin L., Cavallotti C. Influence of added elements on autocatalytic chemical deposition electroless NiP. *Electrochimica Acta*. 2013;114:805–812. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.09.083>
7. Song Y.W., Shan D.Y., Han E.H. Corrosion behaviors of electroless plating Ni–P coatings deposited on magnesium alloys in artificial sweat solution. *Electrochimica Acta*. 2007;53(4):2009–2015. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.08.062>
8. Гусева И.В., Машенко Т.С., Борисенко А.И. Химическое осаждение покрытий с включением волокнистых наполнителей. В сб. *Тр. 9-го Всесоюз. совещания по жаростойким покрытиям*. Л.: Наука, 1981. С. 66–68.
9. Dziadur W. Structure and mechanical properties of nickel-phosphorus coatines. In: *Processing of 15th Conference Mater. Test. Metall. [during] 11th Conference Mater-Test., (EROMAT, 94)* (Balatonzerplak, 30 May–1 June, 1994). 1994. Vol. 4. P. 1154–1158.
10. Shcherbakov I.N., Ivanov V.V., Korotkiy A.A. Elaboration and Investigation of metallic coating with inclusion of potassium polytitanate. *Solid State Phenomena*. 2018;284:1140–1143. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.284.1140>
11. Щербаков И.Н., Иванов В.В., Логвинов В.Т., Дерлугян П.Д., Трофимов Г.Е., Дерлугян Ф.П. Химическое наноконструирование композиционных материалов и покрытий с антифрикционными свойствами. Ростов-на-Дону: Издательство журнала «Известия вузов. Северо-Кавказский регион», 2011. 130 с.
12. Трофимов Г.Е., Щербаков И.Н., Шевченко М.Ю., Логинов В.Т., Дерлугян П.Д., Дерлугян Ф.П., Иванов В.В. Раствор для химического осаждения композиционного покрытия: Патент 2451113 (РФ). 2012, <http://www.fips.ru/Archive/PAT/2012FULL/2012.05.20/DOC/RUNWC1/000/000/002/451/113/document.pdf>
13. Иванов В.В., Щербаков И.Н. Моделирование композиционных никель-фосфорных покрытий с антифрикционными свойствами. Ростов-на-Дону: Издательство журнала «Известия вузов. Северо-Кавказский регион», 2008. 111 с.
14. Петухов И.В., Семенова В.В., Медведева Н.А., Оборин В.А. Влияние времени осаждения на процессы формирования Ni–P покрытий. *Вестник Пермского университета. Химия*. 2011;(3):47–56.

- Petukhov I.V., Semenova V.V., Medvedeva N.A., Oborin V.A. Effect of deposition time on the formation of Ni–P coatings. *Vestnik Permskogo universiteta. Khimiya*. 2011;3:47–56. (In Russ.).
15. Goldenstein A., Rostoker W., Schossberger F., Gutzeit G. Structure of chemically deposited nickel. *Journal of the Electrochemical Society*. 1957;104(2):104–110.
 16. Królikowski A., Wiesko A. Impedance studies of hydrogen evolution on Ni–P alloys. *Electrochimica Acta*. 2002;47(13–14):2065–2069.
[https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00074-9](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00074-9)
 17. Соболева Е.С., Рябчикова Л.С. Сравнительная оценка износостойкости никель-фосфорных и хромовых покрытий в узлах трения. *Вестник Ярославского государственного технического университета*. 2004;(4):81–82.
 Soboleva E.S., Ryabchikova L.S. Comparative assessment of the wear resistance of nickel-phosphorus and chrome coatings in friction nodes. *Vestnik Yaroslavs-kogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2004;(4):81–82. (In Russ.).
 18. Cheong W., Luan B.L., Shoesmith D.W. Protective coating on Mg AZ91D alloy – The effect of electroless nickel (EN) bath stabilizers on corrosion behaviour of Ni–P deposit. *Corrosion Science*. 2007;49(4):1777–1798.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.08.025>
 19. Сайфулин Р.С. Композиционные покрытия и материалы. М.: Химия, 1977. 272 с.
 20. Xiaoming Chen, Liuyang Zhang, Cheol Park, Catharine C. Fay, Xianqiao Wang, Changhong Ke. Mechanical strength of boron nitride nanotube-polymer interfaces. *Applied Physics Letters*. 2015;107(25):253105.
<https://doi.org/10.1063/1.4936755>
 21. Sugg J. Quality electroless nickel plating through statistical process control. In: *Processing of 77th AESF Annu. Tech. Conference* (Boston, Mass., July 9–12, 1990). Orlando (Fla), 1990, Vol. 1. P. 1417–1424.
 22. Дорофеев Ю.Г., Мариненко Л.Г., Устименко В.И. Конструкционные порошковые материалы и изделия. М.: Металлургия, 1986. 143 с.
 23. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Физматгиз, 1961. 862 с.
 24. Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А., Уманский Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.

Сведения об авторах



Information about the Authors

Игорь Николаевич Щербаков – к.т.н., доцент кафедры «Эксплуатация транспортных средств и логистика», Донской государственный технический университет

 **ORCID:** 0000-0002-3129-078X

 **E-mail:** bdd-don@mail.ru

Бадрудин Гасанович Гасанов – д.т.н., профессор кафедры «Автомобили и транспортно-технологические комплексы», Южно-Российский государственный политехнический университет им. М.И. Платова

 **E-mail:** gasanov.bg@gmail.com

Igor N. Shcherbakov – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department «Operation of vehicles and logistics», Don State Technical University

 **ORCID:** 0000-0002-3129-078X

 **E-mail:** bdd-don@mail.ru

Бадрудин Гасанович Гасанов – Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department «Cars and transport and technological complexes», Platov South-Russian State Polytechnic University

 **E-mail:** gasanov.bg@gmail.com

Вклад авторов



Contribution of the Authors

И. Н. Щербаков – подготовка эксперимента, испытаний образцов, подготовка текста статьи, проведение экспериментов, обработка результатов исследований, обеспечение ресурсами.

Б. Г. Гасанов – научное руководство, корректировка текста, корректировка выводов.

I. N. Shcherbakov – preparation and management of the experiments, testing the samples, writing the text, conducting the experiments, processing of the research results.

B. G. Gasanov – scientific guidance, correction of the text and conclusions.

Статья поступила 05.04.2022 г.
 Доработана 31.10.2022 г.
 Принята к публикации 10.11.2022 г.

Received 05.04.2022
 Revised 31.10.2022
 Accepted 10.11.2022



Исследование триботехнических характеристик покрытий Ta–Zr–Si–B–C–N

А. Д. Сытченко[✉], Р. А. Вахрушев, Ф. В. Кирюханцев-Корнеев

Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1

✉ alina-sytchenko@yandex.ru

Аннотация. Покрытия Ta–Zr–Si–B–C–N были нанесены методом магнетронного распыления с использованием композиционной мишени TaSi₂–Ta₃B₄–(Ta, Zr)B₂. В качестве рабочего газа использовали Ar, а также смеси газов Ar + N₂ и Ar + C₂H₄. Структуру и состав покрытий исследовали методами сканирующей электронной микроскопии, оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда и рентгенофазового анализа. Толщину и стойкость покрытий к абразивному воздействию оценивали по схеме «шарик–шлиф». Испытания на эрозионную стойкость проводили с использованием ультразвукового диспергатора УЗДН-2Т (Россия). Триботехнические испытания в режиме трения–скольжения осуществляли на автоматизированной машине трения HT Tribometer («CSM Instruments», Швейцария). Зону износа после триботехнических испытаний исследовали с помощью оптического профилометра Wyko 1100 («Veeco», США). Результаты показали, что покрытие Ta–Zr–Si–B характеризуется столбчатой структурой с размером кристаллитов *h*-TaSi₂ порядка 11 нм. Введение азота и углерода в состав покрытий привело к подавлению столбчатого роста и снижению размера кристаллитов *h*-TaSi₂ в 2–4 раза. Лучшую абразивную и эрозионную стойкость показали углеродсодержащие покрытия. Испытания на трение–скольжение показали, что покрытие Ta–Zr–Si–B характеризуется стабильным коэффициентом трения на уровне 0,3, начиная с 25 °С и до максимальной рабочей температуры 250 °С. Введение азота привело к росту коэффициента трения до значений 0,8–1,0 при *t* = 50–110 °С. Покрытие с минимальной концентрацией углерода показало стабильный коэффициент трения ~0,3 до максимальной температуры 250 °С. Наилучший результат продемонстрировал образец, содержащий наибольшее количество углерода: его коэффициент трения сохранялся на уровне 0,25 до температуры 350 °С.

Ключевые слова: магнетронное напыление, покрытия, TaSi₂, ZrB₂, абразивная и эрозионная стойкость, высокотемпературная трибология

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-19-00117-П).

Авторы признательны ведущему инженеру Н.В. Швындиной (НИТУ МИСИС) за помощь в проведении структурных исследований.

Для цитирования: Сытченко А.Д., Вахрушев Р.А., Кирюханцев-Корнеев Ф.В. Исследование триботехнических характеристик покрытий Ta–Zr–Si–B–C–N. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2023;17(2):62–70. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-2-62-70>

Investigation of the tribological characteristics of Ta–Zr–Si–B–C–N coatings

A. D. Sytchenko[✉], R. A. Vakhrushev, Ph. V. Kiryukhantsev-Korneev

National University of Science and Technology “MISIS”
4 bld.1 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russia

 alina-sytchenko@yandex.ru

Abstract. Ta–Zr–Si–B–C–N coatings were deposited by magnetron sputtering using a TaSi₂–Ta₃B₄–(Ta, Zr)B₂ composite target. Ar, as well as Ar + N₂ and Ar + C₂H₄ gas mixtures, were used as the working gas. The structure and composition of the coatings were studied by scanning electron microscopy, glow-discharge optical emission spectroscopy, and X-ray diffraction. A Calowear tester was used to measure the thickness and abrasion resistance of the coatings. Erosion resistance tests were carried out using a UZDN-2T (Russia) ultrasonic disperser. Tribological tests in the sliding friction mode were carried out on an HT Tribometer (CSM Instruments, Switzerland) automated friction machine. The wear zone after tribological testing was examined using a Veeco Wyko 1100 (Veeco, USA) optical profiler. The results showed that the Ta–Zr–Si–B coating was characterised by a columnar structure with an *h*-TaSi₂ crystallite size of 11 nm. The introduction of nitrogen and carbon into the composition of the coatings led to the suppression of columnar growth and a ~2–4-fold decrease in the size of *h*-TaSi₂ crystallites. Carbon-containing coatings demonstrated the best abrasive resistance. The sliding friction tests showed that the Ta–Zr–Si–B coating is characterised by a stable coefficient of friction of 0.3 at a temperature of 25 °C up to the maximum working temperature of 250 °C. The introduction of nitrogen led to an increase in the coefficient of friction up to 0.8–1.0 at a *t* = 50–110 °C. The coating with the minimum carbon concentration showed a stable coefficient of friction of ~0.3 up to a maximum temperature of 250 °C. The best result was demonstrated by the sample containing the maximum amount of carbon, with its coefficient of friction remaining at the 0.25 level up to a temperature of 350 °C.

Keywords: magnetron sputtering, coatings, TaSi₂, ZrB₂, abrasion and erosion resistance, high-temperature tribology

Acknowledgements: This work was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation (project 19-19-00117-П). The authors are grateful to Senior Engineer N.V. Shvyndina (NUST MISIS) for the help in the structural studies.

For citation: Sytchenko A.D., Vakhrushev R.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. Investigation of the tribological characteristics of Ta–Zr–Si–B–C–N coatings. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(2):62–70.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-2-62-70>

Введение

Дисилицид тантала является одним из перспективных материалов в семействе высокотемпературной керамики из-за высоких температуры плавления (2300±100 °C) [1], удельного электросопротивления (50–70 мкОм·см) [2], твердости (16 ГПа) [3], прочности при температурах свыше 1000 °C и хорошей жаростойкости [4]. Покрyтия TaSi₂ характеризуются высокой термической стабильностью до 500 °C и жаростойкостью при 800 °C за счет образования оксидного слоя Ta₂O₅–SiO₂ [5]. Покрyтия TaSi₂ часто применяются в полупроводниковой промышленности из-за низкого удельного сопротивления (70 мкОм·см) при *t* = 800–900 °C [6; 7].

Для повышения механических и трибологических свойств, а также жаростойкости силицид тантала легируют различными элементами, такими как C, N, B, Hf и Zr [8–16]. Покрyтие TaSi₂, легированное углеродом, демонстрирует хорошие показатели стойкости к высокотемпературной эрозии при тепловом потоке 2,4 МВт/м² [9] и жаростойкости при *t* = 900 °C в течение более 233 ч [10]. Высокую жаростойкость авторы объясняют образованием плотного оксидного слоя Ta₂O₅–SiO₂. Введение азота также позволяет повысить механические свойства и жаростойкость покрyтий TaSi₂.

В работе [11] была выявлена экстремальная зависимость твердости и вязкости разрушения от содержания азота: максимальные их значения *H* = 36 ГПа и *K_{1c}* = 3,95 МПа·м^{0.5} достигались при концентрации 35 ат. % N. Покрyтие Ta–Si–N характеризуется хорошими жаростойкостью и термической стабильно-

стью при *t* = 700 °C [12]. Ранее нами были проведены исследования структуры и свойств покрyтий системы Ta–Si–N [13]. Результаты показали, что покрyтия с оптимальной концентрацией азота обладали максимальными значениями твердости (24 ГПа) и упругого восстановления (77 %), а также демонстрировали высокую жаростойкость при *t* = 1200 °C. Известно, что введение азота в покрyтия Ta–Si–C способствует росту трибологических характеристик при температурах до 800 °C за счет образования тройного оксида TaSiO_x в зоне контакта [14].

Исследования по влиянию добавок боридов переходных металлов в состав покрyтий на основе TaSi₂ ограничены несколькими работами. Легирование боридом циркония покрyтий Ta–Si–C [15] способствует повышению адгезионной и когезионной прочности. Образцы демонстрируют хорошую стойкость к окислению при *t* = 1500 °C, что может быть связано с образованием защитного оксидного слоя ZrO₂–SiO₂, препятствующего проникновению кислорода. Ранее нами были исследованы структура и жаростойкость покрyтий Ta–Zr–Si–B–C–N [16], полученных методом магнетронного распыления в различных газовых средах.

Данная работа посвящена исследованию трибологических характеристик покрyтий Ta–Zr–Si–B–C–N в условиях абразивного и эрозионного воздействий, а также в режиме трения–скольжения.

Материалы и методы исследований

Покрyтия были нанесены методом магнетронного напыления в режиме постоянного тока. Распыляемая

композитная мишень $\text{TaSi}_2\text{--Ta}_3\text{B}_4\text{--(Ta, Zr)B}_2$ (состава, ат. %: 70,8 Ta, 18,6 Si, 7,4 Zr, 2,9 B) диаметром 120 мм и толщиной 6 мм была получена методом горячего прессования измельченных продуктов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Для осаждения покрытий использовалась установка на базе откачивающей системы УВН-2М (АО «Кварц», Россия), принципиальная схема которой приведена в работе [17]. В качестве модельных подложек для нанесения покрытий использовались пластины и диски из оксида алюминия марки ВОК-100-1 (АО «Поликор», Россия). Подложки перед нанесением покрытия подвергались очистке в изопропиловом спирте на установке УЗДН-2Т (НПП «УкрРосПрибор», Украина) с рабочей частотой 22 кГц в течение 5 мин, а также в вакууме с помощью ионного источника щелевого типа (ионы Ar^+ , 2 кэВ) в течение 20 мин. В качестве рабочего газа использовался Ar (99,9995 %), а также его смеси с N_2 (99,999 %) и C_2H_4 (99,95 %). Расход контролировался системой газонапуска (ООО «Элточприбор», Россия). Его значения представлены в таблице.

Покрытия осаждались при следующих условиях: расстояние между подложкой и мишенью составляло 80 мм, остаточное давление – 10^{-3} Па, рабочее давление в вакуумной камере – 0,1÷0,2 Па. Мощность на магнетроне поддерживалась постоянной на уровне 1 кВт с помощью источника питания Pinnacle+ («Advanced Energy», США), время осаждения – 40 мин.

Профили распределения элементов и усредненный по толщине состав покрытий определялись с помощью метода оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР) на приборе Profiler 2 («Horiba Jobin Yvon», Франция) [18]. Структура покрытий изучалась с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа S-3400 («Hitachi», Япония). Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре D2 Phaser («Bruker», Германия) с использованием CuK_α -излучения. Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) выполнялись на приборе PHI 5000 VersaProbe-II («ULVAC-PHI», США). Источником возбуждения являлось монохроматизи-

рованное AlK_α -излучение ($h\nu = 1486,6$ эВ) мощностью 50 Вт, диаметром 200 мкм.

Толщина и стойкость покрытий к абразивному воздействию оценивались с помощью Calowear-тестера (ОАО «НИИТАвтопром», Россия) по схеме «шарик–шлиф» согласно методике [19]. Материал подвергался воздействию абразивной суспензии DiaPro с дисперсностью поликристаллических алмазов 1 мкм, подаваемой в зазор между вращающимся стальным шариком ШХ-15 диаметром 27 мм и поверхностью неподвижного образца. Скорость вращения шарика составляла 13 об/мин, нагрузка – 1,5 Н. Определение объема удаленного материала покрытия проводилось на основе двумерных микроскопических изображений.

Абразивные испытания позволили также определить толщину покрытия по формуле

$$S = \frac{b^2 - a^2}{8R},$$

где b – диаметр следа износа, мкм; a – диаметр подложки, мкм; R – радиус шарика, мкм.

Объем удаленного материала покрытия рассчитывался по уравнению

$$V = \frac{\pi}{64R} (b^4 - a^4),$$

где b и a – внешний и внутренний диаметры кратера соответственно, мм.

Эрозионные испытания осуществлялись с использованием ультразвукового диспергатора УЗДН-2Т (НПП «УкрРосПрибор», Украина). В рабочей зоне располагалась емкость, в которую помещался образец, затем добавлялись 20 мл воды и абразивный материал Si_3N_4 массой 5 г. Расстояние от волновода до поверхности подложки составляло 1 мм, частота устанавливалась на уровне 22 кГц. Эксперимент длился 15–60 мин. Изменение массы образцов покрытий вследствие эрозионного воздействия оценивалось с помощью аналитических весов GR202 (AND, Япония) с точностью 0,01 мг.

Испытания покрытий на трение–скольжение проводились на автоматизированной машине тре-

Расход газа и химический состав покрытий
Gas flow rate and chemical composition of the coatings

№ обр.	Расход газа, см ³ /мин			Содержание, ат. %					
	Ar	N ₂	C ₂ H ₄	Ta	Zr	Si	B	N	C
1	25	–	–	40,0	7,5	28,0	24,5	0	0
2	20	5	–	27,3	7,7	22,3	22,3	20,4	0
3	15	10	–	19,3	5,4	17,1	15,7	42,5	0
4	20	–	5	28,1	10,1	25,7	23,6	0	12,5
5	15	–	10	22,1	8,0	21,1	18,4	0	30,4

ния HT Tribometer («CSM Instruments», Швейцария) с использованием контртела в виде шарика из Al_2O_3 диаметром 6 мм. Нагрузка составляла 1 Н. Запись изменения коэффициента трения производилась в процессе нагрева от температуры 25 °С до 500 °С. Зоны контакта после трибологических испытаний в режимах абразивного износа и трения–скольжения исследовались с помощью оптического профилометра Wyko 1100 («Veeco», США).

Результаты и их обсуждение

Состав и микроструктура покрытий

Элементный состав покрытий представлен в таблице. Видно, что концентрации в них азота и углерода возрастали с увеличением расходов газов N_2 и C_2H_4 соответственно.

Рентгенограммы покрытий, снятые в диапазоне $2\theta = 20\div 50^\circ$, приведены на рис. 1, а.

Помимо пиков от подложки Al_2O_3 (карточка JCPDS 88–0107) на рентгенограмме покрытия 1 наблюдались пики, соответствующие гексагональной фазе $h\text{-TaSi}_2$ (JCPDS 89–2941). Отметим, что различия в интенсивности пиков от подложки Al_2O_3 могут быть связаны с изменением состава и аморфизацией покрытий в результате введения азота или углерода. Размер кристаллитов $h\text{-TaSi}_2$, определенный по формуле Шеррера, составлял 11 нм. При введении N_2 и C_2H_4 в газовую среду формировались покрытия

с высокодисперсной или аморфной структурой. Для азот- и углеродсодержащих покрытий положение максимумов пиков, расположенных в диапазоне $2\theta = 25\div 45^\circ$, было близко к положению наиболее интенсивных пиков ГЦК-фаз TaN (JCPDS 89–5198) и TaC (JCPDS 89–3831).

Размер кристаллитов фазы $h\text{-TaSi}_2$ для реакционных покрытий 2–5 оценивался по минимально перекрывающимся линиям. У покрытий 2 и 3, осажденных при расходе N_2 5 и 10 $\text{см}^3/\text{мин}$, они составляли 6,0 и 4,5 нм, а для углеродсодержащих покрытий 4 и 5 они были близки – 3,5 и 3,0 нм соответственно. Снижение размеров кристаллитов $h\text{-TaSi}_2$ и аморфизация покрытий при переходе к реакционным средам связаны с образованием новых фаз TaN, TaC, которые, по-видимому, прерывают рост кристаллитов $h\text{-TaSi}_2$.

Согласно СЭМ-изображениям базовое покрытие 1 имело столбчатую структуру (см. рис. 1, б). Важно отметить, что это неблагоприятно сказывается на механических свойствах и жаростойкости покрытий [20; 21]. Все реакционные покрытия показали идентичную структуру. Введение в газовую среду N_2 и C_2H_4 привело к подавлению столбчатого роста и образованию высокодисперсных кристаллитов.

Методом «шарик–шлиф» было определено, что покрытия 1 и 2 имеют близкую толщину, равную 7,2 и 7,0 мкм соответственно (рис. 2). Повышение концентрации азота привело к ее росту на 25 %. В работе [11] был получен аналогичный результат,

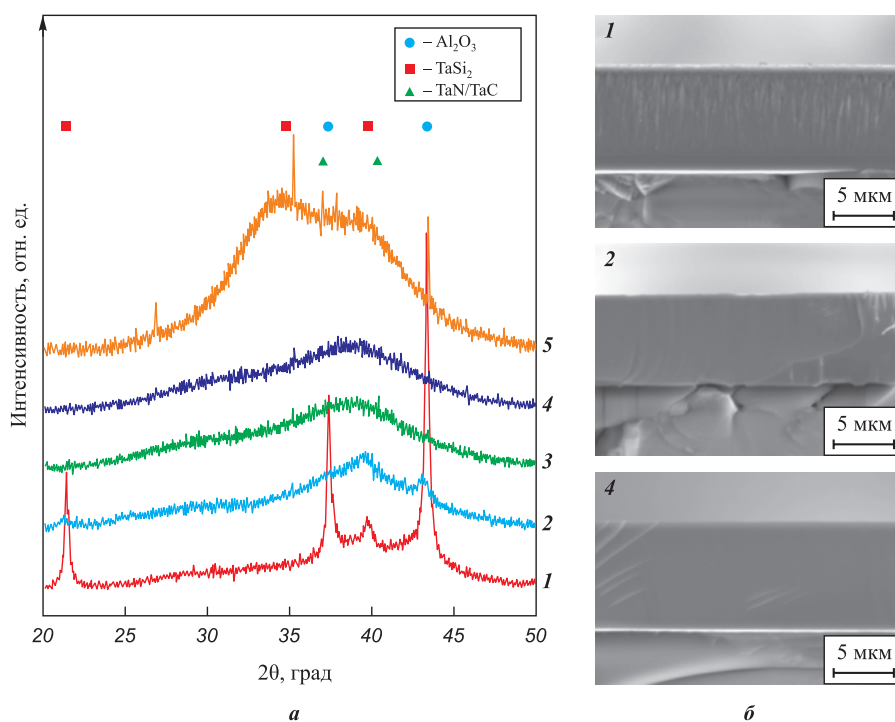


Рис. 1. Рентгенограммы покрытий 1–5 (а) и СЭМ-изображения поперечного излома покрытий 1, 2 и 4 (б)

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the coatings 1–5 (a) and cross-section SEM images of the coatings 1, 2 and 4 (b)

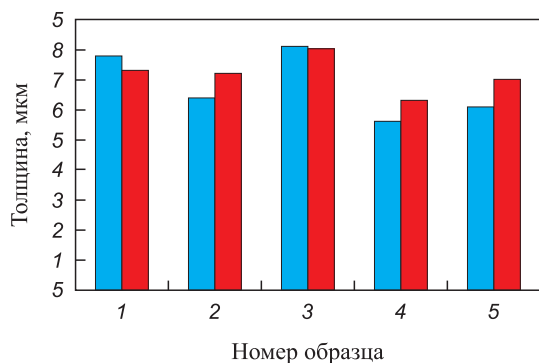


Рис. 2. Сравнение значений толщины покрытий 1–5, полученных методами «шарик–шлиф» (■) и по СЭМ-изображениям поперечных изломов (■)

Fig. 2. Comparison of the thicknesses of coatings 1–5 obtained by the Calowear tester (■) and from the cross-section SEM images of the coatings (■)

связанный с ростом толщины покрытий при повышении расхода газа N_2 . Увеличение расхода C_2H_4 до 5 и 10 cm^3/min привело к снижению толщины на 18 и 10 % соответственно. Было проведено сравнение данных, полученных методом «шарик–шлиф», со значениями толщины, определенными по СЭМ-изображениям поперечных изломов покрытий (рис. 2). Полученные результаты оказались близки. Таким образом, данный метод можно использовать для быстрой оценки толщины покрытий.

Эрозионная стойкость

В результате пробных испытаний был определен оптимальный режим, при котором наблюдался износ покрытий: абразивный материал – Si_3N_4 , его масса – 5 г, объем жидкости – 20 мл. На рис. 3 приведен график зависимости изменения массы от времени воздействия абразивных частиц.

Для покрытия 1, полученного в среде Ag, наблюдалась минимальная потеря массы $\Delta m = -0,2$ мг на протяжении всего эксперимента. Для покрытия 2 на временном участке от 0 до 30 мин величина Δm увеличивалась до 0,2 мг, что, вероятно, связано с налипанием продуктов износа и абразивных частиц на поверхность образца. Последующее снижение массы на 3,8 мг в период 30–60 мин связано с износом покрытия (рис. 3, б). Покрытие 3 характеризовалось $\Delta m = -0,3$ мг на протяжении 60 мин, что близко к данным, полученными для нереакционного покрытия. Для углеродсодержащего образца 4 отмечено нестабильное поведение: величина Δm выросла на 1,0 мг на временном участке 0–15 мин, а далее при 15–30 мин воздействия она снизилась до исходных значений. В интервале 30–60 мин значение $\Delta m = 0,8$ мг. Покрытие 5 с максимальной концентрацией углерода показало $\Delta m = 1,5$ мг в промежутке 0–15 мин, после чего масса образца

постепенно снижалась и к 60-й минуте испытания была близка к начальной ($\Delta m \approx -0,1$ мг).

При визуальном осмотре образцов можно отметить, что на поверхности покрытия 1 следов износа не было (рис. 3, б), у покрытий, полученных в азоте, выявлялась четкая граница износа в виде круга с заметными участками подложки, а у образцов, полученных в среде этилена, следы износа были менее выражены, участков, соответствующих подложке, не наблюдалось.

Таким образом, лучшую эрозионную стойкость показали образцы, полученные в средах Ag и Ag + C_2H_4 . Высокую эрозионную стойкость углеродсодержащих покрытий можно объяснить повышенной твердостью карбидной фазы TaC по сравнению с фазами TaN и TaSi₂ [22; 23].

Абразивная стойкость

Результаты абразивных испытаний показали, что на поверхности всех образцов наблюдались царапины от воздействия абразивных частиц. На рис. 4 представлены глубины кратеров износа (H) и толщины (h) при абразивном воздействии для покрытий 1–5.

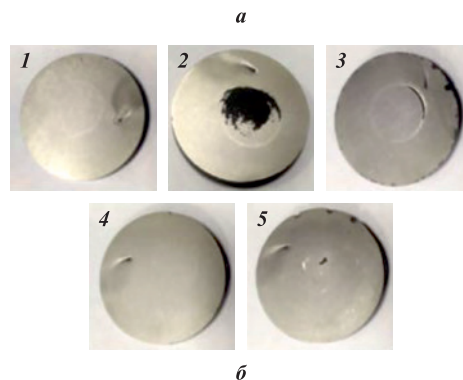
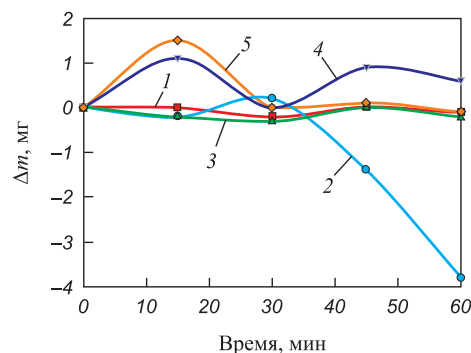


Рис. 3. График зависимости изменения массы от времени воздействия абразивных частиц (а) и фотографии образцов после 60 мин воздействия (б) 1–5 – номера образцов покрытий

Fig. 3. Dependence of the change in mass on the time of exposure to abrasive particles (a) and photographs of samples after 60 min of exposure (b) 1–5 – numbers of coating samples

Зависимость объема удаленного материала (V) от времени абразивного воздействия (1 и 3 мин) для исследуемых образцов приведена на рис. 5. Покрытия 1, 3–5 показали близкие между собой значения $H = 4 \div 5$ мкм и $V = 5 \div 6 \cdot 10^{-4}$ мм³, отличающиеся в пределах погрешности. Азотсодержащее покрытие 2 имеет максимальные $H = 5$ мкм и $V = 11 \cdot 10^{-4}$ мм³. С увеличением времени воздействия до 3 мин у покрытий 1–3 глубина кратера была в пределах 6–7 мкм, а объем удаленного материала – $24 \cdot 10^{-4}$ мм³. Отметим, что глубина кратеров не превышала толщину образцов 1–3. Для покрытия 4 при 3-минутном воздействии величина H составила 7 мкм при толщине 6 мкм, что свидетельствует об его износе. При этом образец характеризовался более низким значением $V = 18 \cdot 10^{-4}$ мм³ по сравнению с покрытиями 1–3, что может быть обусловлено влиянием твердой подложки Al_2O_3 . Минимальные результаты ($H = 5,5$ мкм и $V = 15 \cdot 10^{-4}$ мм³) показало покрытие 5 с наименьшей концентрацией углерода.

Суммируя полученные данные, можно сделать вывод, что покрытие, нанесенное при максимальной концентрации этилена, обладает лучшей абразивной стойкостью, что может быть связано с положительной ролью углерода в процессе трения [24].

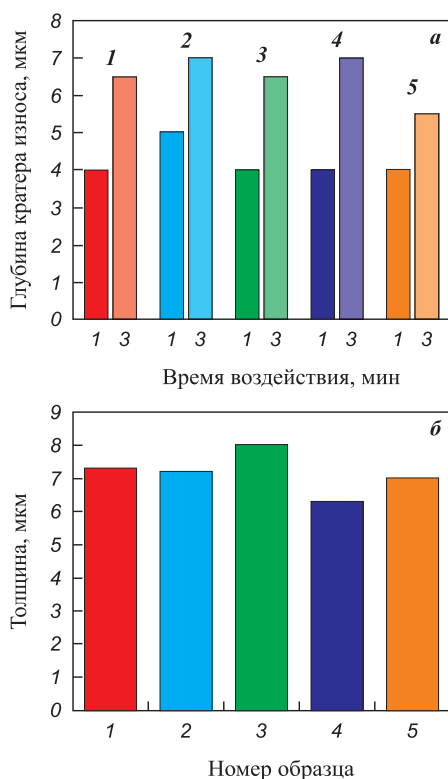


Рис. 4. Глубина кратеров износа (а) и толщина (б) при абразивном воздействии в течение 1 и 3 мин для покрытий 1–5

Fig. 4. Depth (a) and thickness (b) of wear craters under abrasive action over 1- and 3-min intervals for coatings 1–5

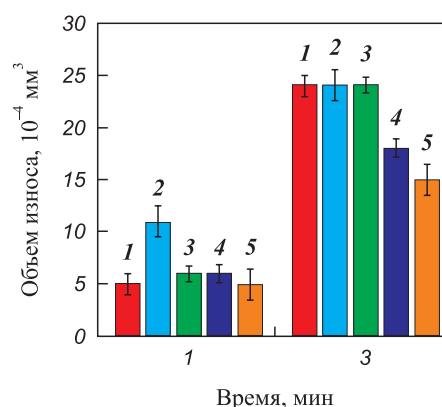


Рис. 5. Объем износа образца при абразивном воздействии в течение 1 и 3 мин для покрытий 1–5

Fig. 5. Extent of sample wear during abrasive exposure over 1- and 3-min intervals for coatings 1–5

Трибологические испытания в режиме трения–скольжения

На рис. 6 представлены результаты трибологических испытаний покрытий в режиме трения–скольжения в процессе нагрева от температуры 25 °С до 500 °С.

Покрытие 1 показало стабильный коэффициент трения $\mu \sim 0,3$ до $t = 225$ °С. Выше данной температуры значение μ возрастало до $>0,8$, что свидетельствует об износе покрытия. Для образца 2 коэффициент трения был не стабилен во всем температурном диапазоне. На участке 25–110 °С наблюдался скачок μ от 0,2 до 0,82, что может быть связано с наработкой продуктов износа в процессе трения. Дальнейшее снижение μ до 0,3 обусловлено удалением продуктов износа из зоны трибоконтакта. После стабильного участка 150–210 °С величина μ плавно возрастала и при $t = 400$ °С превысила значение 0,8.

Покрытие 3 с максимальным содержанием азота при $t = 25 \div 50$ °С показало резкий рост μ до ~ 1 . Эффект повышения коэффициента трения до значений, близких к 1, может быть связан с выходом на подложку и трением материала контртела (Al_2O_3) по Al_2O_3 -подложке, сопровождающимся адгезионным взаимодействием. Подобный процесс был детально описан в работе [25] на примере возникновения трибоконтакта «сталь–сталь». Образец 4 с минимальным содержанием углерода показал стабильное значение $\mu \sim 0,3$ до температуры 250 °С. В диапазоне $t = 250 \div 350$ °С наблюдался рост μ до 0,9–1,0. Наилучший результат продемонстрировало покрытие 5 с максимальной концентрацией углерода: коэффициент трения был стабилен на уровне 0,25 до температуры 350 °С. Согласно литературным данным покрытие Ta–Si–C–N характеризуется высоким коэффициентом трения 0,6 при $t = 300 \div 400$ °С [26]. Отметим, что величина $\mu = 0,25$

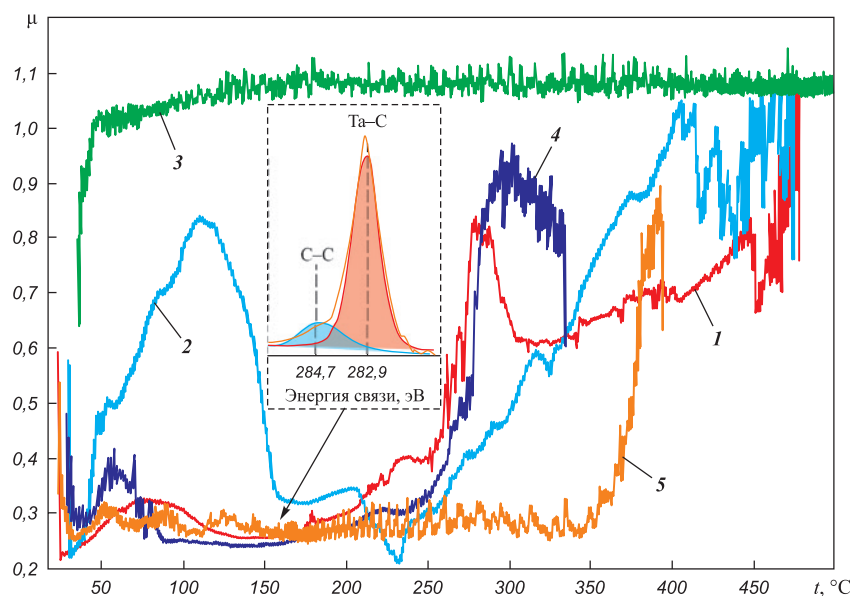


Рис. 6. Зависимость коэффициента трения от температуры
На вставке представлен спектр C1s для покрытия 5, полученный методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Fig. 6. Dependence of the coefficient of friction on temperature
The inset shows the C1s spectrum for coating 5 obtained by X-ray photoelectron spectroscopy

для образца 5 в 2 раза меньше значений, полученных ранее для покрытия Ta–Si–C–N.

Таким образом, минимальным коэффициентом трения $\mu = 0,25$ и максимальной рабочей температурой 350°C обладает покрытие, полученное при расходе C_2H_4 $10\text{ см}^3/\text{мин}$. С целью определения причины понижения коэффициента трения при увеличении концентрации углерода были проведены исследования покрытия 5 методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) (см. рис. 6). На спектре C1s наблюдались пики при энергии связи 282,9 и 284,4 эВ, свидетельствующие о наличии связей Ta–C и C–C соответственно [27; 28]. Пониженный коэффициент трения может быть связан с положительной ролью свободного углерода, который в ряде случаев может выделяться при насыщении кристаллической карбидной фазы и играть при трении роль твердой смазки [29]. Также нельзя исключать влияние карбидной фазы MeC , обладающей более низким коэффициентом трения по сравнению с нитридной фазой MeN [30].

Закключение

В настоящей работе получены покрытия системы Ta–Zr–Si–B–C–N методом магнетронного распыления с использованием мишени $\text{TaSi}_2\text{–Ta}_3\text{B}_4\text{–(Ta, Zr)B}_2$. В качестве рабочего газа использовались Ar, а также смеси $\text{Ar} + \text{N}_2$ и $\text{Ar} + \text{C}_2\text{H}_4$. Нереакционное покрытие Ta–Zr–Si–B характеризовалось столбчатой структурой с размером кристаллитов гексагональной фазы $h\text{-TaSi}_2$ около 11 нм. При введении в рабочую среду N_2 и C_2H_4

наблюдалось изменение столбчатой структуры на равноосную с размером зерна $h\text{-TaSi}_2$ порядка 3–6 нм. Толщина покрытий находилась в пределах 6,0–8,1 мкм.

Результаты абразивных испытаний показали, что при воздействии в течение 1–3 мин лучшей абразивной стойкостью обладает образец, полученный при максимальной концентрации этилена. Данный эффект связан с положительной ролью углерода, который играет роль твердой смазки при трении.

Эрозионные испытания показали, что базовый образец имеет минимальное изменение массы –0,2 мг. Введение азота не повлияло на эрозионную стойкость, и значения потери массы для образцов 2 и 3 составили –0,2 и –0,3 мг соответственно. Введение в рабочую среду C_2H_4 способствовало росту Δm до 1,1–1,5 мг. На поверхности углеродсодержащих образцов износа не наблюдалось, что говорит об их лучшей эрозионной стойкости.

Испытания на трение–скольжение показали, что покрытие 1 имеет стабильный коэффициент трения $\mu = 0,3$ до максимальной рабочей температуры 225°C . Введение азота привело к росту значений μ покрытий до 0,8–1,0 и снижению максимальной рабочей температуры до $50\text{–}110^\circ\text{C}$. Образец с минимальной концентрацией углерода характеризовался коэффициентом трения $\sim 0,3$ до 250°C , что близко к значениям для нереакционного покрытия. Наилучший результат продемонстрировал образец 5, содержащий максимальное количество углерода: его коэффициент трения сохранялся на уровне 0,25 до температуры 350°C .

Список литературы / References

1. Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М. Силициды. Т. 1. М.: Металлургия, 1979. 272 с.
2. Schultes G., Schmitt M., Goettel D., Freitag-Weber O. Strain sensitivity of TiB_2 , TiSi_2 , TaSi_2 and WSi_2 thin films as possible candidates for high temperature strain gauges. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2006;126(2):287–291. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2005.05.023>
3. Sciti D., Silvestroni L., Celotti G., Melandri C., Guicciardi S. Sintering and mechanical properties of ZrB_2 – TaSi_2 and HfB_2 – TaSi_2 ceramic composites. *Journal of the American Ceramic Society*. 2008;91(10):3285–3291. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02593.x>
4. Shon I.J., Ko I.Y., Chae S.M., Na K.I. Rapid consolidation of nanostructured TaSi_2 from mechanochemically synthesized powder by high frequency induction heated sintering. *Ceramics International*. 2011;37(2):679–682. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.09.054>
5. Niu Y., Huang L., Zhai C., Zeng Y., Zheng X., Ding C. Microstructure and thermal stability of TaSi_2 coating fabricated by vacuum plasma spray. *Surface and Coatings Technology*. 2015;279:1–8. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.08.025>
6. Blanquet E., Vahlas C., Madar R., Palleau J., Torres J., Bernard C. A thermodynamic and experimental approach to TaSi_2 chemical vapour deposition. *Thin Solid Films*. 1989;177(1):189–206. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(89\)90567-1](https://doi.org/10.1016/0040-6090(89)90567-1)
7. Mansour A.N. Effect of temperature on microstructure and electrical properties of TaSi_2 thin films grown on Si substrates. *Vacuum*. 2011;85(6):667–671. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2010.10.003>
8. Zhang M., Ren X., Chu H., Lv J., Li W., Wang W., Yang Q., Feng P. Oxidation inhibition behaviors of the HfB_2 – SiC – TaSi_2 coating for carbon structural materials at 1700 °C. *Corrosion Science*. 2020;177:108982. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108982>
9. Liu F., Li H., Gu S., Yao X., Fu Q. Ablation behavior and thermal protection performance of TaSi_2 coating for SiC coated carbon/carbon composites. *Ceramics International*. 2019;45(3):3256–3262. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.230>
10. Shi X., Zeng X., Li H., Fu Q., Zou J. TaSi_2 oxidation protective coating for SiC coated carbon/carbon composites. *Rare Metal Materials and Engineering*. 2011;40(3):403–406. [https://doi.org/10.1016/S1875-5372\(11\)60024-6](https://doi.org/10.1016/S1875-5372(11)60024-6)
11. Monclús M.A., Yang L., López-Cabañas I., Castillo-Rodríguez M., Zaman A., Wang J., Meletis E.I., González-Arrabal R., Llorca J., Molina-Aldareguía J.M. High temperature mechanical properties and microstructure of hard TaSiN coatings. *Materials Science and Engineering: A*. 2020;797:139976. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139976>
12. Mešić B., Schroeder H. Properties of TaSiN thin films deposited by reactive radio frequency magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. 2012;520(13):4497–4500. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.02.068>
13. Сытченко А.Д., Левашов Е.А., Кирюханцев-Корнеев Ф.В. Структура и свойства покрытий Ta–Si–N, полученных методом импульсного магнетронного распыления. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2021;15(2):60–67. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2021-2-60-67>
14. Sytychenko A.D., Levashov E.A., Kiryukhantsev-Korneev P.V. Structure and properties of Ta–Si–N coatings obtained by pulsed magnetron sputtering. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2021;62(5):611–617. <https://doi.org/10.3103/S1067821221050151>
15. Bondarev A.V., Vorotilo S.A., Shchetinin I.V., Levashov E.A., Shtansky D.V. Fabrication of Ta–Si–C targets and their utilization for deposition of low friction wear resistant nanocomposite Si–Ta–C–(N) coatings intended for wide temperature range tribological applications. *Surface and Coatings Technology*. 2019;359:342–353. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.12.030>
16. Ren Y., Qian Y., Xu J., Jiang Y., Zuo J., Li M. Oxidation and cracking/spallation resistance of ZrB_2 – SiC – TaSi_2 –Si coating on siliconized graphite at 1500 °C in air. *Ceramics International*. 2020;46(5):6254–6261. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.095>
17. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sytychenko A.D., Vorotilo S.A., Klechkovskaya V.V., Lopatin V.Y., Levashov E.A. Structure, oxidation resistance, mechanical, and tribological properties of N- and C-doped Ta–Zr–Si–B hard protective coatings obtained by reactive D.C. magnetron sputtering of TaZrSiB ceramic cathode. *Coatings*. 2020;10(10):946. <https://doi.org/10.3390/coatings10100946>
18. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sytychenko A.D., Sviridova T.A., Sidorenko D.A., Andreev N.V., Klechkovskaya V.V., Polčák J., Levashov E.A. Effects of doping with Zr and Hf on the structure and properties of Mo–Si–B coatings obtained by magnetron sputtering of composite targets. *Surface and Coatings Technology*. 2022;442:128141. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128141>
19. Кирюханцев-Корнеев Ф.В. Возможности метода оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда GDOES при исследовании покрытий. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2013;(2):60–70. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2013-2-60-70>
20. Kiryukhantsev-Korneev F.V. Possibilities of glow discharge optical emission spectroscopy in the investigation of coatings. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2014;55(5):494–504. <https://doi.org/10.3103/S1067821214050137>
21. Kiryukhantsev-Korneev P.V., Phiri J., Gladkov V.I., Ratnikov S.N., Yakovlev M.G., Levashov E.A. Erosion and abrasion resistance, mechanical properties, and structure of the TiN, Ti–Cr–Al–N and Cr–Al–Ti–N coatings deposited by CFUBMS. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2019;55(5):913–923. <https://doi.org/10.1134/S2070205119050125>
22. Mirzaei S., Alishahi M., Souček P., Ženíšek J., Holec D., Koutná N., Buršíková V., Stupavská M., Zábranský L., Burmeister F., Blug B., Czígány Zs., Balázs K., Mikšová R., Vašina P. The effect of chemical composition on the structure, chemistry and mechanical properties of magnetron sputtered W–B–C coatings: *Modeling and Experiments*. *Surface and Coatings Technology*. 2020;383:125274. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125274>
23. Musil J. Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness. *Surface and Coatings Technology*. 2021;397:125574. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.125574>

- Technology. 2012;207:50–65.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.05.073>
22. Hu J., Li H., Li J., Huang J., Kong J., Zhu H., Xiong D. Structure, mechanical and tribological properties of TaC_x composite films with different graphite powers. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;832:153769.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153769>
 23. Nah J.W., Hwang S.K., Lee C.M. Development of a complex heat resistant hard coating based on (Ta, Si)N by reactive sputtering. *Materials Chemistry and Physics*. 2000;62(2):115–121.
[https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(99\)00142-X](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(99)00142-X)
 24. Martínez-Martínez D., López-Cartes C., Justo A., Fernández A., Sánchez-López J.C. Self-lubricating Ti–C–N nanocomposite coatings prepared by double magnetron sputtering. *Solid State Sciences*. 2009;11(3):660–670.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2008.10.017>
 25. Kiryukhantsev-Korneev P.V., Pierson J.F., Bychkova M.Y., Manakova O.S., Levashov E.A., Shtansky D.V. Comparative study of sliding, scratching, and impact-loading behavior of hard CrB₂ and Cr–B–N films. *Tribology Letters*. 2016;63(3):44. <https://doi.org/10.1007/s11249-016-0729-0>
 26. Bondarev A.V., Antonyuk M.N., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Polcar T., Shtansky D.V. Insight into high temperature performance of magnetron sputtered Si–Ta–C–(N) coatings with an ion-implanted interlayer. *Applied Surface Science*. 2021;541:148526.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148526>
 27. XPS Database. <http://www.lasurface.com/database/elementxps.php>
 28. Vargas M., Castillo H.A., Restrepo-Parra E., De La Cruz W. Stoichiometry behavior of TaN, TaCN and TaC thin films produced by magnetron sputtering. *Applied Surface Science*. 2013;279:7–12.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.03.028>
 29. Sánchez-López J.C., Martínez-Martínez D., López-Cartes C., Fernández A. Tribological behaviour of titanium carbide/amorphous carbon nanocomposite coatings: From macro to the micro-scale. *Surface and Coatings Technology*. 2008;202(16):4011–4018.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.02.012>
 30. González-Hernández A., Morales-Cepeda A.B., Caicedo J.C., Amaya C., Olive-Méndez S.F. Structure, functional groups analysis and tribo-mechanical behavior of carbide and nitride coatings deposited on AISI 1060 substrates by RF-magnetron sputtering. *Journal of Materials Research and Technology*. 2022;18:5432–5443.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.04.075>

Сведения об авторах



Алина Дмитриевна Сытченко – мл. науч. сотрудник лаборатории «In situ диагностика структурных превращений» научно-учебного центра (НУЦ) СВС, МИСИС–ИСМАН, Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСИС»

ORCID: 0000-0002-8668-5877

E-mail: alina-sytchenko@yandex.ru

Роман Алексеевич Вахрушев – магистрант, лаборант-исследователь лаборатории «In situ диагностика структурных превращений», НУЦ СВС, МИСИС–ИСМАН

E-mail: romavahaa@gmail.com

Филипп Владимирович Кирюханцев-Корнеев – к.т.н, доцент кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий НИТУ МИСИС; зав. лабораторией «In situ диагностика структурных превращений», НУЦ СВС, МИСИС–ИСМАН

ORCID: 0000-0003-1635-4746

E-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru

Information about the Authors

Alina D. Sytchenko – Junior Research Scientist of the “In situ Diagnostics of Structural Transformations” Laboratory of Scientific-Educational Center of Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS), MISIS–ISMAN, National University of Science and Technology (NUST) “MISIS”

ORCID: 0000-0002-8668-5877

E-mail: alina-sytchenko@yandex.ru

Roman A. Vakhrushev – MSc, Laboratory Assistant Researcher of the “In situ Diagnostics of Structural Transformations” Laboratory of Scientific-Educational Center of SHS, MISIS–ISMAN

E-mail: romavahaa@gmail.com

Philipp V. Kiryukhantsev-Korneev – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Powder Metallurgy and Functional Coatings of NUST “MISIS”; Head of the “In situ Diagnostics of Structural Transformations” Laboratory of Scientific-Educational Center of SHS, MISIS–ISMAN

ORCID: 0000-0003-1635-4746

E-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru

Вклад авторов



А. Д. Сытченко – проведение расчетов, испытаний образцов, анализ результатов исследований, подготовка текста, формулировка выводов.

Р. А. Вахрушев – проведение испытаний образцов, подготовка текста статьи.

Ф. В. Кирюханцев-Корнеев – формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, научное руководство, корректировка текста, корректировка выводов.

Contribution of the Authors

A. D. Sytchenko – conducting the calculations, writing the text, testing the samples; analysis of the research results, writing the text, formulation of the conclusions.

R. A. Vakhrushev – testing the samples, writing the text.

Ph. V. Kiryukhantsev-Korneev – formation of the main concept, goal and objectives of the study; scientific guidance, correction of the text and conclusions.

Статья поступила 28.06.2022 г.
Доработана 01.11.2022 г.
Принята к публикации 08.11.2022 г.

Received 28.06.2022
Revised 01.11.2022
Accepted 08.11.2022



УДК 621.318.1

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-2-71-77>

Научная статья

Research article



Исследование влияния магнитных воздействий на прочностные характеристики модифицированных эпоксидных композиционных материалов

М. Д. Соснин, И. А. Шорсткий

Кубанский государственный технологический университет
350072, г. Краснодар, ул. Московская, 2

i-shorstky@mail.ru

Аннотация. Замена традиционных материалов композиционными представляет собой важный вектор развития авиационной и аэрокосмической отраслей промышленности. В работе рассмотрены вопросы применения магнитного поля вращающихся диполей с целью получения композиционных материалов на основе порошкового железа с высокими прочностными и структурными характеристиками. Исследованы физико-механические свойства модифицированных эпоксидных композиционных материалов. С помощью средств электронной микроскопии исследованы микроструктура, элементный состав и получена карта распределения компонентов в получаемых образцах. Экспериментальным путем выявлено, что при наложении магнитного поля вращающихся диполей прочность при сжатии композитов увеличивается на 16,6 % относительно образцов, полученных без применения этой технологии. Это вызвано тем, что данный метод позволяет удалять возникающую в процессе механосинтеза газовую пористость и раковины во внутренней структуре материала. Серия экспериментов с добавлением увеличенного массового соотношения Al-частиц показала, что магнитное поле вращающихся диполей способствует вытеснению излишков алюминия в виде поверхностного слоя. Таким образом, можно заключить, что применение магнитного поля вращающихся диполей является перспективным направлением в области создания композиционных материалов с улучшенными физико-механическими характеристиками. Получаемые эпоксидные композиты могут быть использованы в качестве конструкционных материалов в авиационной и космической отраслях, а также в качестве материалов адсорберов в радиотехнической аппаратуре и микроэлектронике.

Ключевые слова: эпоксидный композиционный материал, магнитное поле вращающихся диполей (МПВД), прочность на сжатие, наполнитель, порошковое железо, микроструктура

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Кубанского научного фонда в рамках конкурса научно-инновационных проектов, ориентированных на коммерциализацию № НИП-20.1/23.

Для цитирования: Соснин М.Д., Шорсткий И.А. Исследование влияния магнитных воздействий на прочностные характеристики модифицированных эпоксидных композиционных материалов. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2023;17(2):71–77. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-2-71-77>

The influence of magnetic fields on the strength of modified epoxy resin composites

M. D. Sosnin, I. A. Shorstkii

Kuban State Technological University
2 Moskovskaya Str., Krasnodar 350072, Russia

✉ i-shorstky@mail.ru

Abstract. The aerospace industry is currently undergoing a major trend of transitioning to composites. This study examines the utilization of the magnetic field of rotating dipoles to produce high-strength iron powder-containing composites. The physical and mechanical properties of the modified epoxy composites were investigated through the use of SEM to analyze their microstructure and elemental composition, and a component distribution map was developed for the samples. Results indicate that the application of the magnetic field of rotating dipoles enhances the compression strength by 16.6 % relative to samples that were not exposed to it. Additionally, the magnetic field eliminates gas porosity and cavities formed during stirring. Tests conducted on composites with a higher content of Al particle showed that the magnetic field of rotating dipoles contributes to the release of excess aluminum as a surface layer. The use of the magnetic field of rotating dipoles is a promising technology for producing enhanced composites with superior physical and mechanical properties, which could potentially be used as structural material in aerospace industry or as adsorbing materials in microelectronics.

Keywords: epoxy composite, magnetic field of rotating dipoles (MFRD), compressive strength, filler, iron powder, microstructure

Acknowledgements: This study is supported by the Kuban Research Foundation as part of the research and innovation project commercialization contest No. NIP-20.1/23.

For citation: Sosnin M.D., Shorstkii I.A. The influence of magnetic fields on the strength of modified epoxy resin composites. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(2):71–77. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-2-71-77>

Введение

Объемы производства, масштабы потребления и области применения композиционных материалов (КМ) на основе порошковых наполнителей показывают ежегодную положительную динамику. Об этом свидетельствуют данные мирового рынка полимерных материалов. Так, за 2020 год объем мирового рынка полимерных КМ составил приблизительно 13 млн т [1].

Наряду с этим актуальность разработки полимерных композиционных материалов подтверждает дорожная карта «Технет», формирующая контуры развития передовых производственных технологий в Российской Федерации [2]. Согласно данной дорожной карте развитие и применение КМ с управляемой микроструктурой входят в одно из ключевых направлений развития передовых производственных технологий.

Для изготовления композиционных структур на основе порошковых наполнителей в качестве основной матрицы наибольшее распространение получили термопластичные полимеры и эпоксидные смолы [3]. Применение термопластичных полимеров позволяет получать КМ с широким спектром механических характеристик, благодаря которым варьируются свойства и области применения полимерных композиций [4; 5]. В то же время их сочетание не всегда позволяет получать композиты со стабильным уровнем физико-механических свойств.

Одним из путей устранения этого недостатка представляется комплекс мер с добавлением различных армирующих наполнителей, направленных на улучшение адгезионной связи КМ [6; 7] и его прочностных характеристик [8]. Структура получаемых дисперсий позволяет достичь усиления поли-

меров после наполнения, преимущественно за счет формирования структурированных слоев [9], агрегативно-кластерной структуры наполнителя [10] и кристаллов [11].

К примеру, авторы [12] рассмотрели возможность усиления прочности и стойкости эпоксикомпозитов путем их наполнения карбидом кремния и нитридом титана, что привело к существенному повышению микротвердости (в 1,5–2,0 раза) и увеличению предела прочности при сжатии (на 9 %).

В последнее время комплекс мер совершенствования физико-механических характеристик композиционных материалов расширился спектром электрофизических методов. Так, при создании КМ разработаны методы воздействия сильного статического магнитного поля [13; 14], импульсных магнитных колебаний [15] и наложения магнитного поля вращающихся диполей (МПВД) [16]. Последний представляет собой эффективный способ, обеспечивающий возможность управления структурой укладки порошковых частиц в КМ, и при этом не требует значительных энергетических затрат.

Целью работы являлось исследование влияния магнитного поля вращающихся диполей на прочностные и структурные характеристики композиционных материалов на основе порошкового железа и алюминия.

Методика исследований

Материалы

В качестве основной рабочей композиции использовали микрочастицы железа марки ПЖВ1.160.26 (ГОСТ 9849-86) и алюминиевую пудру марки ПАП-2 (ГОСТ 5494-95). В качестве матричного материала выбрана смесь диановой смолы ЭД-20

(ГОСТ 10587-84) и полиэтиленполиамина (ПЭПА) в соотношении 5:1.

Технология получения композитов

Подготовку к формированию конечных модифицированных эпоксидных композиционных образцов осуществляли в соответствии с блок-схемой (рис. 1) согласно запатентованной технологии. В качестве порошкового наполнителя были рассмотрены отдельно частицы порошкового железа и смесь порошкового железа и Al-частиц в массовом соотношении 7:3. Композицию на базе смолы ЭД-20 смешивали в пластиковом цилиндре с внутренним диаметром 20 мм в массовой пропорции 1:1 с порошковым наполнителем, состоящим из микрочастиц железа марки ПЖВ1.160.26 (70 мас. %) и алюминиевой пудры ПАП-2 (30 мас. %). Далее в композицию вводили 1/5 (от массы смолы) отвердителя ПЭПА. Полученные композиции подвергали термической обработке ($t = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$) в течение 1–2 мин (для удаления газовой пористости) и разливали в формы. Далее образцы извлекали из формы для дальнейшего исследования.

В результате было получено 4 образца КМ, имеющих одинаковые геометрические параметры – диаметр 20 мм, длину 20 мм. Два из них с композициями из микрочастиц Fe–Al (FAM) и Fe (FM) были получены с применением технологии магнитного поля вращающихся диполей (рис. 2) с величиной магнитной индукции 0,5–0,7 Тл [17; 18], а два других (FA и F) – без нее.

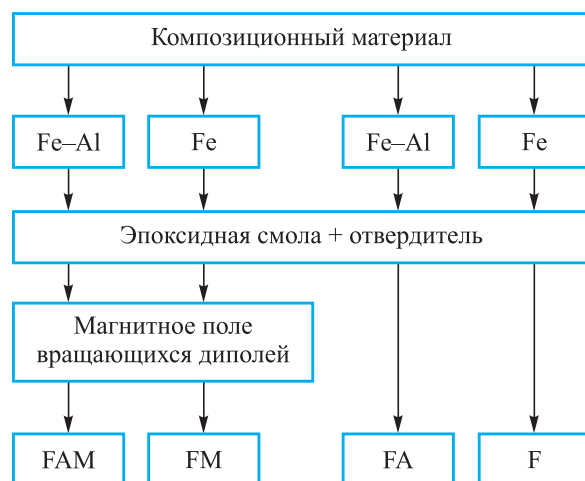


Рис. 1. Блок-схема получения модифицированных эпоксидных композиционных материалов
FAM – Fe–Al (МПВД); FM – Fe (МПВД);
FA – Fe–Al (без МПВД); F – Fe (без МПВД)

Fig. 1. Composite exposure to the magnetic field of rotating dipoles
FAM – Fe–Al (MFRD); FM – Fe (MFRD);
FA – Fe–Al (no MFRD); F – Fe (no MFRD)

Анализ прочностных характеристик

В качестве испытательного оборудования использовался гидравлический пресс с автоматизированным управлением ИП-100М-авто, предназначенный для нагружения образцов статической нагрузкой при испытаниях на сжатие и изгиб.

Скорость нагружения была установлена на уровне 1 мм/мин. По результатам эксперимента строилась кривая «нагрузка – деформация при сжатии». По полученным данным определялось разрушающее напряжение при сжатии и рассчитывалась относительная деформация образцов. Для определения величины деформации во время процесса сжатия осуществлялась видеофиксация с высокой частотой кадров, позволившая получить точные значения.

Разрушающее напряжение при сжатии (σ , МПа) вычисляли по формуле

$$\sigma = F/A,$$

где F – максимальное значение прочности на сжатие, Н; A – площадь сечения исследуемого образца, мм².

Относительную деформацию сжатия при разрушении определяли по уравнению

$$\varepsilon = \frac{\Delta h}{h_0} \cdot 100\%,$$

где Δh – величина деформации, мм; h_0 – исходная высота образца, мм.

В ходе испытаний визуально наблюдали за поведением образцов. По окончании экспериментов все образцы фотографировали для анализа характера разрушений.

Исследование микроструктуры, элементного состава и распределения компонентов в получен-

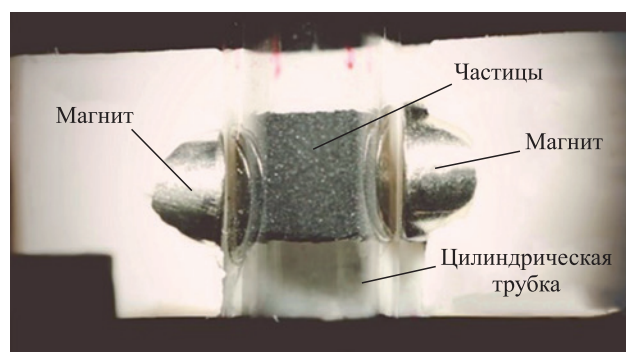


Рис. 2. Схема воздействия магнитного поля вращающихся диполей на материал

Fig. 2. Modified epoxy resin composite manufacturing process

ных образцах КМ осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа EVO HD 15 («Carl Zeiss», Великобритания/Германия) в режиме низкого вакуума (ЕР, 70 Па) при ускоряющем напряжении 20–25 кВ.

Результаты и их обсуждение

Исследование прочностных характеристик

На основании полученных в ходе испытаний данных построены графики зависимости деформации от нагрузки (рис. 3). При сжатии КМ с порошковым наполнителем основная нагрузка приходится на матрицу, так что после ее разрушения величина нагрузки резко снижается. По диаграммам сжатия цилиндрических образцов, представленных на рис. 3, видно, что объемное деформирование композиционных материалов вызывает их размягчение, причем большее для образцов без применения МПВД.

Полученное в результате исследования разрушающее напряжение при сжатии образцов представлено в таблице. Анализируя полученные результаты, стоит отметить, что наиболее прочным (57,5 МПа) оказался КМ на базе наполнителя из Fe–Al, подвергнутый МПВД.

Сравнительный анализ механических характеристик КМ, полученных с наложением МПВД и без него, показал, что образцы с МПВД выдерживают большую нагрузку, что обусловлено более плотному, структурированному распределению частиц в эпоксидной матрице [19].

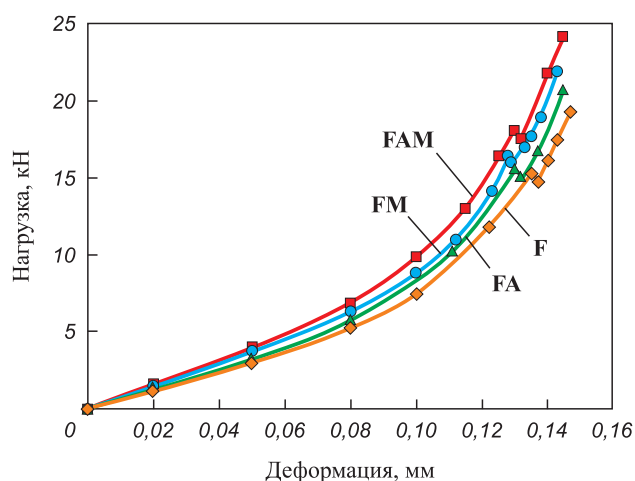


Рис. 3. Кривые деформирования композиционных материалов, полученных по разным технологиям
FAM – Fe–Al (МПВД); FM – Fe (МПВД);
FA – Fe–Al (без МПВД); F – Fe (без МПВД)

Fig. 3. Strain curves for the composites
FAM – Fe–Al (MFRD); FM – Fe (MFRD);
FA – Fe–Al (no MFRD); F – Fe (no MFRD)

Сравнивая твердость образца (44 МПа), имеющего в своем составе только эпоксидную смолу, можно видеть, что у КМ с наполнителем из частиц Fe–Al, полученного с помощью технологии МПВД, этот показатель выше на 30 % (57,5 МПа). При сравнении образцов с наполнителем Fe–Al показатель твердости увеличился на 16,6 % при наложении МПВД.

Рядом авторов был отмечен армирующий эффект от введения дисперсных систем в полимерные матрицы [20]. Так, кремниевая микроразмерная добавка способствовала улучшению прочностных характеристик на 10–15 % [21]. При этом добавление наночастиц кремния позволило увеличить прочность на сжатие эпоксидных композитов на 30 % [22].

Визуальный анализ исследуемых КМ показал, что при сжатии они подвергались хрупкому разрушению (рис. 4). В образцах, полученных с помощью технологии МПВД, образовались трещины по наклонным плоскостям, а у образцов без воздействия МПВД – по продольным. Возможной причиной различия в характере разрушений является упаковка частиц в полимерной матрице, о чем также свидетельствует различие в плотности рассматриваемых композиционных материалов (см. таблицу).

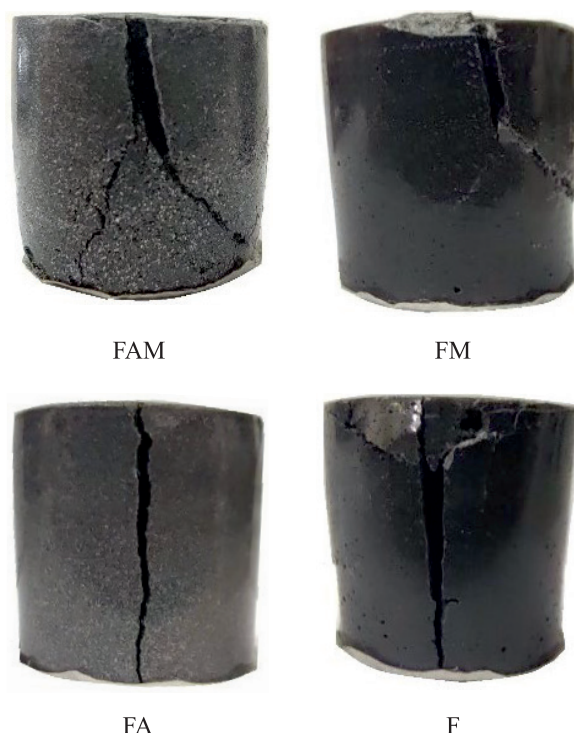


Рис. 4. Фотографии образцов после испытания на сжатие
FAM – Fe–Al (МПВД); FM – Fe (МПВД);
FA – Fe–Al (без МПВД); F – Fe (без МПВД)

Fig. 4. Samples after the compression test
FAM – Fe–Al (MFRD); FM – Fe (MFRD);
FA – Fe–Al (no MFRD); F – Fe (no MFRD)

Механические свойства при сжатии композиционных материалов различного типа

Compressive mechanical properties of the composites

Тип композита	ρ , г/см ³	$F_{\max}$, кН	σ , МПа	ε , %
FAM (Fe–Al + МПВД)	2,79	18,06	57,5	0,650
FM (Fe + МПВД)	2,86	16,39	52,2	0,635
FA (Fe–Al без МПВД)	2,72	15,48	49,3	0,650
F (Fe без МПВД)	2,64	15,26	48,6	0,675
Эпоксидная смола	1,20	13,80	44,0	0,800

Микроскопический анализ
и карты распределения компонентов
в образцах композиционных
материалов

На рис. 5 представлен срез поверхности КМ, полученных с применением МПВД и без него. Видно, что основным отличием является наличие

воздушных раковин в образце, изготовленном без воздействия МПВД.

Для анализа однородности распределения частиц в КМ были составлены карты распределения компонентов в структуре материала для образцов FA и FAM (рис. 6). Видно, что магнитное поле вращающихся диполей позволяет получить более равномерное их распределение, без образования агломератов частиц.

Закключение

В ходе работы проведено сравнительное экспериментальное исследование прочности при сжатии эпоксидных композиционных материалов цилиндрической формы на базе частиц Fe–Al и Fe. В результате установлено, что образец, полученный при помощи технологии МПВД и имеющий в своем составе частицы Al, оказался самым прочным. Его прочность на сжатие была на 14 % выше, чем у образца без применения МПВД. Это вызвано тем, что воздействие МПВД позволяет удалять возникающую в процессе механосинтеза газовую пористость и раковины во внутренней структуре

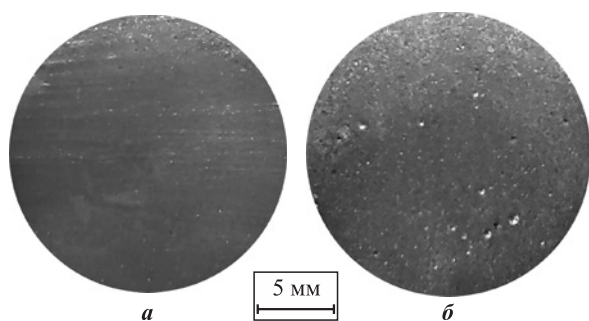


Рис. 5. Структура поверхности композиционных материалов FAM (а) и FA (б)

Fig. 5. Surface structure of the FAM (a) and FA (b) composites

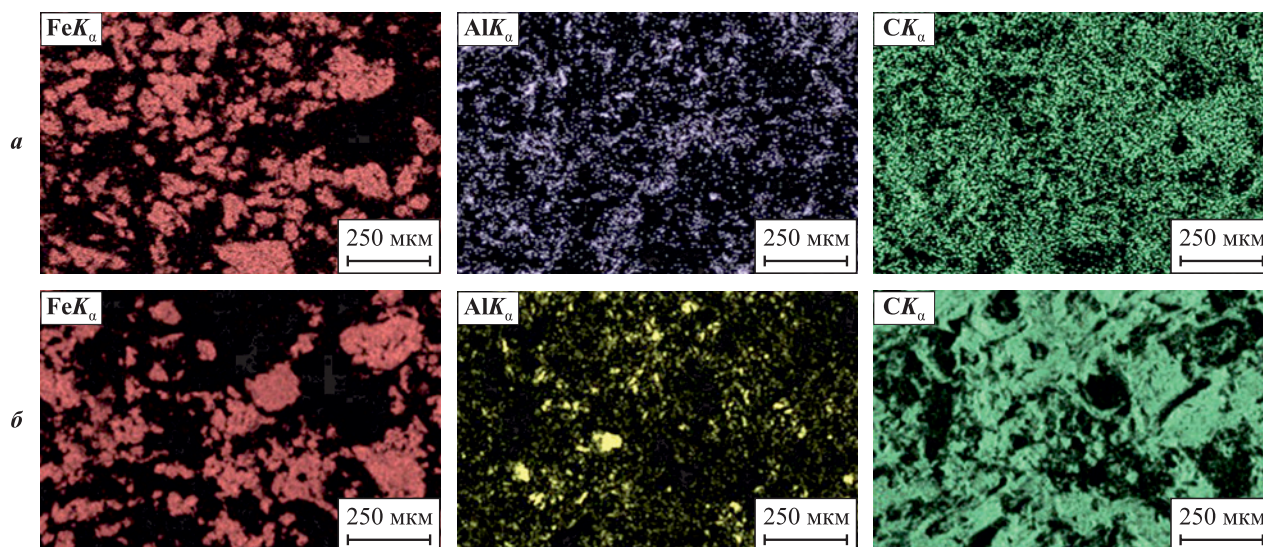


Рис. 6. Карты распределения Fe, Al и C в композиционных материалах FAM (а) и FA (б)

Fig. 6. Fe, Al, and C distribution maps for the FAM (a) and FA (b) samples composites

материала за счет использования процесса, характеризующегося магнитным вакуумированием.

Получаемые эпоксидные КМ могут быть использованы в качестве конструкционных материалов в авиационной и космической отраслях промышленности, а также в качестве материалов адсорберов в радиотехнической аппаратуре и микроэлектронике.

Список литературы / References

1. Дориомедов М.С. Российский и мировой рынок полимерных композитов (обзор). *Труды ВИАМ*. 2020;6-7(89):29–37.
<https://doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-67-29-37>
Doriomedov M.S. Russian and world market of polymer composites (review). *Trudy VIAM*. 2020;6-7(89):29–37. (In Russ.).
<https://doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-67-29-37>
2. Национальная технологическая инициатива (НТИ). URL: <http://fea.ru/compound/national-technology-initiative> (дата обращения: 01.04.2022 г.).
National technology initiative (NTI). URL: <http://fea.ru/compound/national-technology-initiative> (accessed: 01.04.2022 г.). (In Russ.).
3. Алентьев А.Ю., Яблокова М.Ю. Связующие для полимерных композиционных материалов. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. 69 с.
4. Тимофеев А.А., Тимошенко В.В. Влияние смесей термопластичных полимерных отходов на физико-механические характеристики полимер-минеральных композиций. В сб.: *Материалы V Республиканской научно-технической конференции молодых ученых «Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования»* (г. Гомель, 12–14 ноября 2018 г.). Гомель: Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого, НАН Беларуси, 2018. С. 30–31.
5. Кондратьев Д.Н., Журавский В.Г. Использование наноструктурных материалов для повышения надежности РЭА. *Наноиндустрия*. 2008;4:14–18.
Kondratyev D.N., Zhuravskiy V.G. The use of nanostructured materials to increase the reliability of REA. *Nanoin-dustriya*. 2008;4:14–18. (In Russ.).
6. Панин С.В., Корниенко Л.А., Алексенко В.О., Нгуен Дык Ань, Иванова Л.Р. Влияние углеродных нановолокон/нанотрубок на формирование физико-механических и триботехнических характеристик полимерных композитов на основе термопластичных матриц СВМ-ПЭ и ПЭЭК. *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 2017;60(9):45–51.
<https://doi.org/10.6060/tcct.2017609.7y>
Panin S.V., Kornienko L.A., Alexenko V.O., Nguyen Duc Anh, Ivanova L.R. Influence of nanofibers/nanotubes on physical-mechanical and tribotechnical properties of polymer composites based on thermoplastic UHMWPE and PEEK matrixes. *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 2017;60(9):45–51. (In Russ.).
<https://doi.org/10.6060/tcct.2017609.7y>
7. Ozolin A.V., Sokolov E.G., Golius D.A. Obtaining of tungsten nanopowders by high energy ball milling. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2020;862(2):022057.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/862/2/022057>
8. Нелюб В.А. Количественная оценка адгезионного взаимодействия углеродного волокна и эпоксидного связующего. *Известия вузов. Авиационная техника*. 2016;2(97):97–100.
Nelyub V.A. Quantitative assessment of the adhesive interaction of carbon fiber and epoxy binder. *Izvestiya vuzov. Aviacionnaya tekhnika*. 2016;2(97):97–100. (In Russ.).
9. Липатов Ю.С. Физико-химия наполненных полимеров. Киев: Наук. Думка, 1991. 256 с.
10. Старокадомский Д.Л. Некоторые особенности набухания фотополлимерных композитов с различным содержанием высокодисперсного кремнезёма. *Пластические массы*. 2008;2:33–36.
Starokadomsky D.L. Some features of swelling of photopolymer composites with different content of highly dispersed silica. *Plasticheskie massy*. 2008;2:33–36. (In Russ.).
11. Емелина О.Ю. Композиционные полимерные материалы, модифицированные дисперсными наполнителями, применяемые в строительстве и при ремонте техники. *Вестник Казанского технологического университета*. 2014;17(3):128–130.
Emelina O.Yu. Composite polymer materials modified with dispersed fillers used in construction and repair of machinery. *Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta*. 2014;17(3):128–130. (In Russ.).
12. Старокадомский Д.Л., Головань С.В., Сигарёва Н.В., Ткаченко А.А., Мошкова Н.М., Кохтыч Л.М., Гарашченко И.И. Возможности усиления прочности и стойкости эпоксид-композитов путём наполнения карбидом кремния и нитридом титана. *Science Rise*. 2019;4:55–59.
<https://doi.org/10.15587/2313-8416.2019.164289>
Starokadomsky D., Golovan S., Sigareva N., Tkachenko O., Moshkovska N., Kokhtych L., Garashchenko I. Possibilities of enhancement of the strength and durability of epoxy composites by silicon carbide and titanium nitride filling. *Science Rise*. 2019;4:55–59. (In Russ.).
<https://doi.org/10.15587/2313-8416.2019.164289>
13. Милутин В.А., Гervasieva I.V. Thermally activated transformations in alloys with different type of magnetic ordering under high magnetic field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2019;492:165654.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165654>
14. Zuo X., Zhang L., Wang E. Influence of external static magnetic fields on properties of metallic functional materials. *Crystals*. 2017;7(12):374.
<https://doi.org/10.3390/cryst7120374>
15. Zhao J., Yu J.H., Han K., Zhong H.G., Li R.X., Zhai Q.J. Effect of coil configuration design on Al solidified structure refinement. *Metals*. 2020;10(1):153.
<https://doi.org/10.3390/met10010153>
16. Шорсткий И.А., Яковлев Н. Метод формирования материала-поглотителя электромагнитного излучения на

основе магнитоуправляемых частиц Fe_3O_4 . *Перспективные материалы*. 2020;3:70–79.

Shorstkii I.A., Yakovlev N. Method of absorbing material formation based on magnetically controlled particles of Fe_3O_4 . *Inorganic Materials: Applied Research*. 2020;11(5):1236–1243.

<https://doi.org/10.1134/S2075113320050317>

17. Шорсткий И.А., Соснин М.Д. Способ плакирования порошкового магнитного материала: Патент 2760847 (РФ). 2021.

18. Shorstkii I. Dynamic arrays based on magnetically controlled particles: Synthesis and application. *Materials Research*. 2019;22(4):e20180317.

<http://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2018-0317>

19. Deng S., Ye L., Friedrich K. Fracture behaviours of epoxy nanocomposites with nano-silica at low and elevated temperatures. *Journal of Materials Science*. 2007;42(8):2766–2774. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-1420-x>

20. Горбачева С.Н., Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Антонов С.В. Свойства композиционных полимерных материалов на основе эпоксидной смолы, модифицированных нитридом бора. *Успехи в химии и химической технологии*. 2017;31(11(192)):35–36.

Gorbacheva S.N., Gorbunova I.Y., Kerber M.L., Antonov S.V. The properties of composite polymeric materials based on epoxy resins, modified with boron nitride. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*. 2017;31(11) (192):35–36. (In Russ.).

21. Chow T.S. Size-dependent adhesion of nanoparticles on rough substrates. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2003;15(2):L83.

<http://doi.org/10.1088/0953-8984/15/2/111>

22. Vaganova T.A. Synthesis and characterization of epoxy-anhydride polymers modified by polyfluoroaromatic oligoimides. *Journal of Polymer Research*. 2014;21(11):588. <http://doi.org/10.1007/s10965-014-0588-z>

Сведения об авторах



Максим Дмитриевич Соснин – аспирант кафедры технологического оборудования и систем жизнеобеспечения, Кубанский государственный технологический университет (КубГТУ)

ORCID: 0000-0001-6275-6274

E-mail: maksim-sosnin7@mail.ru

Иван Александрович Шорсткий – к.т.н., доцент кафедры технологического оборудования и систем жизнеобеспечения, КубГТУ

ORCID: 0000-0001-5804-7950

E-mail: i-shorstky@mail.ru

Information about the Authors

Maxim D. Sosnin – Graduate Student of the Department of Technological Equipment and Life-Support Systems, Kuban State Technological University (KubSTU)

ORCID: 0000-0001-6275-6274

E-mail: maksim-sosnin7@mail.ru

Ivan A. Shorstkii – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department of Technological Equipment and Life-Support Systems, KubSTU

ORCID: 0000-0001-5804-7950

E-mail: i-shorstky@mail.ru

Вклад авторов



М. Д. Соснин – формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, подготовка текста, проведение расчетов, испытаний образцов, формулировка выводов.

И. А. Шорсткий – обеспечение ресурсами, подготовка эксперимента, проведение экспериментов, формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, подготовка текста, формулировка выводов.

Contribution of the Authors

M. D. Sosnin – formation of the main concept, goal and objectives of the study; writing the text, conducting the calculations, testing the samples, formulation of the conclusions.

I. A. Shorstkii – provision of the resources, preparation and management of the experiments, conducting the experiments, formation of the main concept, goal and objectives of the study; writing the text, formulation of the conclusions.

Статья поступила 05.05.2022 г.

Доработана 27.10.2022 г.

Принята к публикации 31.10.2022 г.

Received 05.05.2022

Revised 27.10.2022

Accepted 31.10.2022

Памяти выдающегося ученого Валерия Ивановича Костикова



10 мая 2023 г. на 86-м году ушел из жизни выдающийся ученый и педагог, член-корреспондент РАН, академик РАЕН, д.т.н., профессор, замечательный и отзывчивый человек – Валерий Иванович Костиков.

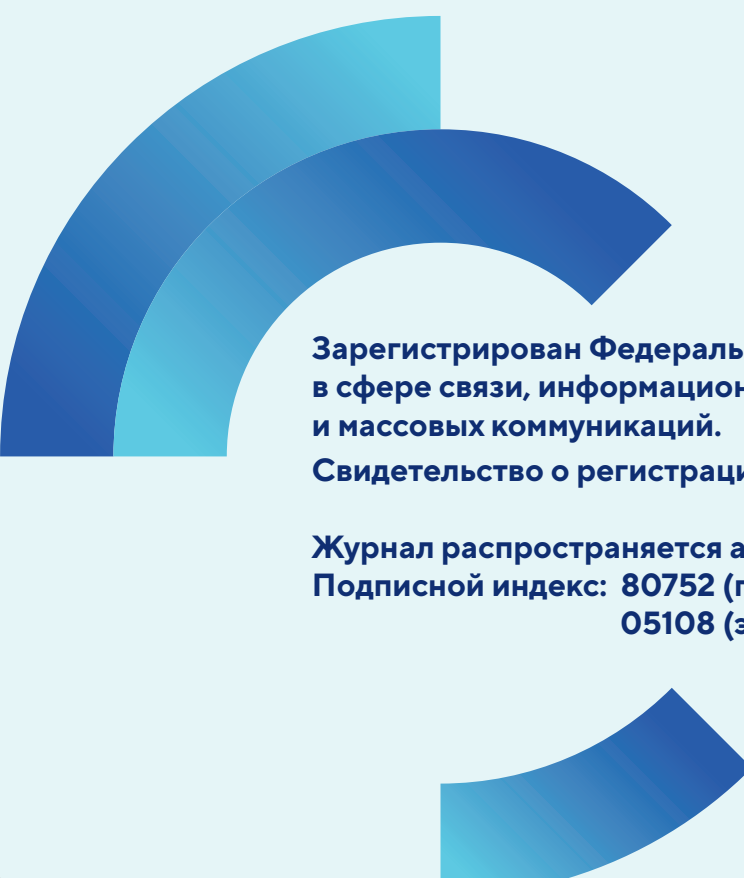
Валерий Иванович родился 11 июля 1937 г. После окончания с отличием в 1959 г. Московского института стали (с 1962 г. – МИСиС) по специальности «Порошковая металлургия» был распределен в Институт горючих ископаемых АН СССР (г. Москва), затем работал на Московском электродном заводе и в НИИГрафит (1959–1961 гг.). В 1961 г. он поступил в аспирантуру МИСиС и в 1964 г. защитил кандидатскую диссертацию, продолжая трудиться в институте: руководитель проблемной лаборатории высокотемпературных материалов, доцент, профессор, а в 1970 г. – докторскую. В период с 1976 по 2006 г. Валерий Иванович был директором НИИГрафит и непосредственно принимал участие в разработке материалов для объектов атомной и ракетно-космической техники. С 2006 г. В.И. Костиков работал профессором на кафедре порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) МИСиС.

За время своей многолетней и плодотворной деятельности он выполнил большой комплекс фундаментальных исследований в области физической химии расплавов тугоплавких металлов и соединений, установил закономерности их взаимодействия с поверхностью твердых тел при высоких температурах. Валерий Иванович заложил основные принципы теории смачивания, растекания, капиллярной пропитки и адсорбции в условиях интенсивного химического взаимодействия, внес существенный вклад в теорию и практику прессования и спекания порошков и наночастиц тугоплавких соединений и углерода. На основе этих исследований создано промышленное производство углеродных волокон, углепластиков, углерод-углеродных и углерод-карбидных композиционных материалов, силицированных и рекристаллизованных графитов, синтетических алмазов.

Валерий Иванович – автор более 720 научных работ, 36 монографий и учебных пособий, 220 авторских свидетельств и патентов, а также научного открытия «Явление ускоренного испарения углерода из металлокарбидных и карбидоуглеродных эвтектик». Наиболее известными являются его книги «Высокотемпературные материалы», «Искусственный графит», «Рекристаллизованный графит», «Плазменные покрытия», «Порошковая металлургия и напыленные покрытия», «Волокнистые композиционные материалы с металлической матрицей», «Композиционные материалы на основе алюминиевых сплавов, легированных углеродными волокнами», «Сверхвысокотемпературные композиционные материалы».

Заслуги В.И. Костикова отмечены государственными премиями СССР и Российской Федерации, почетным званием «Заслуженный деятель науки и техники РСФСР», многочисленными орденами и медалями. Им подготовлено более 50 кандидатов и 10 докторов наук. Он был активным членом редакционных коллегий журналов «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия», «Перспективные материалы», «Материаловедение», «Конверсия в машиностроении», «Огнеупоры».

Память о Валерии Ивановиче навсегда сохранится в наших сердцах и в его многочисленных трудах. Главный редактор и члены редколлегии нашего журнала выражают искренние соболезнования его родным и близким.



**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)**