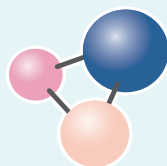


ISSN 1997-308X
eISSN 2412-8767

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ



ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ
И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

POWDER METALLURGY
AND FUNCTIONAL COATINGS

2023

Том 17 № 3
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 № 3
Vol. 17 No. 3

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. П. Кузнецов – д.т.н., проф., УрФУ, г. Екатеринбург
С. В. Кузьмин – д.т.н., чл.-корр. РАН, проф., ВолгГТУ, 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., ВолгГТУ, 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
И. Б. Пантелеев – д.т.н., проф., СПбГТИ (ТУ), г. Санкт-Петербург
М. И. Петрижик – д.т.н., проф., НИТУ МИСИС, г. Москва
Ю. С. Погочев – 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.ф.-м.н., акад. РАН, проф., ИМЕТ УрО РАН,
г. Екатеринбург
А. Н. Тимофеев – д.т.н., АО «Композит», г. Королев, Московская обл.
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
C. Pengwan – Dr. Sci., Prof., Beijing Institute of Technology,
Beijing, P.R. China
H. Dannerer – 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 20.09.2023. Формат 60×90 1/8
Бум. офсетная № 1. Печать цифровая. Усл. печ. л. 10,0
Заказ 18135. 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
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
R. Orrù – Prof., Dr. Sci. (Eng.), University of Cagliari, Cagliari, Italy
I. B. Panteleev – 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. (Phys.-Math.), 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
A. N. Timofeev – Dr. Sci. (Eng.), JSC "Komposite", Korolev, 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 20.09.2023. Format 60x90 1/8
Offset paper No. 1. Digital printing. Quires 10.0

Order 18135. 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

Процессы получения и свойства порошков

Невмывака А.А., Журавлев В.А., Итин В.И.
Естественное и термостимулированное старение наноразмерных порошков феррошпинели кобальта 6

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

Вадченко С.Г., Седегов А.С., Ковалев И.Д.
Тепловой взрыв в смесях (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) с углеродом ... 14

Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы

Няфкин А.Н., Косолапов Д.В., Курбаткина Е.И.
Влияние деформационно-термической обработки на формирование структуры дисперсно-армированного металлического композиционного материала на основе алюминиевого сплава 22

Кульметьева В.Б., Чувашов В.Э., Лебедева К.Н., Порозова С.Е., Каченюк М.Н.
Особенности высокотемпературного окисления керамического материала $ZrB_2-SiC-La_2O_3$, полученного искровым плазменным спеканием 30

Пористые материалы и биоматериалы

Тимофеев А.Н., Разина А.С., Тимофеев П.А., Бодян А.Г.
Расчет глубины проникновения реакции при химическом газофазном осаждении нитрида бора в пористых телах 38

Материалы и покрытия, получаемые методами аддитивных технологий

Окулов Р.А., Ахметшин С.М., Гельчинский Б.Р., Ремпель А.А.
Траектория движения частиц титанового порошка различной фракции в плазменном потоке 47

Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия

Сергевнин В.С., Блинков И.В., Белов Д.С., Демиров А.П., Черногор А.В., Лобова Т.А., Лаптев А.И.
Влияние твердосплавной инструментальной основы ВК10 и Т14К8 на свойства упрочняющего покрытия 55

Production Processes and Properties of Powders

Nevmyvaka A.A., Zhuravlev V.A., Itin V.I.
Natural and thermally stimulated aging of nanosized powders of cobalt ferrosphenel 6

Self-Propagating High-Temperature Synthesis

Vadchenko S.G., Sedegov A.S., Kovalev I.D.
Thermal explosions in (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) carbon mixtures 14

Refractory, Ceramic and Composite Materials

Nyafkin A.N., Kosolapov D.V., Kurbatkina E.I.
Influence of thermomechanical treatment on the formation of the structure in dispersed-reinforced aluminum alloy-based metal composite materials 22

Kulmetyeva V.B., Chuvashov V.E., Lebedeva K.N., Porozova S.E., Kachenyuk M.N.
High-temperature oxidation of $ZrB_2-SiC-La_2O_3$ ceramic material produced via spark plasma sintering 30

Porous Materials and Biomaterials

Timofeev A.N., Razina A.S., Timofeev P.A., Bodyan A.G.
Calculating the penetration depth of reaction in chemical gas-phase deposition of boron nitride within porous bodies 38

Materials and coatings fabricated using the additive manufacturing technologies

Okulov R.A., Akhmetshin S.M., Gelchinsky B.R., Rempel A.A.
Trajectories of titanium powder particles of different size in a plasma flow 47

Nanostructured Materials and Functional Coatings

Sergevnin V.S., Blinkov I.V., Belov D.S., Demirov A.P., Chernogor A.V., Lobova T.A., Laptev A.I.
Effect of HG40 and HS123 hard alloy tool substrates on the properties of hardening coating 55

Содержание



Contents

**Сытченко А.Д., Фатыхова М.Н., Кузнецов В.П.,
Купцов К.А., Петржик М.И., Кудряшов А.Е.,
Кириуханцев-Корнеев Ф.В.**

Покрытия на основе карбида тантала, полученные
методами магнетронного распыления и
электроискрового легирования, для повышения
износостойкости деталей запорной арматуры 67

Хроника

Памяти Сукияса Семеновича Орданьяна 79

**Sytchenko A.D., Fatykhova M.N., Kuznetsov V.P.,
Kuptsov K.A., Petrzhik M.I., Kudryashov A.E.,
Kiryukhantsev-Korneev Ph.V.**

TaC-based wear-resistant coatings obtained
by magnetron sputtering and electro-spark
deposition for wedge gate valve protection 67

Chronicle

In memory of the Sukyas Semyonovich Ordanyan 79



УДК 54.057; 537.226.86; 661

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-3-6-13>

Научная статья

Research article



Естественное и термостимулированное старение наноразмерных порошков феррошпинели кобальта

А. А. Невмывака¹✉, В. А. Журавлев², В. И. Итин¹

¹ Томский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук
634055, Россия, г. Томск, Академический пр-т, 10/4

² Научно-исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, Ленина пр-т, 36

✉ kaa151@mail.ru

Аннотация. Методом механохимического синтеза получены наноразмерные порошки кобальтовой феррошпинели со средним размером частиц в интервале 3–15 нм. Элементный состав нанопорошков, исследованный методом рентгеновского флуоресцентного анализа, нестехиометрический и соответствует формуле $\text{Co}_{0.7\pm0.05}\text{Fe}_{2.3\pm0.05}\text{O}_4$. При времени механохимического синтеза 25 мин и выше содержание шпинельной фазы достигает 90 об. %, в образцах также присутствуют фазы гематита, бета-модификации гидроксида железа и рентгеноаморфной фазы. В результате естественного старения при комнатной температуре фазовый состав нанопорошков существенно меняется: увеличивается содержание шпинельной фазы, а гематита и аморфной фазы уменьшается в несколько раз. Также заметно возрастают намагниченность насыщения и эффективное поле анизотропии нанопорошков кобальтовой феррошпинели. Таким образом, термостимулированное старение порошков существенно ускоряет процессы изменения фазового состава, структурных параметров и магнитных свойств и увеличивает степень превращения при образовании феррошпинели кобальта.

Ключевые слова: механохимический синтез, кобальтовая феррошпинель, нанопорошки, естественное старение, термическое старение, магнитная анизотропия

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Программы повышения конкурентоспособности ТГУ («Приоритет-2030») и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031800148-5).

Для цитирования: Невмывака А.А., Журавлев В.А., Итин В.И. Естественное и термостимулированное старение наноразмерных порошков феррошпинели кобальта. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2023;17(3): 6–13. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-3-6-13>

Natural and thermally stimulated aging of nanosized powders of cobalt ferrosipinel

A. A. Nevmyvaka¹✉, V. A. Zhuravlev², V. I. Itin¹

¹ Tomsk Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
10/4 Akademicheskii Prosp., Tomsk 634055, Russia

² National University Tomsk State University
36 Lenina Prosp., Tomsk 634050, Russia

✉ kaa151@mail.ru

Abstract. This article presents the production of nanosized powders of cobalt ferrosipinel through mechanochemical synthesis, resulting in an average particle size ranging from 3 to 15 nm. The elemental composition of the nanopowders, analyzed using X-ray fluorescent analysis, is found to be nonstoichiometric and can be represented by the formula: $\text{Co}_{0.7\pm0.05}\text{Fe}_{2.3\pm0.05}\text{O}_4$. When the duration of mechanochemical synthesis exceeds 25 min, the spinel phase constitutes approximately 90 vol. % in the samples. Additionally, the samples contain hematite phases, the beta modification of iron hydroxide, and an X-ray amorphous phase. Natural aging at room temperature

leads to significant changes in the phase composition of the nanopowders. Specifically, there is an increase in the content of spinel phase, while the content of hematite and the amorphous phase decrease significantly. Furthermore, the saturation magnetization and effective field of anisotropy of the cobalt ferrosipinel nanopowders exhibit noticeable increments. Consequently, thermal aging of the powders accelerates the changes in phase composition, structural parameters, and magnetic properties, as well as enhances the transformation extent during the formation of cobalt ferrosipinel.

Keywords: mechanochemical synthesis, cobalt ferrosipinel, nanopowders, natural aging, thermally stimulated aging, magnetic anisotropy

Acknowledgements: The research was supported by the TSU Competitiveness Improvement Program ("Priority-2030") and the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation under project № 121031800148-5.

For citation: Nevmyvaka A.A., Zhuravlev V.A., Itin V.I. Natural and thermally stimulated aging of nanosized powders of cobalt ferrosipinel. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(3):6–13. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-3-6-13>

Введение

В основе механохимического синтеза лежит механическая обработка твердых смесей. При механическом воздействии происходят процессы измельчения вещества, ускорение массопереноса, гомогенизации компонентов смеси, активируется химическое взаимодействие твердых реагентов. Механический размол в планетарных высокоэнергетических мельницах является эффективным способом получения порошков, в том числе магнитных, с размерами микроструктурных блоков до 10 нм и менее. При этом значительно ускоряется взаимодействие нанокристаллических частиц, что особенно важно при синтезе многокомпонентных систем, где в зоне контакта частиц разных веществ действуют не только механические, но и химические силы [1–9].

Тонкодисперсные магнитные порошки с размерами частиц до 10 нм привлекают внимание исследователей с давних пор [10]. Очень малые размеры таких порошков и связанные с ними необычные свойства позволяют осуществлять целевую доставку генетического материала и лекарственных форм в пораженные органы, усиливать контраст магнитно-резонансных изображений и т.д. [11].

Существенным недостатком наноразмерных магнитных порошков является агломерация, которая обычно растет с уменьшением размера порошковых частиц. Этот недостаток в значительной степени преодолевается ультразвуковой обработкой в жидкой фазе. Следует отметить, что высокий уровень внутренней энергии при длительных эксплуатации и хранении приводит к изменению физико-химических свойств и структурных параметров материалов или к так называемому старению.

Старение ферромагнетиков носит универсальный характер. В работе [12] универсальность изучена для различных неравновесных решетчатых моделей, в которых происходит фазовый переход 2-го рода. При этом использованы экспериментальные данные, полученные для системы, которая из высокотемпературного состояния подвергается закалке от критической температуры.

В качестве универсальных величин приняты показатель степени автокорреляционной функции и асимптотическое значение коэффициента диссипации. С помощью моделирования методом Монте-Карло проведен анализ величин, которые носят универсальный характер для различных решеточных моделей.

Эффекты старения проанализированы в работах [13; 14] для конкретного случая – поведения мультислойных магнитных структур. Установлено, что в мультислойных магнитных структурах, например пленках с наноразмерными слоями, эффекты старения развиваются не только при неравновесном критическом поведении при $T = T_c$, где T_c – критическая температура ферромагнитного упорядочения, но и в широком интервале температур с $T \leq T_c$. В таких магнитных структурах с ростом времени ожидания происходит замедление корреляционных и релаксационных свойств системы. При создании и использовании различных магнитных структур эти эффекты необходимо учитывать.

В последующей работе этих авторов [15] рассчитаны температурные зависимости равновесных значений магнетосопротивления мультислойной структуры Co/Cu(100)/Co с различной толщиной магнитных слоев кобальта. Теоретические результаты хорошо совпали с экспериментальными данными. Установлен близкий к магнитному закону рост коэффициента магнетосопротивления с понижением температуры и с увеличением толщины слоев кобальта.

Релаксационное поведение намагниченности в магнитной сверхструктуре Co/Cu исследовано в работе [16]. Анализ, выполненный авторами, показывает, что релаксационное поведение соответствует сценарию полного старения. Зависимость показателя релаксации от температуры указывает на четкие аномалии при равновесных фазовых переходах антиферромагнитной сверхструктуры и переходе ферромагнитной в парамагнитные слои.

Большой интерес вызывают работы по влиянию старения на ферромагнетизм в индуцированных водородом магнитных полупроводниках с высокой точкой Кюри [17]. Известно, что эти соединения резко увеличивают свою намагниченность при 300 К после их гидрирования. Этот эффект особенно сильно

проявляется в ZnO после его легирования кобальтом и железом. Установлено, что намагниченность, индуцированная гидрированием, в парамагнитных гранулах $\text{ZnCo}(5\%)\text{O}$ и $\text{ZnFe}(5\%)\text{O}$ в значительной степени исчезает при хранении и является результатом деградации вещества в процессе хранения.

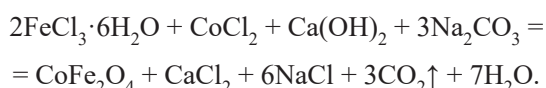
В большинстве случаев старение материалов обусловлено распадом пересыщенных твердых растворов [18]. В зависимости от того, как изменяется период кристаллической решетки, механизм распада разделяют на непрерывный и прерывистый. Если при старении проявляется только одна система рентгеновских рефлексов от решетки исходного твердого раствора, распад является однофазным. При прерывистом распаде период кристаллической решетки изменяется скачкообразно и фиксируются несколько систем рентгеновских рефлексов.

В массивных ферромагнитных материалах при однофазном механизме старения наблюдается одна точка Кюри, положение которой плавно изменяется в процессе старения, а при двухфазном – две точки Кюри, одна из которых со временем исчезает [18].

В настоящей работе исследовано влияние продолжительности естественного старения (т.е. при комнатной температуре), а также термостимулированного (т.е. в результате отжига при различных температурах) на химический и фазовый составы, параметры структуры и основные магнитные свойства наноразмерных порошков феррошпинели кобальта.

Методика эксперимента

Для получения наночастиц феррошпинели кобальта использовали следующую реакцию:



Были взяты исходные реагенты марок Ч, ХЧ и ЧДА. Вместе с ними в систему дополнительно добавляли инертный компонент – хлорид натрия при массовом соотношении $m_{\text{р.с.}} : m_{\text{NaCl}} = 1:2$. Это необходимо для того, чтобы снизить степень нагрева реакционной смеси (р.с) и, соответственно, агрегации частиц конечного продукта. Далее систему с исходными реагентами и инертным компонентом помещали в стальные закаленные барабаны планетарной мельницы с водяным охлаждением (ускорение 60g), при этом соотношение массы шаров к массе порошка составляло 20:1. Время механической обработки, или механохимической активации, изменяли в интервале 5–60 мин.

После окончания механоактивации полученный конечный продукт извлекали из барабанов планетарной мельницы, отмывали на центрифуге (ROTANTA 430R, «Hettich», Германия) дистиллированной водой

до полного удаления солей и высушивали при комнатной температуре.

Естественное старение проводили путем вылеживания готового продукта – наноразмерного порошка кобальтовой феррошпинели – в эксикаторе при комнатной температуре в течение 25 и 10 000 ч, а термостимулированное старение – в электропечи при заданной температуре в интервале 100–600 °С в течение 60 мин.

Химический и фазовый составы, морфологию, дисперсность, параметры структуры нанопорошков кобальтовой феррошпинели, а также их магнитные свойства исследовали в соответствии с методиками, изложенными в [19–21].

Результаты и их обсуждение

Электронно-микроскопическое изображение наноразмерных магнитных частиц кобальтовой феррошпинели и гистограмма распределения частиц по размерам приведены в работах [20; 22]. Установлено, что наночастицы диаметром 3–15 нм являются сферическими и объединены в слабосвязанные агрегаты.

Эти результаты уточнены и подтверждены в Институте молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта РАН (г. Москва) при изучении влияния магнитных наночастиц феррита кобальта на упорядоченную пространственную упаковку молекул ДНК [20]. Используя специально изготовленные суспензии, методом электронной микроскопии авторы оценивали средний размер наночастиц, который находился в пределах от 4,0 до 6,5 нм, что соответствует результатам, полученным ранее в Томском научном центре СО РАН. При этом наночастицы кобальтовой феррошпинели образуют агрегаты. Структурный анализ, проведенный методом малоуглового рентгеновского рассеяния, показал, что распределение наночастиц по размерам включает в себя частицы с радиусами как 1–4 нм, так и 5–15 нм. Это соответствует размерам слабосвязанных агрегатов и данным, полученным в работе [20].

Элементный состав синтезированных наноразмерных порошков феррошпинели кобальта соответствует формуле $\text{Co}_{0,7 \pm 0,05}\text{Fe}_{2,3 \pm 0,05}\text{O}_4$. Кроме основных элементов в порошке присутствуют примеси марганца до 0,15 мас. % и хрома до 0,3–0,4 мас. %, что вызвано намолом стальных шаров. Таким образом, рентгеновский флуоресцентный анализ показал, что химический состав феррошпинели кобальта заметно отклоняется от стехиометрического состава.

На рис. 1 приведена диаграмма зависимости фазового состава кобальтовой феррошпинели от времени механохимической обработки.

При малых временах обработки образцы существенно гетерофазны: наряду с фазой шпинели присутствуют фазы гематита и бета-модификации гидроксида железа, а также около 10 % рентгеноаморфной

фазы. При времени обработки 25 мин и более содержание шпинельной фазы достигает примерно 90 % объема и в дальнейшем практически не изменяется.

При исследовании естественного старения сопоставляли данные о структурных и магнитных характеристиках кобальтовой феррошпинели, измеренные непосредственно после синтеза (не более суток) и после выдержки при комнатной температуре после синтеза около 14 мес (>10 000 ч). В табл. 1 приведены сведения о фазовом составе и структурных характеристиках образцов кобальтового феррита при естественном старении.

Обнаружено, что после вылеживания нанопорошков свыше 10 000 ч их фазовый состав существенно изменяется. Следы гематитовой фазы и бета-модификации фазы гидроксида железа $\beta\text{-FeO}(\text{OH})$ в состаренном продукте отсутствуют. Содержание аморфной фазы уменьшается в несколько раз – с 3,0 до 1,0 об. %, а основного продукта (шпинельной фазы) увеличивается до 99 об. % (см. табл. 1). Параметр решетки исследуемых нанопорошков

несколько уменьшается, кроме того, заметно снижается величина упругих микронапряжений, которые после механохимического синтеза наноразмерных порошков очень велики. Средний размер частиц изменяется не более чем на 5–9 %.

Магнитные характеристики синтезированных нанопорошков представлены в табл. 2. Оценки величин удельной намагниченности насыщения (σ , Гс·см³/г) получены двумя способами. В третьей колонке таблицы величина намагниченности определена линейной экстраполяцией высокополевого участка зависимости $\sigma(H)$ на нулевое значение намагничивающего поля ($H \rightarrow 0$), тогда как в четвертой колонке она получена экстраполяцией зависимости $\sigma(H^{-1})$ на ее значение при $H \rightarrow \infty$.

Поля эффективной магнитной анизотропии (H_A) определены из исследования второй производной от кривой намагничивания $\sigma(H)$ по методике, описанной в [21]. Эффективные константы магнитной анизотропии (K_{eff}) исследованных материалов рассчитаны по формуле

$$H_A = \frac{2K_{\text{eff}}}{M_S},$$

где $M_S = \sigma \rho$ – намагниченность насыщения единицы объема, А/м; ρ – удельный вес синтезированных порошков, Н/м³.

Удельная намагниченность нанопорошков и напряженность поля эффективной магнитной анизотропии при комнатной температуре в течение 10 000 ч претерпевает заметные изменения. Прирост намагниченности состаренных образцов составляет около 14 % для кобальтовой феррошпинели (см. табл. 2). Эта величина превышает увеличение намагниченности за счет изменения фазового состава, вызванного переходом немагнитной аморфной фазы и антиферромагнитного гематита в фазу шпинели.

Можно предположить, что такой эффект связан либо с уменьшением толщины немагнитного («мертвого») поверхностного слоя наночастиц феррошпинели по мере увеличения их размеров, либо со значительным уменьшением дефектности кристалли-

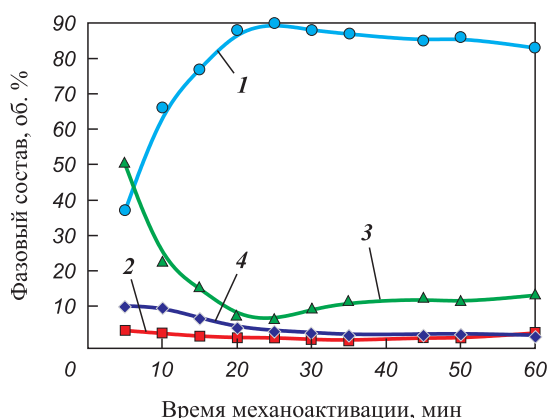


Рис. 1. Зависимость фазового состава от продолжительности механохимического синтеза для кобальтовой феррошпинели
1 – кобальтовая феррошпинель, 2 – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,
3 – $\beta\text{-FeO}(\text{OH})$, 4 – аморфная фаза

Fig. 1. The phase composition of cobalt ferros spinel as a function of the duration of mechanochemical synthesis
1 – cobalt ferros spinel, 2 – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,
3 – $\beta\text{-FeO}(\text{OH})$, 4 – amorphous phase

Таблица 1. Влияние продолжительности старения при комнатной температуре на фазовый состав и структурные параметры кобальтовой феррошпинели

Table 1. The influence of aging at ambient temperature on phase composition and structural properties of cobalt ferros spinel

Время старения, ч	Фазовый состав, об. %				Параметр решетки a , нм	Средний размер частиц*, нм		$\Delta d/d$, 10^{-3}
	Шпинель	Гематит	$\beta\text{-FeO}(\text{OH})$	Аморфная фаза		ПЭМ	РСА	
25	90,0	1,0	6,0	3,0	0,8376	8,5	9,2	8,8
>10 000	99,0	–	–	1,0	0,8370	–	9,6	7,2

* По данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеноструктурного анализа (РСА).

Таблица 2. Влияние продолжительности старения и температуры отжига после синтеза на основные магнитные характеристики кобальтовой феррошпинели

Table 2. The influence of aging and annealing temperature on basic magnetic properties of cobalt ferrosipinel

Темпера- тура отжига, °С	Время старения, ч	Удельная намагни- ченность σ , Гс·см ³ /Г		H_A , Э	$K_{eff} \cdot 10^5$, эрг·см ³
		$H \rightarrow 0$	$H \rightarrow \infty$		
20	25	22,3	36,1	1740	2,07
20	10 000	31,0	41,4	2300	1,75
100	25	55,4	—	1750	—
300	25	60,6	—	2500	—
600	25	58,8	—	4250	—

ческой структуры наночастиц при старении. Отметим, что при естественном старении величина эффективного поля анизотропии для феррошпинели кобальта заметно увеличивается, поскольку магнитная анизотропия формируется в основном за счет вклада ионов Co^{2+} , характеризующихся сильным спин-орбитальным взаимодействием (см. табл. 2).

Процессы диффузии, ответственные за изменения фазового состава, параметров структуры и магнитных свойств в наноразмерных порошках ферромагнетиков, могут быть существенно стимулированы термической обработкой этих материалов. В связи с этим порошки феррита кобальта, полученные при разной продолжительности механохимической обработки, подвергли гомогенизирующему отжигу при температурах 100, 300 и 600 °С.

На рис. 2 приведены зависимости содержания шпинельной фазы, среднего размера кристаллитов, величины внутренних упругих микронапряжений и удельной намагниченности насыщения для феррошпинели кобальта от времени синтеза и температуры отжига.

Отжиг при $t = 100$ °С практически не влияет на структурные характеристики кобальтовой феррошпинели, приводя лишь к некоторому увеличению содержания шпинельной фазы. Однако при более высоких температурах он приводит к значительному росту среднего размера частиц и весьма существенному (в 3–5 раз) уменьшению внутренних упругих микронапряжений. Как следствие, изменение структурных параметров ведет и к заметному изменению магнитных свойств нанопорошков ферромагнетиков.

В табл. 2 приведены основные магнитные характеристики (удельная намагниченность насыщения и эффективное поле магнитной кристаллографической анизотропии) наноразмерных порошков феррита кобальта в зависимости от времени механохимического синтеза для различных режимов термообработки.

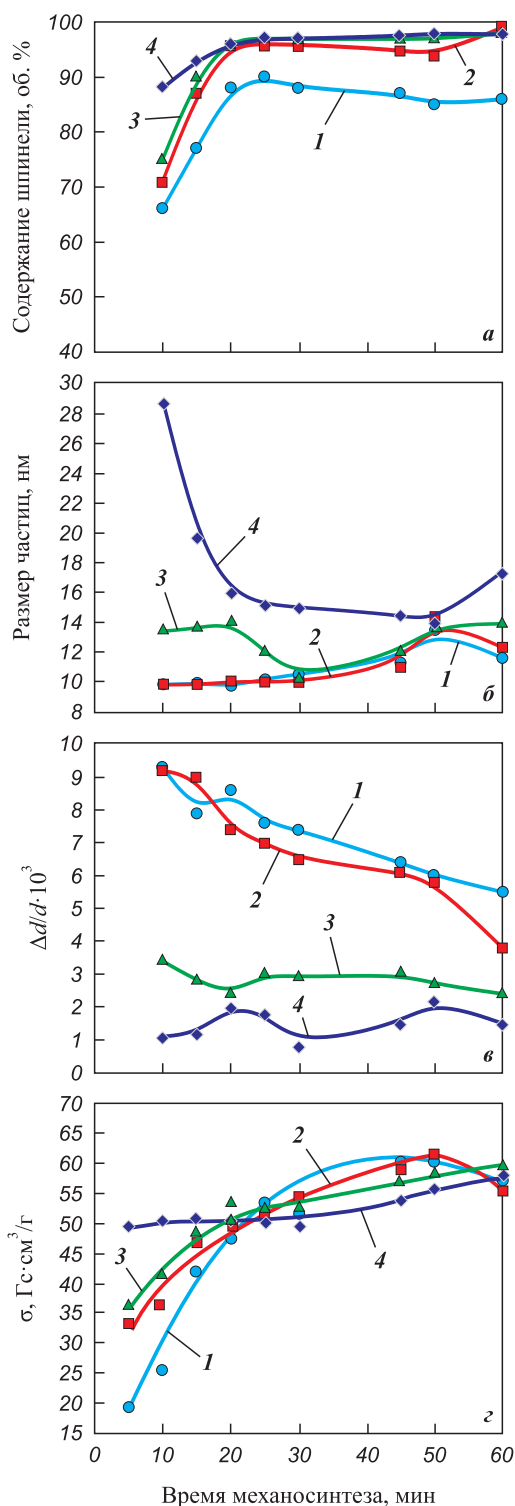


Рис. 2. Зависимости содержания шпинельной фазы (а), среднего размера частиц (б), внутренних упругих микронапряжений (в) и намагниченности насыщения (г) от продолжительности механохимического синтеза и температуры последующей термической обработки 1 – $t = 20$ °С, 2 – 100 °С, 3 – 300 °С, 4 – 600 °С

Fig. 2. The content of the spinel phase (a), average particle size (б), internal elastic microstresses (в) and saturation magnetization (г) as a function of mechanochemical synthesis time and subsequent heat treatment temperature 1 – $t = 20$ °С, 2 – 100 °С, 3 – 300 °С, 4 – 600 °С

Рост намагниченности насыщения, наиболее ярко выраженный для образцов, синтезированных менее 25 мин, обусловлен увеличением среднего размера частиц и, следовательно, уменьшением относительного объема «мертвого» поверхностного слоя и степени дефектности кристаллитов. Зависимости эффективного поля магнитной анизотропии более сложны из-за конкуренции объемной и поверхностной анизотропий и вклада магнитоупругих взаимодействий.

Отдельного обсуждения заслуживает изменение эффективного поля магнитной анизотропии наночастиц феррошпинели кобальта при старении. Как сообщается в работе [23], эффективная константа магнитной анизотропии наночастицы может быть представлена в виде суммы следующих составляющих:

$$K_{eff} = K_{MKA} + \lambda_s \sigma = \left(1 - \frac{V_s}{V_v}\right) K_v + \frac{V_s}{V_v} K_s + \lambda_s \sigma,$$

где первый и второй члены учитывают вклады объемной и поверхностной магнитокристаллических анизотропий (МКА), а последний – представляет вклад магнитоупругих взаимодействий. Здесь K_v и K_s – константы анизотропии внутреннего объема и поверхностного слоя соответственно; λ_s – коэффициент магнитострикции ферромагнетика; $\sigma = (\Delta d/d)E$ – величина внутренних упругих микронапряжений; E – модуль Юнга; V_s – объем возмущенного поверхностного слоя; V_v – внутренний невозмущенный объем.

С учетом незначительного изменения размеров ферромагнитных частиц при естественном старении изменение поля, а следовательно, и эффективной константы анизотропии, обусловлено в основном уменьшением величины внутренних упругих микронапряжений при старении, т.е. изменением вклада магнитоупругой составляющей в общую энергию анизотропии кристалла. Это обстоятельство позволяет оценить коэффициент магнитострикции для наноразмерных порошков ферромагнитных соединений, используя соотношение

$$\lambda_s = \delta H_A \frac{M_s}{2E} \delta \frac{\Delta d}{d},$$

Таблица 3. Влияние времени активации нанопорошков кобальтовой феррошпинели на ее химический состав

Table 3. The chemical composition of cobalt ferros spinel nanopowders as a function of the duration of mechanochemical activation

Время механо-активации, мин	Содержание, ат. %		Хим. формула
	Fe	Co	
10	43,34	23,04	$\text{Co}_{1,04}\text{Fe}_{1,96}\text{O}_4$
20	48,95	17,94	$\text{Co}_{0,80}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$
30	14,73	48,94	$\text{Co}_{0,69}\text{Fe}_{2,31}\text{O}_4$

где δH_A – изменение поля магнитной анизотропии в процессе старения.

Постоянная магнитострикции, полученная для наночастиц феррита кобальта, составляет $68 \cdot 10^{-6}$, что примерно в 2 раза ниже, чем для массивных кристаллов. Проведение подобных оценок для материалов после отжига некорректно из-за сложности разделения вкладов поверхностной анизотропии и магнитоупругих взаимодействий.

Таким образом, наноразмерные порошки оксидных ферритов, полученные методом механохимического синтеза, находятся в метастабильном состоянии и стремятся перейти в стабильное состояние в процессе старения при комнатной температуре. Эволюция фазового состава, структурных параметров и магнитных свойств свидетельствует о релаксационных процессах при старении.

Одним из таких процессов является кристаллизация аморфной фазы, однако ее вклад в изменение фазового состава и магнитных свойств невелик, так как содержание аморфной фазы по сравнению с количеством шпинельной фазы мало. Что касается гематита, то его отсутствие после старения скорее всего связано с растворением в шпинельной фазе.

Исследования элементного состава синтезированных образцов методом рентгеновского флуоресцентного анализа показали, что во всех случаях после механохимического синтеза концентрации компонентов в наночастицах не соответствуют их стехиометрическому соотношению (табл. 3). При этом сохраняется кубическая решетка, параметр которой ниже, чем таковой у материалов в массивном состоянии, а упругие напряжения очень велики.

Можно полагать, что в процессе длительного старения происходит растворение гематита в шпинельной фазе путем твердофазной диффузии в полях высоких напряжений, и в результате химический состав феррита приближается к стехиометрическому. Прямым свидетельством этого факта являются значительное повышение удельной намагниченности насыщения и изменение эффективного поля магнитной анизотропии. Основными процессами, определяющими изменение магнитных свойств наноразмерных порошков при термостимулированном старении, являются уменьшение роли поверхностного слоя и снижение степени дефектности магнетика.

Выводы

1. Показано, что наночастицы феррита кобальта, полученные методом механохимического синтеза с использованием кристаллогидрата хлорида железа (III) слабо агломерированы, имеют сферическую форму и размеры в интервале 3–15 нм. Элементный состав

синтезированных нанопорошков нестехиометрический и соответствует формуле $\text{Co}_{0,7\pm0,05}\text{Fe}_{2,3\pm0,05}\text{O}_4$.

2. Согласно данным РФА фазовый состав нанопорошков феррита кобальта существенно меняется в процессе старения (>10 000 ч после синтеза при комнатной температуре):

– содержание целевого продукта (фазы шпинели) увеличивается до 99,0 об. %;

– наличие примесных фаз гематита и гидроксида железа не фиксируется;

– в конечном продукте после старения присутствуют только следы аморфной фазы.

3. Процессы как естественного, так и термостимулированного старения приводят к увеличению среднего размера частиц и значительному снижению внутренних упругих микронапряжений (уменьшение дефектности структуры нанопорошков феррита кобальта).

4. Старение сопровождается значительным увеличением намагнитченности насыщения за счет увеличения количества ферромагнитной фазы и уменьшения доли поверхностного «мертвого» слоя и дефектности ферромагнетика.

Список литературы / References

1. Болдырев В.В. Исследования по механохимии твердых веществ. *Вестник Российского фонда фундаментальных исследований*. 2004;3(37):38–58.
Boldyrev V.V. Research on the mechanochemistry of solid. *Vestnik Rossiiskogo fonda fundamental'nykh issledovaniy*. 2004;3(37):38–59. (In Russ.).
2. Michalchuk A.L., Boldyreva E.V., Belenguer A.M., Emmerling F., Boldyrev V.V. Tribochemistry, mechanical alloying, mechanochemistry: What is in a name? *Frontiers in Chemistry*. 2021;9:685789.
<https://doi.org/10.3389/fchem.2021.685789>
3. Takacs L. The historical development of mechanochemistry. *Chemical Society Reviews*. 2013;42(18):7649–7659.
<https://doi.org/10.1039/C2CS35442J>
4. Ghada A.A. Al Bazed, Aiman Eid Al-Rawajfeh, Mona A. Abdel-Fatah, Mohammad R. Alrbaihat, Ehab AlShamaileh. Synthesis of nanomaterials by mechanochemistry. In: *Handbook of greener synthesis of nanomaterials and compounds. Vol. 1: Fundamental principles and methods*. Elsevier, 2021. P. 405–418.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821938-6.00011-6>
5. Delogu F., Gorrasi G., Sorrentino A. Fabrication of polymer nanocomposites via ball milling: Present status and future perspectives. *Progress in Materials Science*. 2017;86:75–126. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.01.003>
6. Avvakumov E., Senna M., Kosova N. Soft mechanochemical synthesis: a basis for new chemical technologies. Boston, Dordrecht, London: Kluwer Academic Publ., 2001. 208 p. <https://doi.org/10.1007/b114163>
7. Губин С.П., Кокшаров Ю.Л., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, структура и свойства. *Успехи химии*. 2005;74(6):539–574.
Gubin S.P., Koksharov Yu.L., Khomutov G.B., Yurkov G.Yu. Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties. *Russian Chemical Reviews*. 2005;74(6):489–520.
8. Said M. Al Azar, Ahmad A. Mousa. Mechanical and physical methods for the metal oxide powders production. In: *Metal oxide powder technologies*. Elsevier, 2020. P. 169–187.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817505-7.00008-7>
9. Tsuzuki T. Mechanochemical synthesis of nanoparticles. In: *Encyclopedia of Nanomaterials*. 1st Ed. Elsevier, 2023; P. 39–47.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822425-0.00058-0>
10. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит, 2001. 224 с.
11. Mikhaylov G., Mikac U., Magaeva A.A., Itin V.I., Naiden E.P., Psakhye I., Babes L., Reinheckel T., Peters Ch., Zeiser R., Bogyo M., Turk V., Psakhye S.G., Turk B., Vasiljeva O. Ferri-liposomes as an MRI-visible drug-delivery system for targeting tumours and their microenvironment. *Nature Nanotechnology*. 2011;6(9):594–602.
<https://doi.org/10.1038/nnano.2011.112>
12. Chatelain Ch. On universality in ageing ferromagnets. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*. 2004;6:P06006.
<https://dx.doi.org/10.1088/1742-5468/2004/06/P06006>
13. Прудников В.В., Прудников П.В., Пуртов А.Н., Мамонова М.В. Эффекты старения в неравновесном поведении многослойных магнитных сверхструктур. *Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2016;104(11–12):797–805.
Prudnikov V.V., Prudnikov P.V., Purtov A.N., Mamonova M.V. Aging effects in the nonequilibrium behavior of multilayer magnetic superstructures. *JETP Letters*. 2016;104(11):776–783.
<https://doi.org/10.1134/S0021364016230132>
14. Прудников В.В., Прудников П.В., Мамонова М.В. Особенности неравновесного критического поведения модельных статистических систем и методы их описания. *Успехи физических наук*. 2017;187(8):817–855.
<https://doi.org/10.3367/UFNr.2017.02.038067>
Prudnikov V.V., Prudnikov P.V., Mamonova M.V. Nonequilibrium critical behavior of model statistical systems and methods for the description of its features. *Physics-Uspekhi*. 2017;60(8):762–797.
<https://doi.org/10.3367/UFNe.2017.02.038067>
15. Прудников В.В., Прудников П.В., Мамонова М.В. Эффекты старения в неравновесном поведении магнитных сверхструктур и их проявление в магнитосопротивлении. *Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2018;154(4(10)):855–867.
<http://dx.doi.org/10.1134/S0044451018100140>
Prudnikov V.V., Prudnikov P.V., Mamonova M.V. Aging effects in the nonequilibrium behavior of magnetic superstructures and their manifestation in magnetoresistance. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 2018;127(4):731–741.
<https://doi.org/10.1134/S1063776118100060>
16. Mukherjee T., Pleimling M., Binek Ch. Probing equilibrium by nonequilibrium dynamics: Aging in Co/Cr superlattices. *Physical Review B*. 2010;82(13):134425.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.134425>

17. Singhal R.K., Samariya A., Kumar S., Xing Y.T., Saitovitch E. Influence of ageing on H-induced ferromagnetism in $Zn_{1-x}M_xO$ ($M = Co, Fe, Mn$). *Materials Letters*. 2010;64(16):1846–1849.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.05.016>
18. Энциклопедия неорганических материалов. Т. 2. Киев: Главная редакция Украинской советской энциклопедии, 1977. 816 с.
19. Найден Е.П., Итин В.И., Магаева А.А., Терехова О.Г., Костикова В.А., Загребин Л.В., Шестов С.С. Влияние условий механохимического синтеза и термической обработки на фазовый состав, структурные параметры и магнитные свойства наноразмерных порошков феррошпинели кобальта. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2011;(1):3–8.
Naiden E.P., Itin V.I., Magaeva A.A., Terekhova O.G., Kostikova V.A., Zagrebina L.V., Shestov S.S. Effect of conditions of the mechanochemical synthesis and heat treatment on the phase composition, structural parameters, and magnetic properties of nanodimensional powders of cobalt spinel ferrite. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2012;53(5): 399–403.
<https://doi.org/10.3103/S1067821212050100>
20. Yevdokimov Yu.M., Pershina A.G., Salyanov V.I., Magaeva A.A., Popenko V.I., Shtykova E.V., Dadinova L.A., Skuridin S.G. Superparamagnetic cobalt ferrite nanoparticles “blow up” the spatial ordering of double-stranded DNA molecules. *Biophysics*. 2015;60(3):341–347.
<https://doi.org/10.1134/S0006350915030057>
21. Креслин В.Ю., Найден Е.П. Автоматизированный комплекс для исследования свойств магнитомягких материалов. *Приборы и техника эксперимента*. 2002;(1):63–66.
Kreslin V.Yu., Naiden E.P. Automatic complex for a study of the characteristics of hard magnetic materials. *Instruments and Experimental Techniques*. 2002;45(1):55–57.
<https://doi.org/10.1023/A:1014548225622>
22. Терехова О.Г., Итин В.И., Магаева А.А., Найден Е.П., Иванов Ю.Ф., Максимов Ю.М., Болдырев В.В. Механохимический синтез наноразмерных порошков ферритов из солевых систем. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2008;(1):45–50.
Terekhova O.G., Itin V.I., Magaeva A.A., Naiden E.P. Mechanochemical synthesis of nanodimensional ferrite powders from salt systems. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2008;49(4):319–323.
<https://doi.org/10.3103/S1067821208040202>
23. Найден Е.П., Журавлев В.А., Итин В.И., Терехова О.Г., Тюкпиеков А.Н. Магнитные свойства наноразмерных порошков гексаферрита. *Журнал структурной химии*. 2004;45(7):S106–S111.
Naiden E.P., Zhuravlev V.A., Itin V.I., Terekhova O.G., Tyukpiekov A.N. Magnetic properties of nanosized hexaferrite powders. *Journal of Structural Chemistry*. 2004;45(1):S106–S110.
<https://doi.org/10.1007/s10947-006-0103-4>

Сведения об авторах



Information about the Authors

Анна Алексеевна Невмывака – к.х.н., старший научный сотрудник Томского научного центра Сибирского отделения РАН.

ORCID: 0000-0003-0716-8685

E-mail: kaa151@mail.ru

Виктор Алексеевич Журавлев – к.ф.-м.н., доцент кафедры радиоэлектроники Научно-исследовательского Томского государственного университета.

ORCID: 0000-0002-6097-9965

E-mail: ptica@mail.tsu.ru

Воля Исаевич Итин – к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник Томского научного центра Сибирского отделения РАН.

ORCID: 0009-0002-5248-0360

E-mail: galitina@mail.ru

Anna A. Nevmyvaka – Cand. Sci. (Chem.), Senior Research Scientist, Tomsk Scientific Center, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

ORCID: 0000-0003-0716-8685

E-mail: kaa151@mail.ru

Viktor A. Zhuravlev – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assistant Professor of the Department of Radioelectronics, Tomsk State University.

ORCID: 0000-0002-6097-9965

E-mail: ptica@mail.tsu.ru

Volya I. Itin – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Leading Researcher, Tomsk Scientific Center, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

ORCID: 0009-0002-5248-0360

E-mail: galitina@mail.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

А. А. Невмывака – проведение экспериментов по механохимическому синтезу нанопорошков, написание текста статьи.

В. А. Журавлев – проведение рентгенофазового анализа и исследование магнитных свойств нанопорошков, подготовка текста статьи.

В. И. Итин – определение цели работы, участие в обсуждении результатов, подготовка текста статьи.

A. A. Nevmyvaka – conducted experiments on the mechanochemical synthesis of nanopowders, wrote the manuscript.

V. A. Zhuravlev – conducted X-ray phase analysis and investigated the magnetic properties of nanopowders, wrote the manuscript.

V. I. Itin – determined the purpose of the work, participated in the discussion of the results, wrote the manuscript.

Статья поступила 21.10.2022 г.
Доработана 21.03.2023 г.
Принята к публикации 23.03.2023 г.

Received 21.10.2022
Revised 21.03.2023
Accepted 23.03.2023



Самораспространяющийся высокотемпературный синтез
Self-Propagating High-Temperature Synthesis



УДК 621.762

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-3-14-21>

Научная статья

Research article



Тепловой взрыв в смесях (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) с углеродом

С. Г. Вадченко¹, А. С. Седегов², И. Д. Ковалев¹

¹ Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН
Россия, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, 8

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
Россия, 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1

✉ vadchenko@ism.ac.ru

Аннотация. В работе исследованы закономерности воспламенения и теплового взрыва механически активированных смесей (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) + 5C. Их готовили в 2 этапа – вначале проводили механическую активацию смесей порошков металлов для получения композитных частиц Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, затем добавляли углерод и проводили дополнительную активацию. При активации в течение 120 мин при скорости вращения барабанов 347 об/мин формировались твердые растворы на основе входящих в состав металлов и оставались крупные частицы тантала. Из полученных смесей прессовали таблетки, которые нагревали в атмосфере аргона до воспламенения. Процесс воспламенения включает в себя несколько стадий. На первой стадии происходит инертный нагрев. При $t = 420 \div 450$ °C начинается прогрессивный разогрев образца до температур 750–770 °C, при которых происходит фазовый переход, сопровождающийся эндотермическим эффектом. После фазового перехода температура резко повышается, и происходит тепловой взрыв, в результате чего формируются сложные карбиды и остается непрореагировавший тантал. Активированная смесь и высокоэнтропийный твердый раствор (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)₅ нестабильны, и при нагреве выше 1300 °C из них выделяются карбиды. При этом изменяется состав твердого раствора (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)₅. С использованием последнего для разбавления активированной смеси на 25 % и 50 % для реакции (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) + 5C в интервале температур 1100–1580 °C была определена эффективная энергия активации $E_a = 34$ кДж/моль.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы, высокоэнтропийные карбиды, керамика, механическое активирование, тепловой взрыв

Для цитирования: Вадченко С.Г., Седегов А.С., Ковалев И.Д. Тепловой взрыв в смесях (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) с углеродом. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2023;17(3):14–21.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-3-14-21>

Thermal explosions in (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) carbon mixtures

S. G. Vadchenko¹, A. S. Sedegov², I. D. Kovalev¹

¹ Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences
8 Akademik Osipyan Str., Chernogolovka, Moscow region 142432, Russia

² National University of Science and Technology “MISIS”
4 bld. 1 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russia

✉ vadchenko@ism.ac.ru

Abstract. This research focuses on investigating the ignition and thermal explosion behavior of (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) + 5C mixtures that have been mechanically activated. First, we mechanically activated the metal powder mixtures to produce composite particles consisting of Ti, Zr, Hf, Nb, and Ta, followed by the addition of carbon, and re-activation. An activation time of 120 min at 347 rpm resulted in the formation of solid solutions from the metals in the mixture, while large tantalum particles were preserved. The resulting mixtures were then pressed into pellets, which were heated in argon until ignition occurred. The ignition process involves multiple phases, with

the first being inert heating, followed by progressive heating at $t = 420\div 450$ °C, and a subsequent endothermic phase transformation at 750–770 °C. The temperature then rises rapidly, resulting in a thermal explosion that forms complex carbides, leaving some unreacted tantalum behind. The (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) C_5 activated mixtures and high entropy solid solution are unstable and release titanium and zirconium carbides when heated above 1300 °C, causing changes to the composition of the (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) C_5 final product. When diluted by adding 25 and 50 % of the final product, the effective activation energy E_a for the (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) + 5C reaction in the 1100–1580 °C temperature range was found to be 34 kJ/mol.

Keywords: high-entropy alloys, high-entropy carbides, ceramics, mechanical activation, thermal explosion

For citation: Vadchenko S.G., Sedegov A.S., Kovalev I.D. Thermal explosions in (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) carbon mixtures. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(3):14–21. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-3-14-21>

Введение

С 2004 г. в мире начали интенсивно исследовать высокоэнтروпийные сплавы (ВЭС), особое место среди которых занимают высокоэнтропийные керамики на основе оксидов, боридов, карбидов, нитридов и гидридов [1]. Наибольшее число статей посвящается высокоэнтропийным карбидам (ВЭК), обладающим рядом уникальных свойств [1–3]. Так, ВЭК на основе Ti, Zr, Hf, Nb и Ta образует стабильное монофазное соединение [4–7] и имеет высокие механические показатели [8–11], низкую теплопроводность [12], а также показывает хорошую стойкость к окислению [13–15] и биосовместимость [16; 17].

К настоящему времени известно более 20 различных способов получения ВЭС [1]. Наиболее часто применяют механическую активацию (МА), искровое плазменное спекание (ИПС), восстановление из оксидов, горячее прессование и др. Благодаря высокой теплоте реакции переходных металлов IV–V групп с углеродом, бором, азотом и кремнием для изготовления ВЭС применяется метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [18; 19]. Как правило, в этом случае для получения монофазного ВЭК продукт, полученный в результате СВС, дополнительно обрабатывают методом ИПС. Несмотря на преимущество СВС, заключающееся в сокращении времени изготовления продукта, механизм теплового взрыва и горения многокомпонентных смесей, образующих ВЭК, практически не изучен.

Цель данной работы – исследование кинетики и механизма процессов образования продуктов при тепловом взрыве в смесях (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) + 5C.

Материалы и методика эксперимента

В качестве исходных материалов использовались промышленно выпускаемые в РФ порошки:

- гафний (Hf) марки ГФМ-1 (ТУ 48-4-176-85, чистота 99,1 %, средний размер частиц $d = 180$ мкм);
- тантал (Ta) ТаП-1 (ТУ 1870-258-00196109-01, чистота 99,9 %, $d = 40\div 63$ мкм);
- титан (Ti) ПТМ-1 (ТУ 14-22-57-92, чистота 99,2 %, $d = 5\div 15$ мкм);

- ниобий (Nb) НБП-1а (ГОСТ 26252-84, чистота 99,7 %, $d < 63$ мкм);
- цирконий (Zr) ЦЦРК-1 (ТУ 48-4-234-84, чистота 99,6 %, $d = 40\div 63$ мкм);
- порошок графита (ГОСТ 23463-79, чистота 99,9999 %, ОСЧ 8–4, $d < 140$ мкм).

Все процессы активации и воспламенения проводили в атмосфере аргона чистотой 99,998 %. Смесью порошков готовили в 2 этапа. На первом – смесь металлов в эквимольном соотношении Ta + Ti + Nb + Zr + Hf активировали в планетарной мельнице Активатор 2S (ЗАО «Активатор», г. Новосибирск, Россия). Обработку смеси проводили в предварительно вакуумированных стальных барабанах, а затем заполненных аргоном до 6 атм. Соотношение масс смеси и шаров равнялось 1:18. Масса размалывающих шаров диаметром 5–7 мм составляла 360 г, а навески порошков – 20 г. Скорость вращения барабанов – 347 об/мин, время обработки – 120 мин. Для предотвращения налипания порошка на стенки барабанов и сами шары в смесь добавляли 1 мас. % стеариновой кислоты. В результате обработки получали частицы металлического композита.

Для предотвращения окисления и самовоспламенения выгрузку композитного порошка проводили в перчаточном боксе в атмосфере аргона, там же в него добавлялся порошок графита в расчете на образование соединения (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) C_5 . Полученную смесь активировали в тех же условиях в течение 60 мин. После активации порошок пассивировали. Для этого барабан на 1–2 с открывали на воздухе, закрывали и выдерживали 10–12 ч. Часть порошка из композитных частиц и графита смешивали в фарфоровой ступке в течение 30 мин до получения однородной массы с высокоэнтропийным сплавом (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) C_5 , полученным методом СВС. Концентрация конечного продукта в этих смесях составляла 25 и 50 %. Из полученных смесей прессовали образцы диаметром $D = 3$ мм, высотой до 1,0–1,5 мм.

Схема проведения экспериментов по определению температуры воспламенения показана на рис. 1 [20]. Цилиндрические образцы укладывали на плоскую термопару толщиной 30 мкм в тигель из

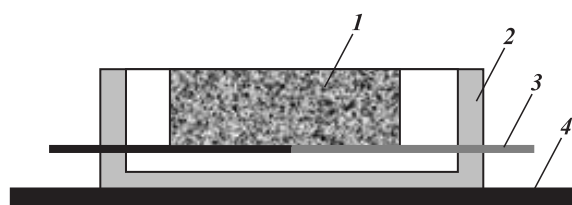


Рис. 1. Схема измерения температуры воспламенения образцов

1 – образец, 2 – тигель, 3 – термопара, 4 – графитовый ленточный нагреватель

Fig. 1. Sample ignition temperature measurements

1 – sample, 2 – crucible, 3 – thermocouple, 4 – graphite strip heater

нитрида бора или графита. Тигель размещался на графитовой ленте, нагреваемой электрическим током до температуры воспламенения или плавления образца. Точность измерения температуры контролировали по реперным точкам плавления Zn, Al и Cu; ошибка при $t \leq 1100^\circ\text{C}$ не превышала $\pm 10^\circ\text{C}$. Показания термопары регистрировали с частотой 1 кГц.

Рентгенофазовый анализ (РФА) исходных образцов и продуктов после воспламенения осуществляли на дифрактометре ДРОН 3М на CuK_α -излучении (НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург, Россия). Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) проводили на микроскопе LEO 1450 VP («Carl Zeiss», Германия).

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 показана микроструктура шлифов исходных композитных частиц Ti, Zr, Hf, Nb и Ta. Относительно небольшая интенсивность МА смеси

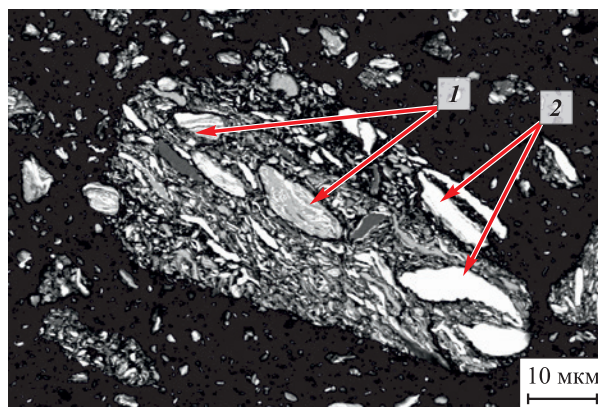


Рис. 2. Микроструктура частицы смеси (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) после активации и пассивации

1 – слоистые включения, 2 – частицы тантала

Fig. 2. Microstructure of a (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) mixture particle after activation and passivation

1 – layered inclusions, 2 – tantalum particles

металлов не позволила получить однородные композитные частицы, поэтому они состояли как из слоистых включений (1), так и отдельных крупных частиц тантала (2).

Из-за небольшой локальности зонда достоверно охарактеризовать более мелкие частицы и слои не удалось, по данным СЭМ они включают все исходные элементы. Согласно результатам РФА (рис. 3) пики металлов на рентгенограмме сдвинуты влево, что говорит об образовании твердых растворов. Пики тантала и ниобия практически совпадают. Небольшой пик, расположенный около 40° , близок к 100 %-ному пику титана, который образует твердые растворы с танталом, ниобием, гафнием и цирконием.

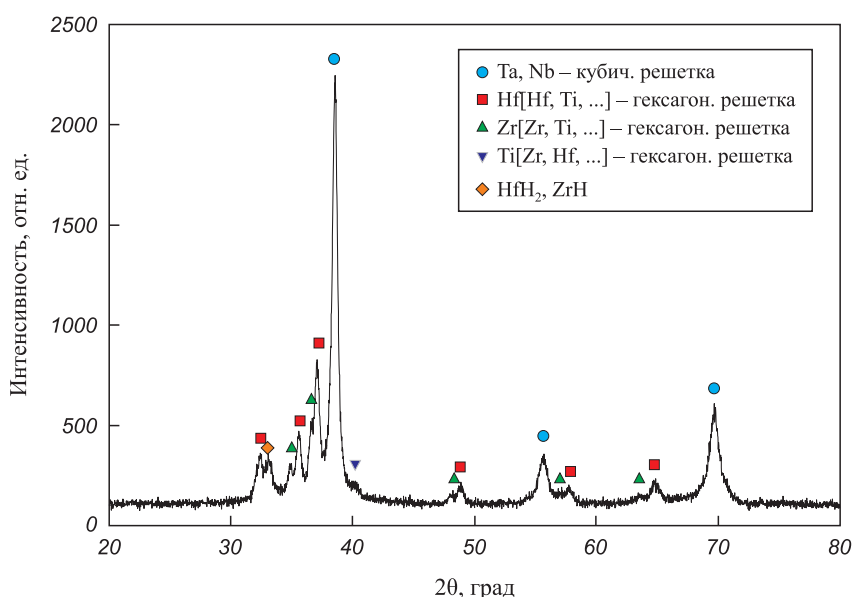


Рис. 3. Рентгенограмма смеси (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) + 5C после процессов активации и пассивации

Fig. 3. XRD image of the (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) + 5C mixture after activation and passivation

Образование твердых растворов подтверждается появлением плато (рис. 4) на термограммах, полученных при различных скоростях нагрева (V) образцов на начальном участке ($t < 450$ °C). Для сравнения показана термограмма нагрева образца из титана.

Температура воспламенения (t_{ig}) составляет 1030 °C при высоких скоростях нагрева, понижается с их уменьшением и устанавливается на уровне 760 °C. Из характера термограмм видно, что этой температуре соответствует фазовый переход, сопровождающийся значительным эндотермическим эффектом. В результате на термограммах появляется изотермический участок. Температуры α - β -перехода металлов IV группы, входящих в состав смеси, составляют $t_{\alpha-\beta} = 882, 865$ и 1743 °C для титана, циркония и гафния соответственно, и они значительно выше, чем наблюдаемые на термограммах. Следует отметить, что образование твердых растворов при механической активации может приводить к понижению температуры α - β -перехода в титане. Так, согласно [21; 22], в эквиатомных твердых растворах титана с цирконием величина $t_{\alpha-\beta}$ может уменьшиться до 560–600 °C. Полиморфные превращения в метастабильных твердых растворах Ti–Nb могут протекать при $t = 425\div 600$ °C [23].

Как правило, при полиморфном переходе увеличиваются коэффициенты диффузии. В данном случае это приводит к ускорению взаимодействия твердых растворов с углеродом, и величина $t_{\alpha-\beta}$ становится критической температурой теплового взрыва (t_c). Скорости нагрева образца на начальной стадии (V_1) и после воспламенения (V_2) следующие:

t_c , °C	760	760	770	790	830	1000
V_1 , °C/c	45	47	53	68	95	240
V_2 , °C/c	4250	5400	9400	11 300	8700	6500

Видно, что скорость нагрева образца V_2 при температуре выше критической на 2 порядка больше средней скорости нагрева V_1 на начальном этапе до 450 °C, что свидетельствует о тепловом взрыве.

На рис. 5 показана рентгенограмма продуктов теплового взрыва активированной смеси (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) + 5C. Ее воспламенение обусловлено образованием карбидов или твердых растворов углерода в металлах, но оно не приводит к формированию конечного продукта. Из-за малого времени пребывания образца при высокой температуре и быстрого охлаждения часть металлов не успевают прореагировать. Сравнивая рентгенограммы на рис. 3 и 5, можно видеть, что при тепловом взрыве вследствие образования карбидов на основе гафния и ниобия изменяется соотношение между интенсивностями пиков.

Для исследования кинетики реакции взаимодействия в этой системе исходную смесь разбавляли конечным продуктом (Ta, Ti, Nb, Zr, Hf)C₅, полученным методом СВС. На рис. 6 показаны термограммы нагрева образцов при концентрации конечного продукта в смеси 25 и 50 %.

На рис. 7 показаны рентгенограммы продуктов, полученных при разбавлении активированной смеси (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) + 5C конечным продуктом на 25 и 50 %, а также его рентгенограмма.

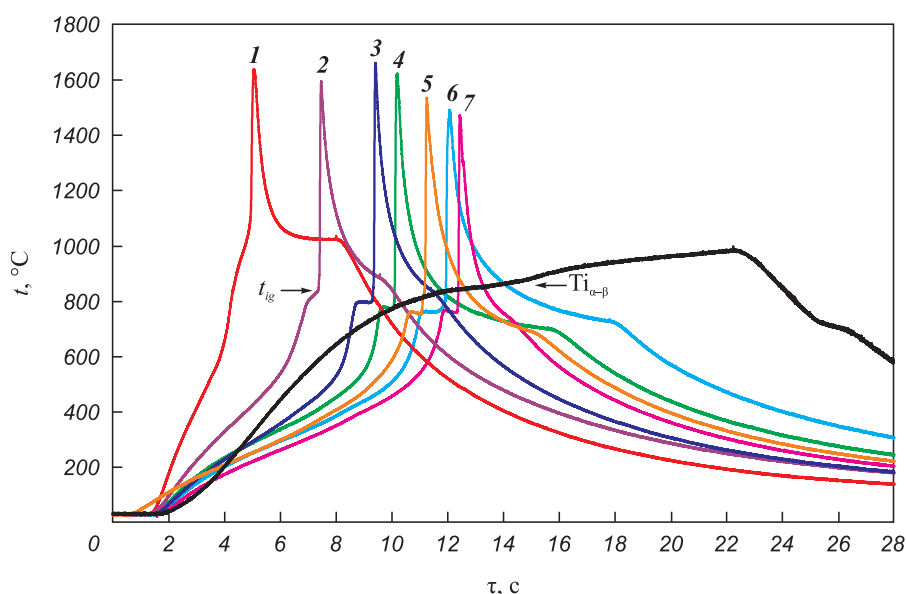


Рис. 4. Термограммы при различных скоростях нагрева образцов из смеси (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) + 5C и образца из титана V , °C/c: 240 (1), 95 (2), 72 (3), 68 (4), 53 (5), 47 (6) и 45 (7)

Fig. 4. Thermal curves for various heating rates of the (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) + 5C mixture and titanium samples V , °C/s: 240 (1), 95 (2), 72 (3), 68 (4), 53 (5), 47 (6) and 45 (7)

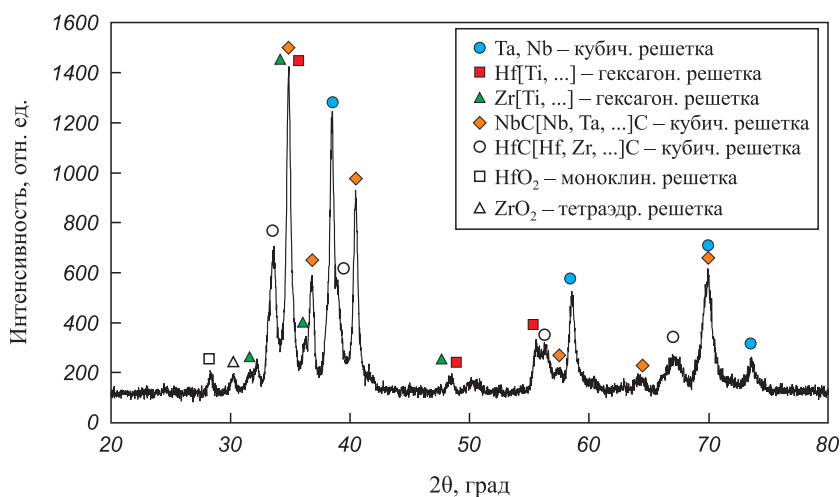


Рис. 5. Рентгенограмма продуктов теплового взрыва активированной смеси (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) + 5C

Fig. 5. XRD image of the thermal explosion products of the activated (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) + 5C mixture

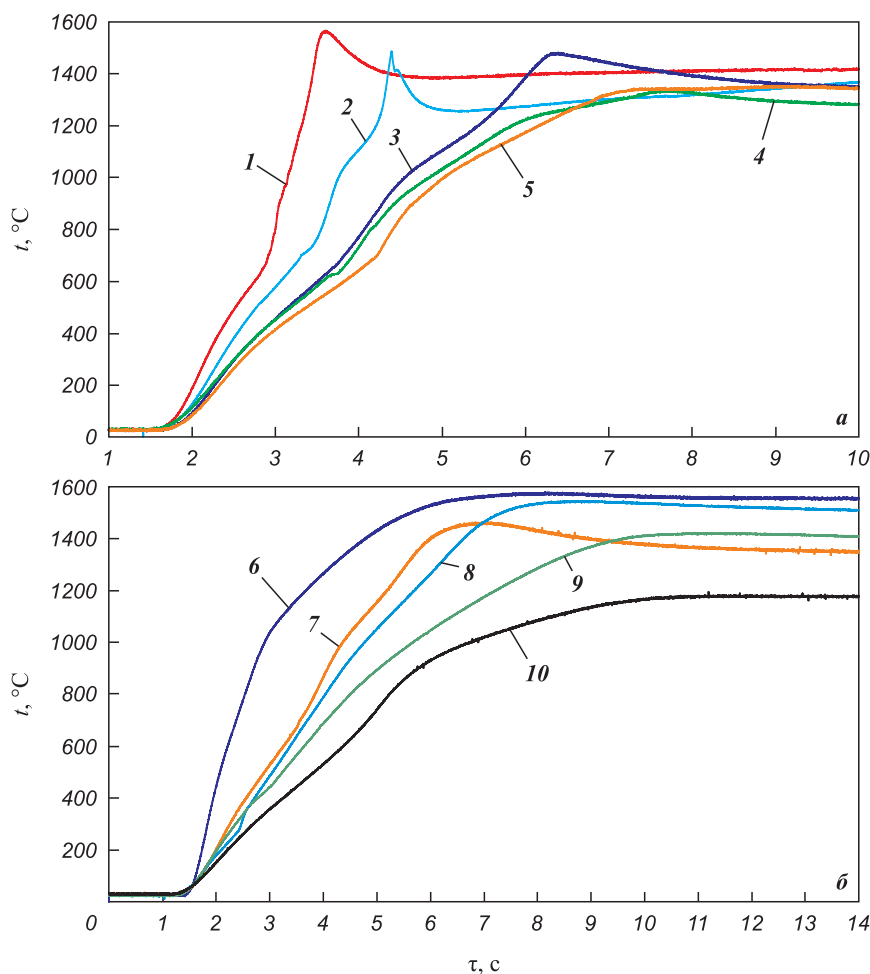


Рис. 6. Термограммы при различных скоростях нагрева образцов из смесей (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) + 5C, содержащих 25 (а) и 50 % (б) конечного продукта (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)₅

а – $V = 550$ °C/с (1), 480 (2), 310 (3), 280 (4) и 140 (5)

б – $V = 730$ °C/с (6), 340 (7), 310 (8), 295 (9) и 190 (10)

Fig. 6. Thermal curves for various heating rates of the (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) + 5C mixtures containing 25 (a) and 50 % (b) of the (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)₅ final product

а – $V = 550$ °C/s (1), 480 (2), 310 (3), 280 (4) and 140 (5)

б – $V = 730$ °C/s (6), 340 (7), 310 (8), 295 (9) and 190 (10)

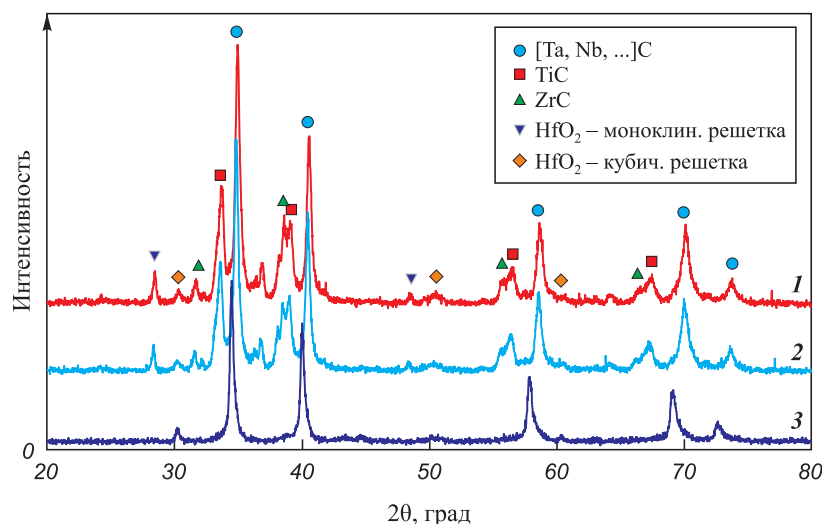


Рис. 7. Рентгенограммы продуктов нагрева активированной смеси (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) + 5C, разбавленной на 25 % (1) и 50 % (2), и конечного продукта (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)C₅ (3)

Fig. 7. XRD images of the products obtained by heating the activated (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) + 5C mixture diluted by 25 % (1) and 50 % (2) of the (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)C₅ final product (3)

Рентгенограммы продуктов, образовавшихся при нагреве разбавленных смесей, практически одинаковы. Основная фаза, сформировавшаяся при разбавлении, сохраняет кубическую решетку, но с другими параметрами. При этом на рентгенограммах появляются пики, соответствующие карбидам титана и циркония. На рентгенограмме активированной смеси (см. рис. 3) пики титана и циркония слабо выражены. Но при нагреве выше 1300 °C хорошо проявляются пики, принадлежащие карбидам на их основе. Исходя из этого можно сделать вывод, что при $t > 1300$ °C твердые растворы, образующиеся после активации, и разбавляющая высокоэнтропийная фаза при высоких температурах нестабильны, и при нагреве выше 1300 °C из них выделяются карбиды титана и циркония. При этом изменяется состав высокоэнтропийной фазы (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)C₅.

Так как состав продуктов воспламенения разбавленных систем практически одинаков, для оценки энергии активации по уравнению Киссинджера использовали данные по зависимости максимальной температуры от скорости нагрева при двух рассмотренных разбавлениях. Интенсивность реакции в разбавленных смесях существенно уменьшалась, перегрев образца был небольшим, и в используемых относительно тонких образцах (около 1 мм) градиент температуры по сечению образца незначителен. Учитывая все это, была определена энергия активации реакции образования высокоэнтропийной фазы (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)C₅:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_{\max}}$$

где β – скорость нагрева, град/с; E_a – энергия активации, кДж/моль; $R = 8,314$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная; A – предэкспоненциальный коэффициент в уравнении Аррениуса (частота столкновения частиц, с⁻¹); $T_{\max}$ – максимум температуры, К.

На рис. 8 показана зависимость $\ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right)$ от $T_{\max}^{-1}$.

Для реакции разбавленных конечным продуктом активированных смесей (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) + 5C эффективная энергия активации в интервале температур 1100–1580 °C составила $E_a = 34$ кДж/моль, что в 4–5 раз ниже значений, рассчитанных по экспериментальным данным для безгазового горения систем

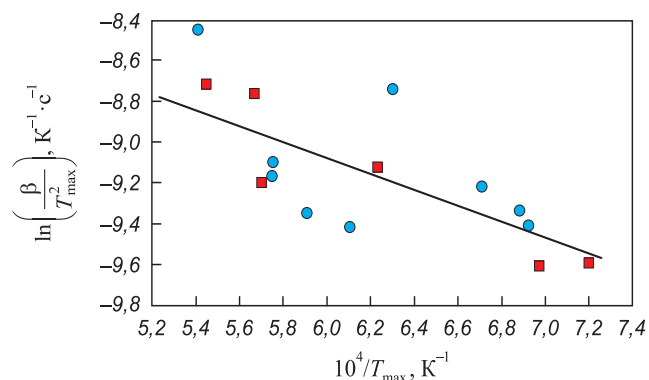


Рис. 8. Результаты оценки энергии активации реакции по уравнению Киссинджера
Разбавление конечным продуктом активированных смесей (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) + 5C на 25 % (■) и 50 % (●)

Fig. 8. The reaction activation energy estimated with Kissinger's equation
The activated mixtures (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) + 5C are diluted by adding 25 % (■) and 50 % (●) of the final product

металл–углерод [24]. Одной из причин этого может быть повышение реакционной способности металлов за счет измельчения, улучшения контактов между реагентами и увеличения дефектности кристаллической решетки металлов при механоактивации.

Выводы

1. При механической активации смесей (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) + 5C в течение 120 мин и скорости вращения барабанов 347 об/мин формируются композитные частицы и твердые растворы на основе Ti, Zr, Hf, Nb и Ta, но при этом в смеси остаются отдельные частицы тантала.

2. Процесс воспламенения активированной смеси (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) + 5C состоит из нескольких стадий, включающих инертный нагрев, прогрессивный разогрев образца при достижении температуры 420–450 °C и фазовый переход при 750–770 °C, после которого наступает резкое повышение температуры – тепловой взрыв.

3. Несмотря на высокие температуры, из-за малого времени протекания теплового взрыва формируются сложные карбиды и остается непрореагировавший тантал.

4. Активированные смеси и высокоэнтропийный твердый раствор нестабильны, при нагреве выше 1300 °C из них выделяются карбиды титана и циркония. При этом изменяется состав конечного продукта (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)_{C₅}.

5. Полученное значение эффективной энергии активации для реакции в смеси (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) + 5C ($E_a = 34$ кДж/моль) в 4–5 раз ниже по сравнению с полученными в реакциях горения металлов с углеродом. Это может быть следствием механической активации смеси.

Список литературы / References

1. Akrami S., Edalati P., Fujii M., Edalati K. High-entropy ceramics: Review of principles, production and applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2021;146: 100644. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2021.100644>
2. Ye B., Wen T., Huang K., Wang C.Z., Chu Y. First-principles study, fabrication, and characterization of (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C high-entropy ceramic. *Journal of the American Ceramic Society*. 2019;102(7):4344–4352. <https://doi.org/10.1111/jace.16295>
3. Zhang Q., Zhang J., Li N., Chen W. Understanding the electronic structure, mechanical properties, and thermodynamic stability of (TiZrHfNbTa)C combined experiments and first-principles simulation. *Journal of Applied Physics*. 2019;126(2):025101. <https://doi.org/10.1063/1.5094580>
4. Kochetov N.A., Kovalev I.D. Synthesis and thermal stability of the multielement carbide (TaZrHfNbTi)_{C₅}. *Inorganic Materials*. 2021;57(1):8–13. <https://doi.org/10.1134/S0020168520120109>
5. Kovalev D.Yu., Kochetov N.A., Chuev I.I. Fabrication of high-entropy carbide (TiZrHfTaNb)C by high-energy ball milling. *Ceramics International*. 2021;47(23):32626–32633. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.158>
6. Sarker P., Harrington T.J., Gild J., Sarker P., Toher C., Rost C.M., Dippo O.F., McElfresh C., Kaufmann K., Marin E., Borowski L., Hopkins P.E., Luo J., Curtarolo S., Brenner D.W., Vecchio K.S. Phase stability and mechanical properties of novel high entropy transition metal carbides. *Acta Materialia*. 2019;166:271–280. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.12.054>
7. Sarker P., Harrington T.J., Toher C., Oses C., Samiee M., Maria J.P., Brenner D.W., Vecchio K.S., Curtarolo S. High-entropy high-hardness metal carbides discovered by entropy descriptors. *Nature Communications*. 2018;9:4980. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-07160-7>
8. Jiang S., Shao L., Fan T., Duan J.M., Chen X.T., Tang B.Y. Mechanical behavior of high entropy carbide (HfTaZrTi)C and (HfTaZrNb)C under high pressure: Ab initio study. *International Journal of Quantum Chemistry*. 2020;121(5): 1–11. <https://doi.org/10.1002/qua.26509>
9. Moskovskikh D.O., Vorotilo S., Sedegov A.S., Kuskov K.V., Bardasova K.V., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Zhukovskiy M., Mukasyan A.S. High-entropy (HfTaTiNbZr)C and (HfTaTiNbMo)C carbides fabricated through reactive high-energy ball milling and spark plasma sintering. *Ceramics International*. 2020;46(11B):19008–19014. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.230>
10. Wang F., Zhang X., Yan X., Lu Y., Nastasi M., Chen Y., Cui B. The effect of submicron grain size on thermal stability and mechanical properties of high-entropy carbide ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2020;103(8):4463–4472. <https://doi.org/10.1111/jace.17103>
11. Feng L., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. Low-temperature sintering of single-phase, high-entropy carbide ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2019;102(12):7217–7224. <https://doi.org/10.1111/jace.16672>
12. Chen H., Xiang H., Dai F.Z., Liu J., Lei Y., Zhang J., Zhou Y. High porosity and low thermal conductivity high entropy (Zr_{0.2}Hf_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})C. *Journal of Materials Science & Technology*. 2019;35(8):1700–1705. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.04.006>
13. Ye B., Wen T., Liu D., Chu Y. Oxidation behavior of (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C high-entropy ceramics at 1073–1473 K in air. *Corrosion Science*. 2019;153: 327–332. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.04.001>
14. Ye B., Wen T., Chu Y. High-temperature oxidation behavior of Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C high-entropy ceramics in air. *Journal of the American Ceramic Society*. 2020; 103(1):500–507. <https://doi.org/10.1111/jace.16725>
15. Wang H., Cao Y., Liu W., Wang Y. Oxidation behavior of (Hf_{0.2}Ta_{0.2}Zr_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2})C-xSiC ceramics at high temperature. *Ceramics International*. 2020;46(8A):11160–11168. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.137>
16. Braic V., Vladescu A., Balaceanu M., Luculescu C.R., Braic M. Nanostructured multi-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C hard coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2012;211:117–121. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.09.033>

17. Braic V., Balaceanu M., Braic M., Vladescu A., Panzeri S., Russo A. Characterization of multiprincipal-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C coatings for biomedical applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2012;10:197–205. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2012.02.020>
18. Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P. Self-propagated high-temperature synthesis of refractory inorganic compounds. *Doklady Chemistry Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR. Chemistry Section*. 1972;204(2):429–433.
19. Tallarita G., Licheri R., Garroni S., Orrù R., Cao G. Novel processing route for the fabrication of bulk high-entropy metal diborides. *Scripta Materialia*. 2019;158:100–104. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.08.039>
20. Vadchenko S.G., Boyarchenko O.D., Shkodich N.F., Rogachev A.S. Thermal explosion in various Ni–Al systems: Effect of mechanical activation. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2013;22(1):60–64. <https://doi.org/10.3103/S1061386213010123>
21. Okamoto H. Desk handbook: Phase diagrams for binary alloys. 2nd Ed. Edited by ASM International Materials Park, Ohio, USA. 2010. 855 p.
22. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. В 3 т. Т. 1. Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.
23. Zhang Y., Liu H., Jin Z. Thermodynamic assessment of the Nb–Ti system. *Calphad*. 2001;25(2):305–317. [https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(01\)00051-7](https://doi.org/10.1016/S0364-5916(01)00051-7)
24. Mukasyan A.S., Rogachev A.S. Discrete reaction waves: Gasless combustion of solid powder mixtures. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2008;34(3):377–416. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2007.09.002>
25. Егорычев К.Н., Курбаткина В.В., Левашов Е.А. Перспективы применения механического активирования низкоэкзотермических материалов для синтеза композиционных материалов СВС-технологией. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 1996;(6):49–52.
Egorychev K.N., Kurbatkina V.V., Levashov E.A. Prospects for the use of mechanical activation of low-exothermal materials for synthesis of composite materials by SHS technology. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 1996;(6):49–52. (In Russ.).
26. Корчагин М.А. Тепловой взрыв в механически активированных низкокалорийных составах. *Физика горения и взрыва*. 2015;51(5):77–86. <http://dx.doi.org/10.15372/FGV20150509>
Korchagin M.A. Thermal explosion in mechanically activated low-calorie compositions. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 2015;51(5):578–586. <https://doi.org/10.1134/S0010508215050093>

Сведения об авторах



Information about the Authors

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

 **ORCID:** 0000-0002-2360-2114

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

Алексей Сергеевич Седегов – инженер НИЦ «Конструкционные керамические наноматериалы», Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС».

 **ORCID:** 0000-0002-4927-8930

 **E-mail:** a.sedegov@misys.ru

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

 **ORCID:** 0000-0003-4710-837X

 **E-mail:** i2212@yandex.ru

Sergey G. Vadchenko – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Leading Researcher, Microheterogenic Process Dynamics Laboratory, Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences.

 **ORCID:** 0000-0002-2360-2114

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

Aleksei S. Sedegov – Engineer, Structural Nanoceramics Research Center, National University of Science and Technology “MISIS”

 **ORCID:** 0000-0002-4927-8930

 **E-mail:** a.sedegov@misys.ru

Ivan D. Kovalev – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, X-Ray Structural Research Laboratory, Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences.

 **ORCID:** 0000-0003-4710-837X

 **E-mail:** i2212@yandex.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

С. Г. Вадченко – определение целей работы, проведение экспериментов, написание текста статьи.

А. С. Седегов – подготовка смесей и исходных образцов, участие в обсуждении результатов.

И. Д. Ковалев – проведение рентгенофазового анализа, участие в обсуждении результатов.

S. G. Vadchenko – problem statement, tests, text authoring.

A. S. Sedegov – mixture and sample preparation, discussion.

I. D. Kovalev – XRD analysis, discussion.

Статья поступила 22.06.2022 г.
Доработана 11.11.2022 г.
Принята к публикации 19.12.2022 г.

Received 22.06.2022
Revised 11.11.2022
Accepted 19.12.2022



УДК 621.762

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-3-22-29>

Научная статья

Research article



Влияние деформационно-термической обработки на формирование структуры дисперсно-армированного металлического композиционного материала на основе алюминиевого сплава

А. Н. Няфкин , Д. В. Косолапов, Е. И. Курбаткина

Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»
Россия, 105275, г. Москва, пр-т Буденного, 25А

 andrey.viam@mail.ru

Аннотация. Исследованы аспекты формирования структуры дисперсно-армированного металлического композиционного материала (МКМ) на основе алюминиевого сплава в зависимости от различных режимов деформационно-термической обработки. Замена традиционных конструкционных материалов на МКМ позволит производителям перейти на качественно более высокий технический уровень. Подбор состава, изменение соотношения исходных компонентов и применение различных методов изготовления МКМ позволяют направленно регулировать прочность, жесткость, диапазон рабочих температур и другие физико-механические характеристики материала. Существуют две наиболее распространенные технологии получения дисперсно-армированных МКМ на основе алюминиевых сплавов – жидкофазная и порошковая. Первая предполагает размешивание армирующего компонента в расплаве матричного сплава с последующей кристаллизацией, которая обеспечивает распределение и фиксацию армирующих частиц в объеме матрицы, а вторая представляет собой совместную обработку порошков исходных компонентов в высокоэнергетических мельницах с последующим объединением полученных композиционных гранул методами обработки давлением. Основной целью деформационно-термической обработки является получение заготовок с формой, максимально приближенной к геометрии конечных изделий, а также изменение структуры деформируемого материала, приводящее к повышению уровня прочностных свойств. В работе с использованием порошковой технологии были изготовлены образцы монолитного композиционного материала, исследована их структура и проведены испытания с целью определения плотности и прочностных характеристик МКМ при комнатной температуре. В результате получены дисперсно-армированные МКМ на основе алюминиевого сплава с однородной структурой, плотностью более 99,0 % от теоретической и повышенными механическими свойствами: $\sigma_B = 300 \div 305$ МПа и $E = 87 \div 95$ ГПа.

Ключевые слова: металлический композиционный материал (МКМ), алюминиевый сплав, деформационно-термическая обработка, прессование, структура, прочностные характеристики

Для цитирования: Няфкин А.Н., Косолапов Д.В., Курбаткина Е.И. Влияние деформационно-термической обработки на формирование структуры дисперсно-армированного металлического композиционного материала на основе алюминиевого сплава. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2023;17(3):22–29.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-3-22-29>

Influence of thermomechanical treatment on the formation of the structure in dispersed-reinforced aluminum alloy-based metal composite materials

A. N. Nyafkin , D. V. Kosolapov, E. I. Kurbatkina

All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials of the National Research Center “Kurchatov Institute”
25A Budyonny Pros., Moscow 105275, Russia

 andrey.viam@mail.ru

Abstract. The study explored various facets of the structure of dispersed-reinforced aluminum alloy-based metal composite material (MCM) under different modes of thermomechanical treatment. Replacing traditional structural materials with MCM provides manufacturers with an opportunity to achieve higher levels of engineering superiority. The ability to choose composition, modify primary component ratios, and employ a range of MCM manufacturing techniques allows for precise tuning of the material's strength, rigidity, temperature range, and other physical and mechanical properties. Two prevalent technologies for crafting dispersed-reinforced aluminum alloy-based MCM exist: liquid-phase and powder technologies. Liquid-phase methodology entails merging the reinforcing component into the binder alloy's melt, followed by crystallization. This process guarantees the dispersion and fixation of reinforcing particles within the binder volume. In contrast, powder technology involves simultaneous processing of primary component powders in high-energy mills, with subsequent amalgamation of the resultant composite granules via pressure molding. The chief aim of thermomechanical treatment lies in yielding blanks that closely mimic the final product's geometry and reshaping the deformable material's structure to heighten its strength properties. Powder technology was employed to fabricate monolithic composite material samples. Their structures were analyzed, accompanied by tests to ascertain density and strength parameters of the MCM at room temperature. Consequently, dispersed-reinforced aluminum alloy-based MCM possessing a uniform structure, density exceeding 99.0 % of the theoretical value, and elevated mechanical attributes: $\sigma_u = 300 \div 305$ MPa and $E = 87 \div 95$ GPa, were successfully produced.

Keywords: metal composite material (MCM), aluminum alloy, thermomechanical treatment, pressing, structure, strength properties

For citation: Nyafkin A.N., Kosolapov D.V., Kurbatkina E.I. Influence of thermomechanical treatment on the formation of the structure in dispersed-reinforced aluminum alloy-based metal composite materials. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(3):22–29. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-3-22-29>

Введение

В настоящее время при создании перспективных изделий авиационной и ракетно-космической техники для силового набора требуются материалы с низкой плотностью и повышенными прочностными характеристиками. Такие материалы за счет совокупности свойств могут также найти применение в сверхлегких высоконагруженных конструкциях в различных отраслях промышленности [1; 2].

Кроме того, важнейшей задачей для современных разработчиков материалов является развитие энерго-сберегающих технологий производства, обеспечивающих снижение стоимости продукции, увеличение коэффициента использования материала в готовых изделиях и повышение конкурентоспособности производимой продукции [3–5].

Перспективным направлением решения обозначенных проблем является применение дисперсно-армированных металлических композиционных материалов (МКМ) на основе алюминиевых сплавов, а также совершенствование технологий получения деталей из них с целью обеспечения требуемого уровня физико-механических и эксплуатационных характеристик изготавливаемых из них изделий [5–10].

Металлические композиционные материалы, как правило, состоят из пластичного металлического сплава, упрочненного твердым керамическим армирующим материалом в виде частиц разных размеров и форм [11–13].

Получение МКМ по порошковой технологии представляет собой совместную обработку порошков исходных компонентов в высокоэнергетических мельницах с последующим объединением полученных композиционных гранул методами обработки давлением.

Основной целью деформационно-термической обработки является получение заготовок с формой, максимально приближенной к геометрии конечных изделий, а также изменение структуры деформируемого материала, приводящее к повышению уровня прочностных свойств. Процесс деформационной обработки основан на способности пластичных материалов безвозвратно и без разрушения изменять свою форму при условии приложения внешней нагрузки [14].

Структура дисперсно-армированных МКМ состоит из металлической матрицы, в которой равномерно распределены мелкодисперсные частицы упрочняющей фазы. Металлическая матрица в МКМ обеспечивает пластичность, а керамическая фаза улучшает показатели прочности, жесткости, термо- и износостойкости. Механизм упрочнения МКМ обусловлен созданием частицами упрочняющей фазы барьеров для перемещения дислокаций аналогично тому, как этот механизм проявляется в сплавах с дисперсионным твердением. Использование алюминиевых сплавов в качестве металлической матрицы в МКМ является предпочтительным за счет их преимуществ перед другими сплавами, включая высокую технологичность, эксплуатационные характеристики и низкую стоимость [15; 16].

Целью данной работы являлось исследование влияния деформационно-термической обработки на структуру МКМ на основе алюминиевого сплава системы Al–Mg–Si, упрочненного 20 об. % SiC, изготовленного методом порошковой технологии.

Методика проведения исследований

Исходным материалом для изготовления дисперсно-армированного МКМ на основе алюми-

евого сплава были композиционные гранулы, полученные методом механического легирования в лабораторной планетарной шаровой мельнице модели РМ 100 («СМ Retsch», Англия).

В качестве матрицы использовали алюминиевый сплав марки АД31, а упрочняющей фазой были частицы карбида кремния марки 63С (F800).

Композиционные гранулы подвергали компактированию в глухой обойме для получения заготовок в виде цилиндрических брикетов. Последние нагревали до температуры горячей деформации и прессовали на гидравлическом прессе к03.032 (Россия).

Требуемое усилие прессования МКМ через конусную матрицу методом прямого прессования рассчитывали по формуле

$$P = \sigma_{0,2} \left[\left(\frac{1}{2 \sin \alpha} \right) + \left(\frac{2}{1 + \cos \alpha} \right) \ln \frac{F}{f} + \frac{2L}{D} + \frac{2l}{d} \right] F,$$

где $\sigma_{0,2}$ – предел текучести МКМ при температуре прессования, МПа; α – угол наклона образующей матрицы, град; F и f – площади проекций брикета и прессуемого прутка на плоскость, перпендикулярную к направлению движения пуансона прессы соответственно, мм²; L – высота брикета, мм; l – высота рабочего пояса матрицы, мм.

Исследование структуры прессованных образцов МКМ проводили на оптическом электронном микроскопе ВХ51 («Olympus», Япония).

С помощью метода гидростатического взвешивания измеряли плотность образцов МКМ.

Пористость материала рассчитывали по формуле

$$n = \left(1 - \frac{\rho_{\text{факт}}}{\rho_{\text{расч}}} \right) \cdot 100 \%,$$

где $\rho_{\text{факт}}$ и $\rho_{\text{расч}}$ – измеренное и расчетное значения плотности МКМ, г/см³.

Прочностные характеристики МКМ определяли при одноосном растяжении по ГОСТ 1497-84 на испытательной машине производства «Zwick Roell Group», Германия.

Результаты исследований и их обсуждение

Морфология исходного материала – механически легированных композиционных гранул – показана на рис. 1. В большинстве своем они имеют сферическую форму с бугристой поверхностью. Фракционный состав основного объема гранул находится в диапазоне от 600 до 1000 мкм.

Из композиционных гранул методом прессования в глухой обойме на гидравлическом прессе получены

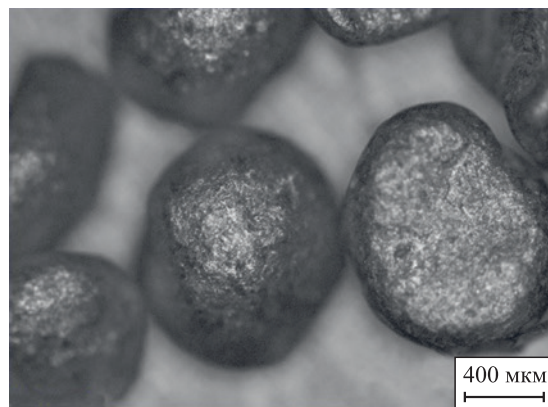


Рис. 1. Структура механически легированных гранул МКМ на основе алюминиевого сплава

Fig. 1. Structure of mechanically alloyed aluminum alloy-based MCM granules

цилиндрические брикеты для последующего проведения процесса горячей прямого прессования через конусную матрицу.

Уплотнение гранул при прессовании в глухой обойме протекает в несколько стадий. На начальном этапе процесса уплотнения под воздействием прессующего инструмента происходят взаимные перемещения гранул относительно друг друга при одновременном уменьшении свободного пространства между ними, что в дальнейшем замедляет их перемещения из-за нарастающего трения, возникающего на поверхностях контакта между гранулами. Вторая стадия процесса характеризуется ростом контактных напряжений и началом деформационных процессов. В момент, когда уровень напряжений достигает предела текучести композиционного материала, пластическая деформация охватывает весь объем брикета, и наблюдается интенсивное изменение формы и состояния контактных поверхностей гранул, что в результате приводит к образованию уплотненной структуры композиционного материала с пористостью на уровне 5–10 %.

В работах [17–19] проведены исследования влияния удельного давления прессования на плотность брикетов, получаемых из порошковых материалов. Показано, что при достижении порога плотности в 90–95 % от теоретической уплотнение материала замедляется, и при дальнейшем увеличении усилия прессования повышения плотности не наблюдается.

График зависимости плотности от усилия прессования, полученный в ходе экспериментов, проведенных в рамках данной работы, представлен на рис. 2, на котором зона 1 относится к начальной стадии процесса прессования в глухой обойме, а зона 2 – ко второй стадии.

Эффект замедления уплотнения прессуемого материала объясняется спецификой деформацион-

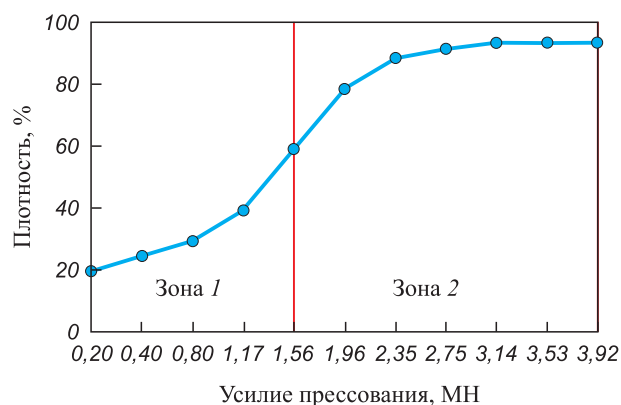


Рис. 2. Зависимость плотности МКМ от усилия прессования

Fig. 2. Dependence of MCM density on the pressing force

ной обработки в закрытом объеме глухой обоймы, а именно ограниченным уровнем перераспределения объема прессуемого МКМ в замкнутом пространстве обоймы, а также малой степенью деформации при напряженном состоянии материала за счет процесса всестороннего сжатия.

Поля распределения накопленной деформации, полученные в результате моделирования процесса прессования в глухой обойме, продемонстрированы на рис. 3. Центральная часть брикета имеет наибольшую проработку структуры, в то время как верхняя и нижняя его части, которые соприкасались с пуансоном и дном обоймы, показали меньший уровень накопленной деформации в диапазоне от 0,1 до 0,3. Силы трения, возникающие на контактной поверхности пуансона и дна обоймы, тормозят перемещение прессуемого материала в замкнутом пространстве обоймы, вследствие чего образуется неравномерная

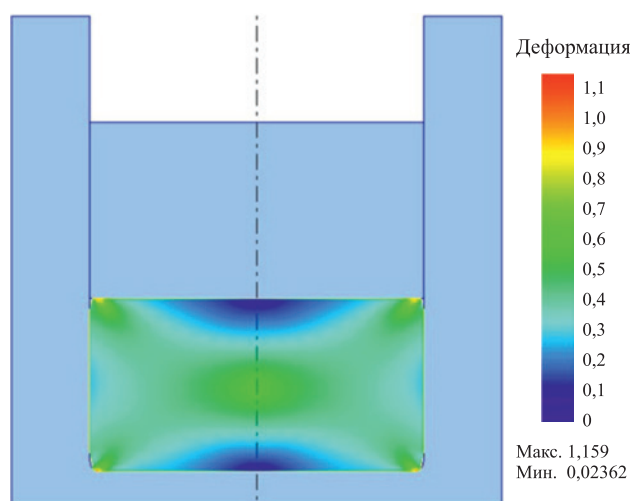


Рис. 3. Результаты моделирования процесса прессования образца МКМ в глухой матрице

Fig. 3. Results of modeling the MCM sample pressing process in a blind die

проработка в объеме получаемого брикета [20–22].

На фотографиях структуры прессованного в глухой обойме МКМ прослеживаются границы исходных гранул (рис. 4). При этом полученная структура является отражением происходивших с материалом изменений в процессе деформационной обработки. Так, например, в периферийной части брикета наблюдается большая пористость по сравнению с центром.

Наличие пористости в прессованном материале оказывает негативное влияние на уровень прочностных свойств МКМ, а также накладывает ограничение на его применение в качестве конструкционного для изготовления деталей. Проработка и улучшение структуры материала с целью обеспечения высоких эксплуатационных характеристик возможны посредством вторичной деформационно-термической обработки с более высокими степенями деформации.

В данной работе проводили процесс горячего прямого прессования через конусную матрицу и исследовали влияние коэффициента вытяжки на структуру и свойства полученного композиционного материала.

Горячее прямое прессование представляет собой деформацию брикета при непрерывном поступлении

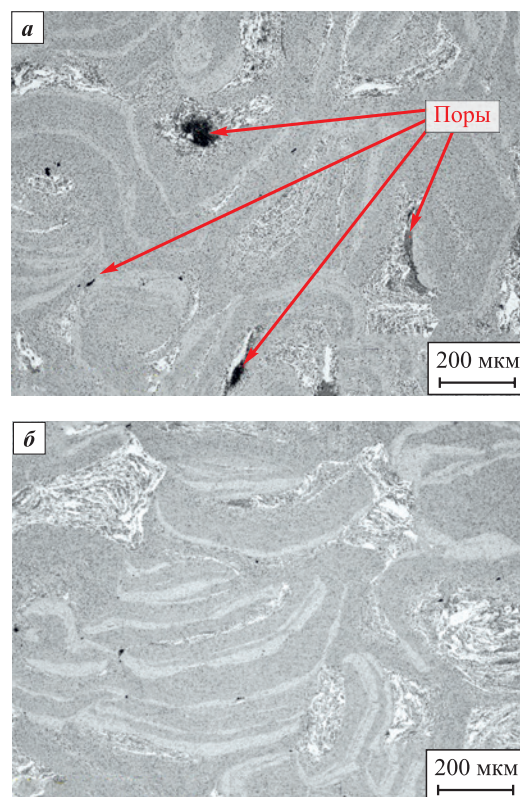


Рис. 4. Структура прессованного в закрытой обойме образца МКМ
а и б – периферийная и центральная части брикета соответственно

Fig. 4. Structure of the MCM sample pressed in a closed blind die

a and б – peripheral and central parts of the briquette, respectively

нагретого прессуемого материала в очаг деформации, при этом процесс сопровождается изменением не только формы прессуемого материала, но и его свойств. Внешними силами, действующими на МКМ в ходе прямого прессования, являются давление пуансона, нормальные давления на боковых поверхностях контейнера, матрицы и калибрующего пояска, а также силы трения, возникающие на контактных поверхностях МКМ с инструментом. В результате воздействия этих сил происходит перестройка структуры материала, что связано с увеличением плотности и прочностных характеристик МКМ.

Определены параметры технологического процесса, значительно влияющие на структуру получаемого в процессе прессования материала: скорость деформирования (скорость движения пуансона пресса), скорость истечения материала из матрицы, коэффициент вытяжки. Скорость деформирования – линейная скорость движения рабочего инструмента пресса в направлении основной деформации – зависит от технических возможностей оборудования и в данной работе была постоянной 10 мм/с. Скорость истечения материала из матрицы и коэффициент вытяжки являются взаимозависимыми параметрами: последний определяет степень деформации прессуемого материала, и его увеличение приводит к пропорциональному повышению скорости истечения.

Известно, что дисперсно-армированные МКМ за счет наличия в составе армирующего компонента в виде мелкодисперсных керамических частиц относятся к сложнодеформируемым материалам, отличающимся высоким сопротивлением деформации. Поэтому для обеспечения равномерности истечения МКМ в процессе деформации, а также снижения требуемого усилия прессования была выбрана коническая форма матрицы.

В ходе данной работы было проведено исследование процессов прямого горячего прессования с коэффициентами вытяжки $\mu = 10 \div 30$.

Установлено, что максимальная плотность (более 99,0 % от теоретической) получена на образцах МКМ с $\mu \geq 20$. На их поверхности в области, близкой к пресс-остатку, наблюдалось наличие поверхностных рисок (задилов). Такой вид дефектов обусловлен постепенным истончением слоя смазки, нанесенного на инструмент в процессе горячего прямого прессования, и нарастанием контактных сил трения в этой области, вследствие чего периферийные слои прессуемого прутка начинают отставать от центральных. Нивелирование данного эффекта возможно за счет применения многокомпонентных смазок либо при помощи нанесения высокотвердого покрытия на рабочую поверхность инструмента. Моделирование процесса горячего прямого прессования с помощью программного пакета Qform 3D подтверждает полу-

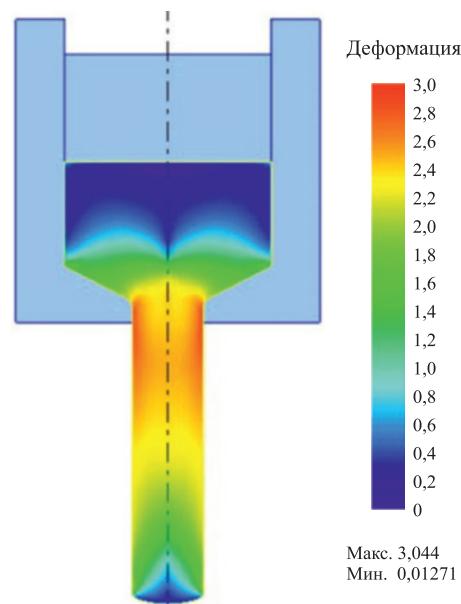


Рис. 5. Результаты моделирования процесса прямого прессования МКМ в конической матрице

Fig. 5. Results of modeling the process of MCM direct pressing in a cone die

ченные в ходе экспериментов результаты. Уровень накопленной деформации в периферийных слоях прутка превышает центральный в 1,25 раза (рис. 5).

Структура МКМ вдоль направления прессования имеет полосчатый вид, связанный с особенностями напряженного состояния материала в процессе деформирования, а именно наличием растягивающих напряжений, направленных вдоль оси деформации. Границы гранул, которые были зафиксированы в структуре исходного брикета, вытягиваются вдоль оси прессуемого прутка и формируют структуру, представленную на рис. 6. Причем при коэффициенте вытяжки $\mu \geq 10$ структура прессованного МКМ выглядит неоднородно (см. рис. 6, а) ввиду недостаточных сжимающих напряжений, возникающих в очаге деформации, в то время как при $\mu \geq 20$ и ≥ 30 (см. рис. 6, б, в) она отличается лучшей однородностью.

Из полученных прутков для проведения испытаний на растяжение были изготовлены образцы, вид которых представлен на рис. 7.

Исследование механических свойств образцов прессованного дисперсно-армированного МКМ проводили при температуре 20 °С. В таблице представлены полученные результаты оценки предела прочности (σ_b), предела текучести ($\sigma_{0,2}$) и модуля упругости (E).

Образцы из МКМ, полученные с коэффициентом вытяжки ≥ 20 , обладая однородной структурой, показали наилучшие прочностные характеристики по сравнению с образцами с $\mu \geq 10$, отличающимися

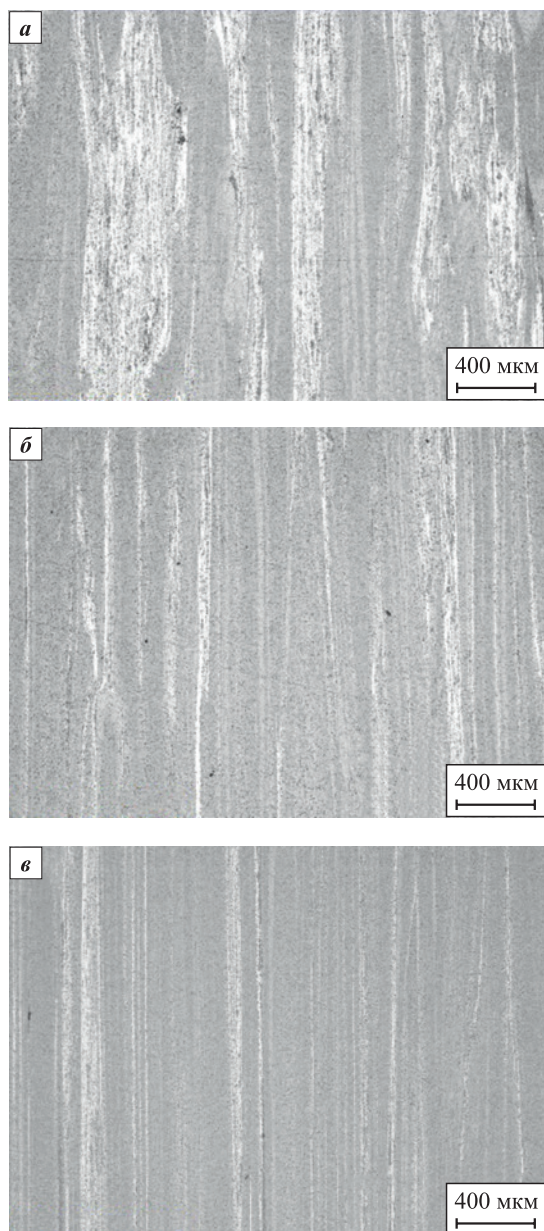


Рис. 6. Структура прутков МКМ после прямого прессования с коэффициентами вытяжки ≥ 10 (а), ≥ 20 (б) и ≥ 30 (в)

Fig. 6. Structure of MCM bars after direct pressing with elongation ratios of ≥ 10 (a), ≥ 20 (b) and ≥ 30 (v)

Значения механических характеристик образцов дисперсно-армированного МКМ в сравнении с алюминиевым сплавом марки АД31

Values of mechanical parameters of dispersed-reinforced MCM samples in comparison with aluminum alloy of AD31 grade

Образец	μ	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	E , ГПа
МКМ	≥ 10	290–300	235–240	87–93
	≥ 20	300–305	240–245	88–94
	≥ 30	300–305	240–245	87–95
АД31	—	240–250	200–205	71–73



Рис. 7. Образцы из дисперсно-армированного МКМ для испытаний на растяжение

Fig. 7. Samples of dispersed-reinforced MCM for tensile testing

неоднородностью структуры. При этом увеличение $\mu \geq 30$ не дало существенного прироста в показателях аналогично данным по плотности, описанным выше.

Выводы

1. Деформационно-термическая обработка дисперсно-армированного МКМ на основе алюминиевого сплава методом прессования в глухой обойме позволяет получать материал с пористостью 5–10 %.
2. При достижении порога плотности в 90–95 % от теоретической уплотнение дисперсно-армированного МКМ замедляется, и при дальнейшем росте усилия прессования увеличения плотности не происходит.
3. Применение вторичной деформационно-термической обработки, характеризующейся повышенными степенями деформации материала, позволяет улучшить структуру и свойства получаемого МКМ на основе алюминиевого сплава.
4. Горячее прямое прессование с коэффициентом вытяжки > 20 приводит к получению дисперсно-армированного МКМ на основе алюминиевого сплава с однородной структурой, плотностью более 99,0 % от теоретической и повышенными механическими свойствами: $\sigma_b = 300 \div 305$ МПа и $E = 87 \div 95$ ГПа.

Список литературы / References

1. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра. *Металлы Евразии*. 2015;1:36–39.
Kablov E.N. Composites: Today and tomorrow. *Metallurgy Eurazii*. 2015;1:36–39. (In Russ.).
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года». *Авиационные*

- материалы и технологии. 2015;1(34):3–33.
<https://doi.org/10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33>
- Kablov E.N. Innovative developments of the Federal State Unitary Enterprise “VIAM” of the State Scientific Center of the Russian Federation for the implementation of the “Strategic directions for the development of materials and technologies for their processing for the period up to 2030”. *Aviatsionnye materialy iologii. 2015;1(34): 3–33. (In Russ.)*.
<https://doi.org/10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33>
3. Fakhir Aziz Rasul Rozhbiany, Shawnim Rashied Jalal Reinforcement and processing on the machinability and mechanical properties of aluminum matrix composites. *Journal of Materials Research and Technology. 2019;8(5):4766–4777*.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.08.023>
 4. Alaneme K.K., Bodunrin M.O. Corrosion behavior of alumina reinforced aluminium (6063) metal matrix composites. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering. 2011;10(12):1153–1165*.
<https://dx.doi.org/10.4236/jmmce.2011.1012088>
 5. Sheng-Han Li and Chuen-Guang Chao. Effects of carbon fiber/Al interface on mechanical properties of carbon-fiber-reinforced aluminum-matrix composites. *Metallurgical and Materials Transactions A. 2004; 35(7):2153–2160*.
<https://doi.org/10.1007/s11661-004-0163-z>
 6. Singh J., Chauhan A. Characterization of hybrid aluminum matrix composites for advanced applications – A review. *Journal of Materials Research and Technology. 2015;3(2)*.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2015.05.004>
 7. Антипов В.В. Перспективы развития алюминиевых, магниевых и титановых сплавов для изделий авиационно-космической техники. *Авиационные материалы и технологии. 2017;S:186–194*.
<http://dx.doi.org/10.18577/2071-9140-2017-0-S-186-194>
 Antipov V.V. Prospects for development of aluminum, magnesium and titanium alloys for aerospace engineering. *Aviatsionnye materialy iologii. 2017;S:186–194. (In Russ.)*.
<https://dx.doi.org/10.18577/2071-9140-2017-0-S-186-194>
 8. Гращенко Д.В. Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты. *Авиационные материалы и технологии. 2017;S:264–271*.
<https://dx.doi.org/10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271>
 Grashchenkov D.V. Strategy of development of non-metallic materials, metal composite materials and heat-shielding. *Aviatsionnye materialy iologii. 2017;S: 264–271. (In Russ.)*.
<https://dx.doi.org/10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271>
 9. Kablov E.N., Grashchenkov D.V., Shchetanov B.V., Shavnev A.A., et al. AlSiC-based metal matrix composites for power electronic devices. *Composites: Mechanics, Computations, Applications. 2013; 4(1):65–74*.
<https://dx.doi.org/10.1615/CompMechComputApplIntJ.v4.i1.40>
 10. Стоякина Е.А., Курбаткина Е.И., Симонов В.Н., Косолапов Д.В., Гололобов А.В. Механические свойства алюмоматричных композиционных материалов, упрочненных частицами SiC, в зависимости от матричного сплава. *Труды ВИАМ. 2018;2:62–73*.
<https://doi.org/10.18577/2307-6046-2018-0-2-8-8>
 Stoyakina E.A., Kurbatkina E.I., Simonov V.N., Koso-lapov D.V., Gololobov A.V. Russ. Mechanical properties of aluminum-matrix composite materials reinforced with SiC particles, depending on the matrix alloy (review). *Trudy VIAM. 2018;2:62–73. (In Russ.)*.
<https://doi.org/10.18577/2307-6046-2018-0-2-8-8>
 11. Няфкин А.Н., Лощинин Ю.В., Курбаткина Е.И., Косолапов Д.В. Исследование влияния фракционного состава карбида кремния на теплопроводность композиционного материала на основе алюминиевого сплава. *Труды ВИАМ. 2019;(11):53–59*.
<https://doi.org/10.18577/2307-6046-2019-0-11-53-59>
 Nyafkin A.N., Loshinin Yu.V., Kurbatkina E.I., Koso-lapov D.V. Investigation of the influence of silicon carbide fractional composition on thermal conductivity of composite material based on aluminum alloy. *Trudy VIAM. 2019;(11):53–59. (In Russ.)*.
<https://doi.org/10.18577/2307-6046-2019-0-11-53-59>
 12. El Moumen A., Kanit T., Imad A., El Minor H. Effect of reinforcement shape on physical properties and representative volume element of particles-reinforced composites: Statistical and numerical approaches. *Mechanics of Materials. 2015;(83):1–16*.
<https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2014.12.008>
 13. Yuan W., Zhang J., Zhang C., Chen Z. Processing of ultrahigh strength SiCp/Al–Zn–Mg–Cu composites. *Journal of Materials Processing Technology. 2009;209(7):3251–3255*.
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.07.030>
 14. Косолапов Д.В., Шавнев А.А., Курбаткина Е.И., Няфкин А.Н., Гололобов А.В. Исследование структуры и свойств дисперсно-упрочненного МКМ на основе алюминиевого сплава системы Al–Mg–Si. *Труды ВИАМ. 2020;(1):58–67*.
<https://doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-1-58-67>
 Kosolapov D.V., Shavnev A.A., Kurbatkina E.I., Nyafkin A.N., Gololobov A.V. Study of structure and properties of dispersion hardened MCM based on aluminum alloy of Al–Mg–Si system. *Trudy VIAM. 2020;(1):58–67. (In Russ.)*.
<https://doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-1-58-67>
 15. Miller W.S., Humphreys F.J. Strengthening mechanisms in particulate metal matrix composites. *Scripta Metallurgica et Materialia. 1991;25(1):33–38*.
[https://doi.org/10.1016/0956-716X\(91\)90349-6](https://doi.org/10.1016/0956-716X(91)90349-6)
 16. Abdoli H., Salahi E., Farnoush H., Pourazrang K. Evolutions during synthesis of Al–AlN-nanostructured composite powder by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds. 2008;461(1–2):166–172*.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.07.054>
 17. Березовский В.В., Шавнев А.А., Ломов С.Б., Курганова Ю.А. Получение и анализ структуры дисперсноупрочненных композиционных материалов системы Al–SiC с различным содержанием армирующей фазы. *Авиационные материалы и технологии. 2014;S(6):17–23*.
<http://dx.doi.org/10.18577/2071-9140-2014-0-s6-17-23>

- Berezovsky V.V., Shavnev A.A., Lomov S.B., Kurganova Yu.A. Receiving and the analysis of structure of the disperse strengthened composite materials of Al-SiC system with the different maintenance of the reinforcing phase. *Aviatsionnye materialy i tehnologii*. 2014;S(6): 17–23. (In Russ.).
<https://doi.org/10.18577/2071-9140-2014-0-s6-17-23>
18. Ranjit Bauri, Mirle Surappa. Processing and properties of Al-Li-SiCp composites. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2007;8(6):494–502.
<https://doi.org/10.1016/j.stam.2007.07.004>
 19. Ogie N.A., Oyejide O.J., Akusu O.M., Udumebaye J.E. Effect of compaction on thermal conductivity of aluminum powder. *International Journal of Emerging Engineering Research and Technology*. 2018;6(2):1–5.
 20. Kumar V.R., Mahesh N.S., Anwar M.I. Numerical analysis of powder compaction to obtain high relative density in ‘601AB’ aluminum powder. *SasTech Journal*. 2012;11(1):79–84.
 21. Radu Muresan. Research into the warm compaction of metal powders. *Materials Research Proceedings*. 2018;8: 152–156. <http://dx.doi.org/10.21741/9781945291999-17>
 22. Няфкин А.Н., Шавнев А.А., Курбаткина Е.И., Косолапов Д.В. Исследование влияния размера частиц карбида кремния на температурный коэффициент линейного расширения композиционного материала на основе алюминиевого сплава. *Труды ВИАМ*. 2020;(2):41–49.
<https://dx.doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-2-41-49>
- Nyafkin A.N., Shavnev A.A., Kurbatkina E.I., Kosolapov D.V. Studying the effect of silicon carbide particle size on the thermal coefficient linear expansion of the composite material based on aluminum alloy. *Trudy VIAM*. 2020;(2):41–49. (In Russ.).
<https://dx.doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-2-41-49>

Сведения об авторах



Information about the Authors

Андрей Николаевич Няфкин – начальник участка лаборатории № 626, Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ).

✉ E-mail: andrey.viam@mail.ru

Дмитрий Викторович Косолапов – заместитель начальника лаборатории № 626, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

✉ E-mail: d.kosolapov87@gmail.com

Елена Игоревна Курбаткина – к.т.н., начальник лаборатории № 626, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

ORCID: 0000-0001-8458-2332

✉ E-mail: elena.kurbatkina@mail.ru

Andrey N. Nyafkin – Head of the Section of Laboratory No. 626, All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials of the National Research Center “Kurchatov Institute” – VIAM (NRC “Kurchatov Institute” – VIAM).

✉ E-mail: andrey.viam@mail.ru

Dmitry V. Kosolapov – Deputy Head of Laboratory No. 626, NRC “Kurchatov Institute” – VIAM.

✉ E-mail: d.kosolapov87@gmail.com

Elena I. Kurbatkina – Cand. Sci. (Eng.), Head of Laboratory No. 626, NRC “Kurchatov Institute” – VIAM.

ORCID: 0000-0001-8458-2332

✉ E-mail: elena.kurbatkina@mail.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

А. Н. Няфкин – формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, подготовка экспериментов, подбор режимов деформационно-термической обработки, написание текста статьи.

Д. В. Косолапов – приготовление смеси и проведение деформационно-термической обработки, анализ полученных результатов экспериментов и исследований свойств образцов, выполнение расчетов.

Е. И. Курбаткина – научное руководство, корректировка текста, корректировка выводов.

A. N. Nyafkin – conceptualized the main ideas, defined the study’s objectives, formulated the research questions, devised experimental protocols, determined modes of thermomechanical treatment, and authored the paper’s content.

D. V. Kosolapov – prepared mixtures, conducted thermomechanical treatments, analyzed experimental outcomes, assessed sample properties, performed calculations, and contributed to data interpretation.

E. I. Kurbatkina – provided scientific supervision, reviewed and revised the manuscript, refined conclusions, and ensured textual accuracy.

Статья поступила 07.04.2022 г.
 Доработана 05.06.2023 г.
 Принята к публикации 01.07.2023 г.

Received 07.04.2022
 Revised 05.06.2023
 Accepted 01.07.2023



УДК 542.943:546.831

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-3-30-37>

Научная статья

Research article



Особенности высокотемпературного окисления керамического материала $\text{ZrB}_2\text{-SiC-La}_2\text{O}_3$, полученного искровым плазменным спеканием

В. Б. Кульметьева, В. Э. Чувашов, К. Н. Лебедева,
С. Е. Порозова[✉], М. Н. Каченюк

Пермский национальный исследовательский политехнический университет
Россия, 614000, г. Пермь, Комсомольский пр-т, 29

✉ sw.porozova@yandex.ru

Аннотация. Исследовано влияние добавки La_2O_3 на окисление керамики состава, об. %: $80\text{ZrB}_2\text{-}20\text{SiC}$. В качестве исходных материалов использовали диборид циркония (ООО ДПТП «Вега», Россия), карбид кремния марки 63С (ОАО «Волжский абразивный завод», Россия) и концентрат гидроксида лантана (ОАО «Соликамский магниевый завод», Россия), содержание элементов в котором составляло, мас. %: La – 54,2, Nd – 4,3, Pr – 2,8, остальные – менее 0,1. Содержание La_2O_3 в шихте варьировалось: 0, 2 и 5 об. %. Смешивание порошков проводили с использованием планетарной мельницы в течение 2 ч в этиловом спирте, соотношение мелющих тел и порошка составляло 3:1. Консолидацию порошков осуществляли методом искрового плазменного спекания при температуре 1700°C и давлении прессования 30 МПа со скоростью нагрева $50^\circ\text{C}/\text{мин}$ и изотермической выдержкой 5 мин. Окисление проводили на воздухе при температуре 1200°C , общее время окисления составило 20 ч. Наиболее интенсивное увеличение массы отмечено в течение первых 2–4 ч испытаний. По истечении 20 ч наименьшее увеличение массы наблюдалось у образцов с добавкой 5 об. % La_2O_3 . Установлено, что вне зависимости от наличия La_2O_3 карбид кремния первым подвергается окислению. В образцах без добавки La_2O_3 окисленный слой состоит преимущественно из моно- и диоксида кремния, тогда как в образцах с La_2O_3 большую часть окисленного слоя составляют ZrSiO_4 и ZrO_2 . Таким образом, установлено, что введение La_2O_3 интенсифицирует процесс формирования циркона, что способствует замедлению процессов окисления.

Ключевые слова: окисление, искровое плазменное спекание, диборид циркония, карбид кремния, оксид лантана, окисленный слой, энергодисперсионный анализ, элементный состав

Для цитирования: Кульметьева В.Б., Чувашов В.Э., Лебедева К.Н., Порозова С.Е., Каченюк М.Н. Особенности высокотемпературного окисления керамического материала $\text{ZrB}_2\text{-SiC-La}_2\text{O}_3$, полученного искровым плазменным спеканием. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2023;17(3):30–37.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-3-30-37>

High-temperature oxidation of $\text{ZrB}_2\text{-SiC-La}_2\text{O}_3$ ceramic material produced via spark plasma sintering

V. B. Kulmetyeva, V. E. Chuvashov, K. N. Lebedeva,
S. E. Porozova[✉], M. N. Kachenyuk

Perm National Research Polytechnic University
29 Komsomolsky Prosp., Perm 614000, Russia

✉ sw.porozova@yandex.ru

Abstract. The study investigated the influence of La_2O_3 addition on the oxidation properties of composite ceramics with a composition of 80 vol. % ZrB_2 and 20 vol. % SiC . The source materials utilized in this study included zirconium diboride (DPPT Vega LLC., Russia),

grade 63C silicon carbide (Volzhsky Abrasive Works JSC, Russia), and lanthanum hydroxide concentrate (Solikamsk Magnesium Plant JSC, Russia), with the following elemental content (wt. %): La – 54.2, Nd – 4.3, Pr – 2.8, and trace amounts of other elements (<0.1). The La_2O_3 content in the charge varied between 0, 2 and 5 vol. %. The powders were mixed in a planetary mill with ethyl alcohol as the medium for 2 h, using a grinding media to powder ratio of 3:1. Consolidation of the powders was achieved through spark plasma sintering at 1700 °C, applying a pressing pressure of 30 MPa. The heating rate was 50 °C/min, and the isothermal holding time was 5 min. Oxidation was carried out in air at 1200 °C and the total oxidation time was 20 h. Oxidation experiments were conducted in air at 1200 °C, with a total oxidation time of 20 h. It was observed that the most significant weight gain occurred within the first 2–4 h of testing. Specimens containing 5 vol. % La_2O_3 exhibited the smallest weight gain after 20 h of exposure. Regardless of the presence of La_2O_3 , silicon carbide was found to be the first material to undergo oxidation. In specimens without La_2O_3 addition, the oxidized layer mainly consisted of silicon monoxide and dioxide. In contrast, specimens with La_2O_3 exhibited a predominantly oxidized layer composed of $ZrSiO_4$ and ZrO_2 . The study revealed that the introduction of La_2O_3 intensified the formation of zircon, which subsequently slowed down the oxidation processes in the material.

Keywords: oxidation, spark plasma sintering, zirconium diboride, silicon carbide, lanthanum oxide, oxidized layer, energy dispersive analysis, elemental composition

For citation: Kulmetyeva V.B., Chuvashov V.E., Lebedeva K.N., Porozova S.E., Kachenjuk M.N. High-temperature oxidation of ZrB_2 –SiC– La_2O_3 ceramic material produced via spark plasma sintering. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(3): 30–37. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-3-30-37>

Введение

На сегодняшний день актуальной задачей является разработка материалов, способных длительное время работать в окислительных средах при высоких температурах [1–3]. В связи с этим особый интерес вызывает ультравысокотемпературная керамика (УВТК), представляющая собой композиционный материал с керамической матрицей и структурой, защищающей поверхность от окисления [1; 4; 5]. Для создания таких материалов проводится целенаправленный подбор добавочных фаз, способствующих образованию поверхностных структур, устойчивых к длительному воздействию окислительных сред при высоких температурах. Одними из наиболее распространенных примеров УВТК являются композиционные материалы на основе боридов циркония или гафния, имеющие высокую теплопроводность и стойкость к термоудару [6].

Вследствие сильных ковалентных связей и низкого коэффициента самодиффузии для спекания порошков боридов циркония и гафния необходима температура выше 1950 °C [7; 8]. Активацию процесса спекания обычно проводят, используя спекающие добавки SiC и Si_3N_4 , La_2O_3 и LaB_6 [9; 10], силициды тантала, титана, циркония, молибдена и др. Оптимальным составом считается соотношение, об. %: $80ZrB_2$ –20SiC [11; 12]. Высокотемпературное окисление данной керамики способствует образованию на поверхности защитного многослойного покрытия ZrO_2 – SiO_2 , а также боросиликатного стекла, способного затягивать трещины и поры на поверхности УВТК за счет создания газонепроницаемой пленки, которая, в том числе, препятствует диффузии кислорода внутрь материала [13; 14].

Относительно новым методом, позволяющим для некоторых материалов существенно снизить температуру и время спекания, является искровое плаз-

менное спекание (ИПС) в вакууме или атмосфере аргона [15]. Фазовый состав, структура и окислительные свойства образующихся при этом композиционных материалов на основе боридов, несмотря на наличие исследований в этом направлении, изучены недостаточно [15–17].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния добавки La_2O_3 на окислительные свойства композиционной керамики состава, об. %: $80ZrB_2$ –20SiC.

Материалы и методики эксперимента

В качестве исходных материалов использовали:

- диборид циркония (ООО ДПТП «Вега», Россия);
- концентрат гидроксида лантана (ОАО «Соликамский магниевый завод», Россия), содержание элементов в котором составляло, мас. %: La – 54,2, Nd – 4,3, Pr – 2,8, остальные – менее 0,1;
- карбид кремния марки 63C (ОАО «Волжский абразивный завод», Россия).

Гранулометрический состав порошков изучали методом лазерной дифракции света на установке Analysette 22 NanoTec («Fritsch GmbH», Германия). Основной размер частиц порошка ZrB_2 находится в диапазоне от 0,5 до 12 мкм, при этом 97 % из них не превышают 11,1 мкм, средний размер частиц составляет 4,52 мкм. Для порошка SiC характерно бимодальное распределение частиц по размеру, среднее значение которого 3,47 мкм, для порошка $La(OH)_3$ – широкое распределение частиц по размеру при среднем значении 9,76 мкм.

Для перевода гидроксида лантана в оксид проводили отжиг при температуре 600 °C в течение 1 ч в воздушной атмосфере. Смешивание исходных порошков осуществляли в планетарной мельнице САНД в этиловом спирте при соотношении мелющих тел и порошка 3:1 в течение 2 ч при скорости

вращения 160 об/мин. Содержание оксида лантана в смесях составляло 0, 2 и 5 об. %.

Консолидацию образцов осуществляли методом искрового плазменного спекания (ИПС) на установке Dr. Synter SPS-1050b (SPS Syntex, Япония) при температуре 1700 °С. Нагрев со скоростью 50 °С/мин проводили пропусканием импульсного постоянного тока. Температуру контролировали при помощи оптического пирометра по внешней стороне графитовой матрицы. Материал нагружали непосредственно перед началом нагрева постоянной нагрузкой (при давлении 30 МПа), которая снималась после окончания нагрева. С целью предотвращения реакции между спекаемым порошком, матрицей и пуансонами прокладывали графитовую бумагу. Также вокруг пресс-формы оборачивали графитовый войлок для уменьшения тепловых потерь. Изотермическая выдержка составляла 5 мин.

Кажущуюся плотность и открытую пористость спеченных образцов исследовали согласно ГОСТ 2409-2014.

Окисление образцов проводили на воздухе в электропечи с карбидокремневыми нагревателями по следующему режиму: образцы в тиглях помещали в печь, нагретую до 1200 °С, спустя определенное время их доставали и проводили взвешивание для фиксации массы образцов, после чего снова помещали в печь. Общее время высокотемпературного окисления составляло 20 ч.

Фазовый состав образцов изучали методом спектроскопии комбинационного рассеяния света на многофункциональном спектрометре SENTERRA («Bruker», Германия) при длине волны излучающего лазера 532 нм. Обработку данных проводили с использованием программного обеспечения OPUS 6.5.

Микроскопический анализ образцов выполняли на аналитическом автоэмиссионном растровом электронном микроскопе VEGA3 («TESCAN», Чехия). Определение элементного состава осуществляли с помощью детектора Inca X-Act («Oxford Instruments Analytical», Великобритания), используемого для энергодисперсионного анализа элементного состава материалов.

Результаты и их обсуждение

Исследования проводили на материалах, содержащих 0, 2 и 5 об. % La_2O_3 . Существенного изменения кажущейся плотности и открытой пористости образцов после ИПС не отмечено. Во всех вариантах открытая пористость варьируется от 3,5 до 5,5 %.

Окисление образцов проводили на воздухе в течение 20 ч. Временные промежутки фиксации удельного привеса массы образцов увеличивали по мере его снижения. Полученные результаты представлены

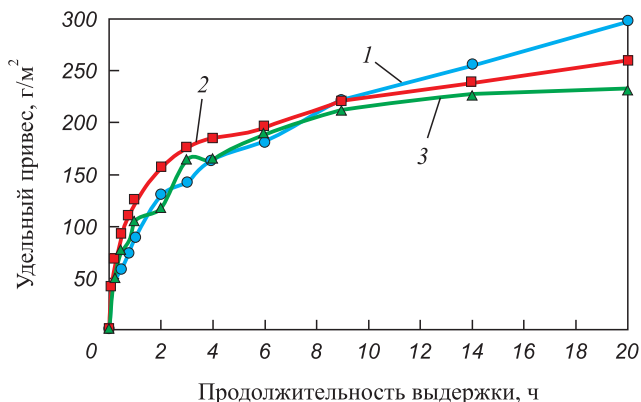


Рис. 1. Удельный привес образцов керамики ZrB_2 -20 об. % SiC с различным содержанием La_2O_3 после окисления в течение 20 ч при $t = 1200$ °С
 La_2O_3 , об. %: 1 – 0, 2 – 2 и 3 – 5

Fig. 1. Specific weight gain of ZrB_2 -20 vol. % SiC ceramic specimens with different content of La_2O_3 after oxidation for 20 h at 1200 °С
 La_2O_3 , vol. %: 1 – 0, 2 – 2 and 3 – 5

на рис. 1. Наиболее интенсивный прирост массы происходит в течение первых 2–4 ч испытаний.

Наименьшее увеличение массы после 20 ч выдержки наблюдалось у образцов с добавкой 5 об. % La_2O_3 . Можно отметить, что вплоть до 9 ч выдержки различия удельного привеса образцов минимальны, и только при дальнейшем увеличении времени окисления влияние La_2O_3 на стойкость материала к окислению становится более заметным.

Известно, что в композиционных материалах на основе ZrB_2 стойкость к высокотемпературному окислению во многом зависит от состава образующегося на поверхности защитного слоя [18]. Изломы образцов изучены с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного анализа. Получены СЭМ-изображения и карты распределения кремния, циркония и бора в образцах (рис. 2: спектр 1 – съемка поверхностного слоя образца; спектр 2 – существенно отличающаяся по внешнему виду внутренняя структура; спектр 3 – более глубокий слой материала).

В образце без добавки La_2O_3 кремнийсодержащие фазы образуют на его поверхности (спектр 1) сплошной защитный слой. При введении La_2O_3 содержание кремния на поверхности образца также выше (спектр 1), чем в последующих слоях (спектры 2 и 3). Однако их толщина существенно меньше. На рис. 3 представлена гистограмма, иллюстрирующая толщину окисленных слоев, рассчитанную на основании анализа микроструктуры материала (см. рис. 2).

В табл. 1 приведены результаты энергодисперсионного анализа элементного состава образцов после окисления в течение 20 ч. В первом слое он одинаков во всех трех случаях. В спектрах отсутствует бор,

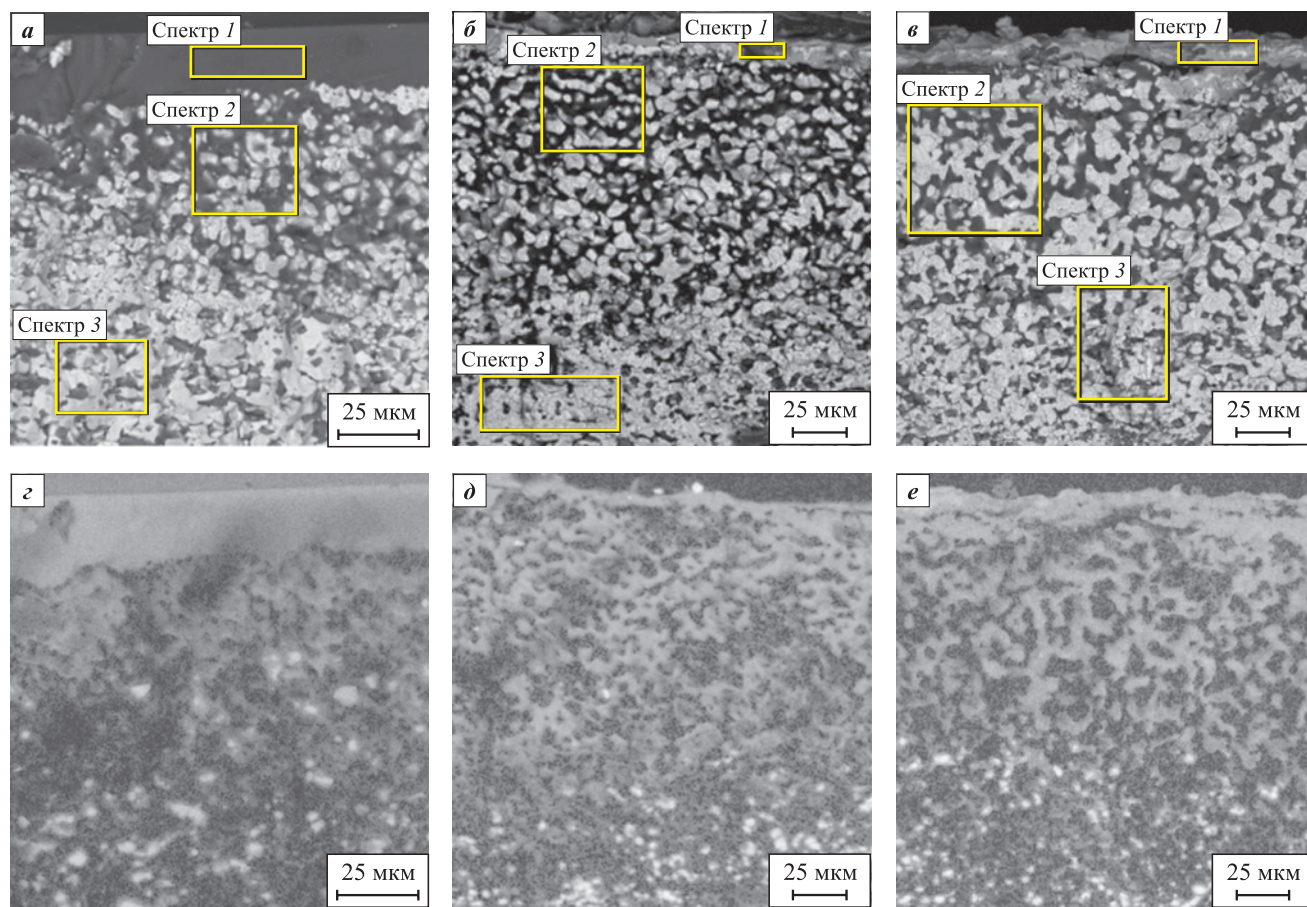


Рис. 2. СЭМ-изображения изломов (а–в) и карты распределения кремния (z–e) после окисления в течение 20 ч образцов состава $\text{ZrB}_2\text{-20 об. \% SiC}$

Добавка La_2O_3 , об. %: 0 (а, z), 2 (б, д) и 5 (в, е)

Белый и светло-серый цвета на картах распределения – кремнийсодержащие фазы

Fig. 2. SEM-images of fractures (a–в) and silicon distribution maps (z–e) after oxidation for 20 h of $\text{ZrB}_2\text{-20 vol. \% SiC}$ specimens

Addition of La_2O_3 , vol. %: 0 (a, z), 2 (б, д) and 5 (в, е)

White and light gray colors on distribution maps – silicon-containing phases

Таблица 1. Результаты энергодисперсионного анализа элементного состава образцов после окисления в течение 20 ч

Table 1. Outcomes of the energy dispersive analysis of the elemental composition of the specimens after oxidation for 20 h

Местоположение съемки (см. рис. 2)	Элементный состав (мас. %) при содержании добавки La_2O_3 , об. %		
	0	2	5
Спектр 1 Верхний слой	O – 40,43 Si – 54,45 Zr – 2,90	O – 33,36 Si – 12,12 Zr – 54,52	O – 41,41 Si – 12,06 Zr – 46,53
Спектр 2 Окисленный промежуточный слой	O – 38,25 Si – 11,33 Zr – 47,81	O – 46,39 Si – 5,80 Zr – 36,77 B – 9,79 La – 0,55	O – 45,47 Si – 6,10 Zr – 46,96
Спектр 3 Окисленный слой	O – 8,34 Si – 8,43 Zr – 48,42 B – 34,50	O – 24,96 Si – 3,45 Zr – 57,90 B – 13,13	O – 33,16 Si – 5,28 Zr – 53,60 B – 7,58

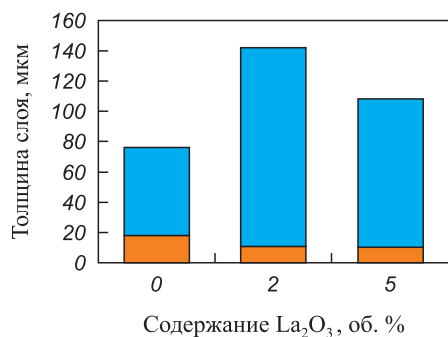


Рис. 3. Зависимость толщины окисленных слоев на поверхности образцов состава ZrB₂–20 об. % SiC без добавки и с введением 2 и 5 об. % La₂O₃ после окисления в течение 20 ч
■ – спектр 1, ■ – спектр 2 (см. рис. 2)
 Третий слой не приведен, так как в зону съемки он попал лишь частично

Fig. 3. Dependence of the thickness of oxidized layers on the surface of specimens of the ZrB₂–20 vol. % SiC composition without additives and with addition of 2 and 5 vol. % La₂O₃ after oxidation for 20 h
■ – spectrum 1, ■ – spectrum 2 (see Fig. 2)
 The third layer is not shown because it was only partially in the imaging area

который, как и все элементы второго периода таблицы Менделеева, очень неуверенно фиксируется спектральными методами [19].

В табл. 2 приведены результаты расчета атомного состава слоев (данные после учета атомного веса элементов рассчитывали до первого знака после запятой и умножали на 10).

Предполагаемый химический состав основан на известном составе исходных образцов и полученных соотношениях элементов в слоях. Основные возможные стехиометрические фазы представлены в табл. 2. Возможность образования монооксида кремния в качестве кристаллического соединения зафиксирована неоднократно [20–22].

Следует принять во внимание также и возможность образования нестехиометрических соединений, боросиликатных и боратных стекол [23].

Наличие циркона (ZrSiO₄) и моноклинного диоксида циркония (ZrO₂) в качестве основных фаз окисленного материала подтверждено методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (рис. 4) [24]. Съемку проводили с поверхности образцов, т.е. снимали первый слой. Приведен один из полученных спектров, остальные идентичны. Различия только в соотношении интенсивности пиков основных фаз. Отсутствие линий оксидов кремния у образца без добавки лантана можно объяснить тем,

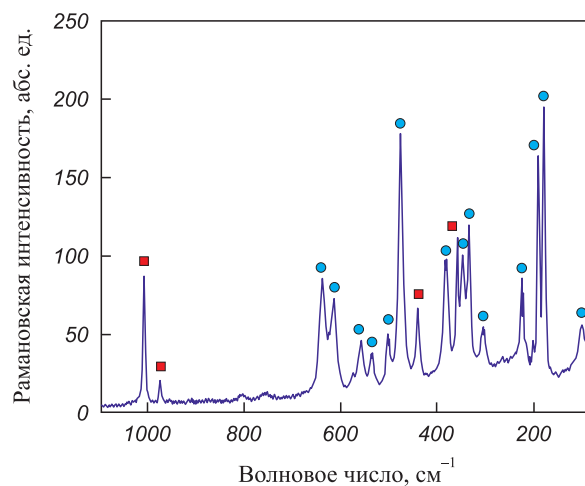


Рис. 4. Фрагмент КР-спектра верхнего окисленного слоя на поверхности образца состава с добавкой 5 об. % La₂O₃ после окисления в течение 20 ч
 Обозначения кристаллических фаз:
■ – циркон; ● – моноклинный диоксид циркония

Fig. 4. Fragment of the Raman spectrum of the upper oxidized layer on the surface of a specimen with addition of 5 vol. % La₂O₃ after oxidation for 20 h
 Designations of crystalline phases:
■ – zircon; ● – monoclinic zirconium dioxide

Таблица 2. Соотношение элементов в слоях после окисления

Table 2. Ratio of elements in the layers after oxidation

Местоположение съемки (см. рис. 2)	Соотношение элементов и наиболее вероятный химический состав при содержании La ₂ O ₃ , об. %		
	0	2	5
Спектр 1 Верхний слой	Zr _{0,3} Si ₁₉ O ₂₅ SiO ₂ и SiO	Zr ₆ Si ₄ O ₂₁ ZrSiO ₄ и ZrO ₂ Незначительный избыток кислорода	Zr ₅ Si ₄ O ₂₆ ZrSiO ₄ и ZrO ₂ Избыток кислорода
Спектр 2 Окисленный промежуточный слой	Zr ₅ Si ₄ O ₂₄ ZrSiO ₄ и ZrO ₂ Избыток кислорода	Zr ₄ Si ₂ O ₂₉ B ₉ ZrB ₂ , ZrSiO ₄ Избыток кислорода	Zr ₅ Si ₂ O ₂₈ ZrSiO ₄ и ZrO ₂ Избыток кислорода
Спектр 3 Окисленный слой	Zr ₅ Si ₃ O ₅ B ₃₂ ZrB ₂ , SiO ₂ или SiO Значительный избыток бора	Zr ₆ SiO ₁₆ B ₁₂ ZrB ₂ , SiO ₂ Избыток кислорода	Zr ₆ Si ₂ O ₂₁ B ₇ ZrB ₂ , ZrSiO ₄ Избыток кислорода

что в данном случае хорошо окристаллизованные фазы 2-го слоя препятствуют выявлению аморфных или скрытокристаллических фаз оксидов кремния.

Распределения циркония на поверхности образцов без La_2O_3 и с его добавкой имеют существенное различие (рис. 5, а–в). В первом случае ZrO_2 , несмотря на его общее незначительное содержание (см. табл. 1), распределен достаточно равномерно (рис. 5, а). По-видимому, он входит в состав лидирующих кремнийсодержащих фаз. Добавка оксида лантана приводит к росту зерен цирконийсодержащих фаз и появлению агломератов и крупных пор между этими фазами. Образование оксидов кремния в данном случае маловероятно.

На рис. 5, г приведен фрагмент карты распределения бора в верхнем слое образца, содержащего 5 об. % La_2O_3 , соответствующий фрагменту карты распределения циркония на рис. 5, в. Учитывая то, что зафиксировать бор при определении массового содержания элементов не удалось (см. табл. 1), можно утверждать, что он входит в состав силикатных стекол (см. рис. 2, е), заполняющих промежутки между зернами циркония и диоксида циркония [25].

Таким образом, на поверхности образцов без добавок La_2O_3 образуются фазы, содержащие оксиды кремния с примесью оксидов бора и циркония. При наличии добавок La_2O_3 основными фазами являются диоксид циркония и циркон, также отмечен избыток кислорода. Ни один из вариантов не является существенным препятствием для проникновения кислорода вглубь материала. При этом наличие оксида лантана, по-видимому, интенсифицирует процесс формирования циркония – значительно более устойчивой к тер-

моудару фазы, чем моноклинный диоксид циркония, и способствует замедлению процесса окисления.

Закключение

В работе исследовано влияние добавки La_2O_3 на окислительные свойства композиционной керамики состава, об. %: $80\text{ZrB}_2\text{-}20\text{SiC}$, консолидированной искровым плазменным спеканием. Исследования проводили на материалах без добавки и содержащих 2 и 5 об. % La_2O_3 . Во всех случаях SiC является «жертвенным» материалом, так как первым подвергается окислению. При этом поверхностный слой образцов без добавки La_2O_3 содержит практически только SiO_2 и SiO, в то время как основными фазами поверхностного слоя образцов с добавками La_2O_3 являются ZrSiO_4 и ZrO_2 .

Таким образом, введение La_2O_3 интенсифицирует процесс формирования циркония, способствует замедлению процессов окисления, но не препятствует проникновению кислорода вглубь материала.

Список литературы / References

1. Григорьев О.Н., Фролов Г.А., Евдокименко Ю.И., Кисель В.М., Панасюк А.Д., Мелак Л.М., Котенко В.А., Коротеев А.В. Ультравысокотемпературная керамика для авиационно-космической техники. *Авиационно-космическая техника и технология*. 2012;8(95):119–128. Grigor'ev O.N., Frolov G.A., Evdokimenko Ju.I., Kisel' V.M., Panasjuk A.D., Melah L.M., Kotenko V.A., Koroteev A.V. Ultra-high temperature ceramics for aerospace technology. *Aviacionno-kosmicheskaja tehnika i tehnologija*. 2012;8(95):119–128. (In Russ.).
2. Нарущкая А.С., Истомина Н.Д. Окислительное поведение высокотемпературных керамик на основе диборида циркония. Перспективы развития фундаментальных наук. В сб.: *Труды XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (Томск, 27–30 апреля 2021 г.)*. Т. 2. Химия. Под ред. И.А. Курзиной, Г.А. Вороновой. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2021. С. 164–166.
3. Яцюк И.В., Потанин А.Ю., Рупасов С.И., Левашов Е.А. Кинетика и механизм высокотемпературного окисления керамических материалов в системе $\text{ZrB}_2\text{-SiC-MoSi}_2$. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2017;(6): 63–69. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2017-6-63-69> Iatsyuk I.V., Potanin A.Yu., Rupasov S.I., Levashov E.A. Kinetics and high-temperature oxidation mechanism of ceramic materials in $\text{ZrB}_2\text{-SiC-MoSi}_2$ system. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2018;59(1):76–81. <https://doi.org/10.3103/S1067821218010157>
4. Житнюк С.В. Бескислородные керамические материалы для аэрокосмической техники (обзор). *Труды ВИАМ*. 2018;(8):81–88. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2018-0-8-81-88>

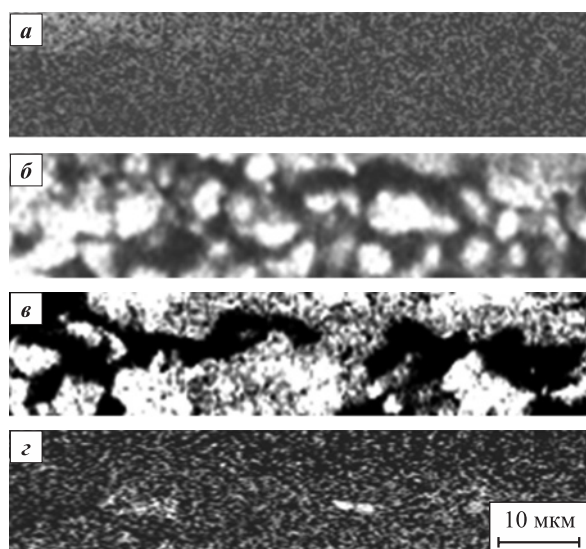


Рис. 5. Фрагменты карт распределения циркония (а–в) и бора (з)

Fig. 5. Fragments of distribution maps of zirconium (a–v) and boron (z)

- Zhitnyuk S.V. Oxygen-free ceramic materials for the space technics (review). *Trudy VIAM*. 2018;(8):81–88. (In Russ.).
<https://doi.org/10.18577/2307-6046-2018-0-8-81-88>
5. Пойлов В.З., Прямилова Е.Н. Термодинамика окисления боридов циркония и гафния. *Журнал неорганической химии*. 2016;61(1):59–62.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X16010190>
Poilov V.Z., Pryamilova E.N. Thermodynamics of oxidation of zirconium and hafnium borides. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2016;61(1):55–58.
<https://doi.org/10.1134/S0036023616010198>
6. Li W., Cheng T., Li D., Fang D. Numerical simulation for thermal shock resistance of ultra high temperature ceramics considering the effects of initial stress field. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2011;1–7:757543.
<https://doi.org/10.1155/2011/757543>
7. Rangaraj L., Surecha S.J., Divakar C., Jayaram V. Low-temperature processing of ZrB₂-ZrC composites by reactive hot pressing. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2008;39(7):1496–1505.
<https://doi.org/10.1007/s11661-008-9500-y>
8. Gasch M.J., Ellerby D.T., Johnson S.M. Ultra high temperature ceramic composites. In: *Handbook of Ceramic Composites*. Boston: Springer, 2005. P. 197–224.
https://doi.org/10.1007/0-387-23986-3_9
9. Gozalez-Julian J., Cedillos-Barraza O., Döring S. Enhanced oxidation resistance of ZrB₂/SiC composite through in situ reaction of gadolinium oxide in patterned surface cavities. *Journal of the European Ceramic Society*. 2014;34(16):4157–4166.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.07.015>
10. Paul A., Jayaseelan D.D., Venugopal S., Zapata-Solvas E., Binner J., Vaidyanathan B., Heaton A., Brown P., Lee W.E. UHTC composites for hypersonic applications. *American Ceramic Society Bulletin*. 2012; 91(1):22–29.
11. Chamberlain A., Fahrenholtz W., Hilmas G., Ellerby D. Oxidation of ZrB₂-SiC ceramics under atmospheric and reentry conditions. *Refractory Applications Transactions*. 2005;1(2):1–8.
12. Bellosi A., Monteverde F. Fabrication and properties of zirconium diboride-based ceramics for UHT applications. In: *Proc. 4th European Workshop. «Hot Structures and Thermal Protection Systems for Space Vehicles»* (Palermo, Italy 26–29 November 2002). Paris: European Space Agency, 2003. P. 65–71.
13. Justin J.F., Jankowiak A. Ultra high temperature ceramics: densification, properties and thermal stability. *AerospaceLab Journal*. 2011;3:1–11.
14. Bellosi A., Guicciardi S., Medri V., Monteverde F., Scitti D., Silvestroni L. Processing and properties of ultra-refractory composites based on Zr- and Hf-borides: state of the art and perspectives. In: *Boron rich solids: Sensors, ultra high temperature ceramics, thermoelectrics, armor*. 2011, P. 147–160. <https://doi.org/10.1007/978-90-481-9818-4>
15. Sonber J. K., Suri A. K. Synthesis and consolidation of zirconium diboride: review. *Advanced in applied ceramics. Structural, Functional and Bioceramics*. 2011;110(6): 321–334.
<https://doi.org/10.1179/1743676111Y.0000000008>
16. Sciti D., Silvestroni L., Bellosi A. Fabrication and properties of HfB₂-MoSi₂ composites produced by hot pressing and spark plasma sintering. *Journal of Materials Science*. 2006;21(6):1460–1466.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2006.0180>
17. Перевислов С.Н., Несмелов Д.Д., Томкович М.В. Получение материалов на основе SiC и Si₃N₄ методом высокотемпературного плазменного спекания. *Физика твердого тела. Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского*. 2013;2(2):107–114.
Perevislov S.N., Nesmelov D.D., Tomkovich M.V. SiC and Si₃N₄-based materials obtained by spark plasma sintering. *Fizika tverdogo tela. Vestnik Nizhegorodskogo universiteta imeni N.I. Lobachevskogo*. 2013;2(2):107–114. (In Russ.).
18. Hurbert D.M., Jiang D., Dudina D.V., Mukherjee A.K. The synthesis and consolidation of hard materials by spark plasma sintering. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2009;27(2):367–375.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2008.09.011>
19. Хиллер В.В. Рентгеноспектральный микроанализ содержания бора в сердцевине заготовок оптоволокна. Проблемы теоретической и экспериментальной химии. В сб.: *Тезисы докладов XXIV Российской молодежной научной конференции, посвященной 170-летию открытия химического элемента рутений* (Екатеринбург, 23–25 апреля 2014 г.). Екатеринбург: Изд-во УрФУ, 2014. С. 80–81.
20. Грибов Б.Г., Зиновьев К.В., Калашник О.Н., Герасименко Н.Н., Смирнов Д.И., Суханов В.Н. Структура и фазовый состав монооксида кремния. *Известия вузов. Электроника*. 2011;4(90):3–8.
Gribov B.G., Zinov'ev K.V., Kalashnik O.N., Gerasimenko N.N., Smirnov D.I., Sukhanov V.N. Structure and phase composition of silicon monoxide. *Semiconductors*. 2012;46(13):1576–1579.
<https://doi.org/10.1134/S106378261213009X>
21. Al Kaabi Khalid, Prasad Dasari L.V.K., Kroll P. Silicon monoxide at 1 atm and elevated pressures: Crystalline or Amorphous? *Journal of the American Chemical Society*. 2014;136(9):3410–3423.
<https://doi.org/10.1021/ja409692c>
22. Грибов Б.Г., Зиновьев К.В., Калашник О.Н., Герасименко Н.Н., Смирнов Д.И., Суханов В.Н. Выращивание нанокристаллического кремния из матрицы аморфного монооксида кремния. *Известия вузов. Электроника*. 2012;96(4):13–18.
Gribov B.G., Zinov'ev K.V., Kalashnik O.N., Gerasimenko N.N., Smirnov D.I., Sukhanov V.N. Growth of nanocrystalline silicon from a matrix of amorphous silicon monoxide. *Semiconductors*. 2013;47(13):1684–1686.
<https://doi.org/10.1134/S1063782613130071>
23. Ehrhart D. Structure, properties and applications of borate glasses. *Glass Technology: European Journal of Glass Science and Technology. Part A*. 2000;41(6):182–185.
24. Орлов Р.Ю., Вигасина М.Ф., Успенская М.Е. Спектры комбинационного рассеяния минералов: Справочник. М.: ГЕОС, 2007. 142 с.

25. Баньковская И.Б., Коловертнов Д.В. Влияние режима термообработки на состав и структуру композитов системы ZrB_2 -SiC. *Физика и химия стекла*. 2013;39(5):816–828.

Ban'kovskaya I.B., Kolovertnov D.V. Effect of the thermal treatment mode on the composition and structure of ZrB_2 -SiC system composites. *Glass Physics and Chemistry*. 2013;39(5); 579–588. <https://doi.org/10.1134/S1087659613050027>

Сведения об авторах



Валентина Борисовна Кульметьева – к.т.н., доцент кафедры механики композиционных материалов и конструкций (МКМК), Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ).

ORCID: 0000-0002-5214-0932

E-mail: kulmetevavb@pstu.ru

Вячеслав Эдуардович Чувашов – аспирант кафедры МКМК, ПНИПУ.

ORCID: 0009-0000-0171-2024

E-mail: slavachuvashov@yandex.ru

Ксения Николаевна Лебедева – магистрант кафедры МКМК, ПНИПУ.

ORCID: 0009-0003-6134-2952

E-mail: lebedkseni@mail.ru

Светлана Евгеньевна Порозова – д.т.н., профессор кафедры МКМК, ПНИПУ.

ORCID: 0000-0001-5835-9727

E-mail: sw.porozova@yandex.ru

Максим Николаевич Каченюк – д.т.н., доцент кафедры МКМК, ПНИПУ.

ORCID: 0000-0001-7476-9734

E-mail: maxxkach@yandex.ru

Information about the Authors

Valentina B. Kulmetyeva – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Mechanics of Composite Materials and Structures, Perm National Research Polytechnic University (PNRPU).

ORCID: 0000-0002-5214-0932

E-mail: kulmetevavb@pstu.ru

Vyacheslav E. Chuvashov – PhD student, Department of Mechanics of Composite Materials and Structures, PNRPU.

ORCID: 0009-0000-0171-2024

E-mail: slavachuvashov@yandex.ru

Kseniya N. Lebedeva – Master's Student, Department of Mechanics of Composite Materials and Structures, PNRPU.

ORCID: 0009-0003-6134-2952

E-mail: lebedkseni@mail.ru

Svetlana E. Porozova – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Department of Mechanics of Composite Materials and Structures, PNRPU.

ORCID: 0000-0001-5835-9727

E-mail: sw.porozova@yandex.ru

Maksim N. Kachenyuk – Dr. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Mechanics of Composite Materials and Structures, PNRPU.

ORCID: 0000-0001-7476-9734

E-mail: maxxkach@yandex.ru

Вклад авторов



В. Б. Кульметьева – постановка цели и задач исследования, формирование основной концепции, проведение термоциклирования образцов.

В. Э. Чувашов – подготовка шихты для проведения искрового плазменного спекания, подготовка и проведение высокотемпературного окисления, проведение расчетов, анализ полученных результатов экспериментов, обработка результатов исследований.

К. Н. Лебедева – анализ полученных результатов экспериментов, обработка результатов исследований, подготовка текста статьи.

С. Е. Порозова – научное руководство, обработка результатов исследований, подготовка и корректировка текста статьи.

М. Н. Каченюк – проведение искрового плазменного спекания.

Contribution of the Authors

V. B. Kulmetyeva – conceptualization, goal setting, research objectives formulation, and thermal cycling of specimens.

V. E. Chuvashov – preparation of charge for spark plasma sintering, conducting high-temperature oxidation, data analysis, experimental results interpretation, of research result processing.

K. N. Lebedeva – analysis of experimental results, research results processing, article writing.

S. E. Porozova – scientific supervision, research results processing, text preparation and editing.

M. N. Kachenyuk – conducting spark plasma sintering.

Статья поступила 22.06.2022 г.
Доработана 11.11.2022 г.
Принята к публикации 19.12.2022 г.

Received 22.06.2022
Revised 11.11.2022
Accepted 19.12.2022



УДК 621.452.322:678.073

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-3-38-46>

Научная статья

Research article



Расчет глубины проникновения реакции при химическом газофазном осаждении нитрида бора в пористых телах

А. Н. Тимофеев¹, А. С. Разина¹✉, П. А. Тимофеев¹, А. Г. Бодян²

¹ АО «Композит»

Россия, 141070, Московская обл., г. Королев, ул. Пионерская, 4

² Технологический университет им. А.А. Леонова (МГОТУ)

Россия, 141070, Московская обл. г. Королев, ул. Гагарина, 42

✉ as.razina@gmail.com

Аннотация. Проведенные с помощью программного комплекса «TERRA» термодинамические расчеты системы B–Cl–N–H показали, что введение водорода в систему B–Cl резко снижает термодинамическую устойчивость BCl₃ с возможностью образования бора в конденсированной фазе, а добавка аммиака, который содержит водород, приводит к образованию нитрида бора в широком интервале температур. Анализ кинетических зависимостей показывает наличие трех областей процесса осаждения нитрида бора: К – кинетическая область (от 1400 К и ниже), Д – диффузионная область (от 1800 К и выше) и П – переходная область. Для кинетической области определена энергия активации процесса $E_a = 134$ кДж/моль. В диапазоне температур 1023–1123 К получены линейные зависимости. Для расчетов глубины проникновения процесса осаждения нитрида бора в пористое тело было принято, что газовая смесь состоит из трихлорида бора, аммиака и аргона (BCl₃ + NH₃ + 30Ar). Результаты расчетов показали, что реагентом, лимитирующим глубину проникновения, является трихлорид бора. Были определены глубины проникновения процесса химического осаждения нитрида бора из газовой фазы (CVI-BN – *chemical vapor infiltration boron nitride*) при давлении 0,1 кПа в температурном интервале 1100–1400 К при диаметрах пор 1, 10, 30, 100, 200 и 300 мкм. При наличии результатов порометрии конкретной преформы полученные зависимости глубины проникновения процесса CVI-BN в пористое тело от температуры при определенных условиях позволяют оценить необходимые параметры процессов формирования интерфазы из пиролитического нитрида бора.

Ключевые слова: пиролитический нитрид бора (ПНБ), интерфазное покрытие, термодинамический расчет, химическое осаждение нитрида бора из газовой фазы

Для цитирования: Тимофеев А.Н., Разина А.С., Тимофеев П.А., Бодян А.Г. Расчет глубины проникновения реакции при химическом газофазном осаждении нитрида бора в пористых телах. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2023;17(3):38–46. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-3-38-46>

Calculating the penetration depth of reaction in chemical gas-phase deposition of boron nitride within porous bodies

A. N. Timofeev¹, A. S. Razina¹✉, P. A. Timofeev¹, A. G. Bodyan²

¹ JSC “Kompozit”

4 Pionerskaya Str., Korolyov, Moscow region 141070, Russia

² Leonov University of Technology

42 Gagarina Str., Korolyov, Moscow region 141070, Russia

✉ as.razina@gmail.com

Abstract. The thermodynamic calculations conducted using the TERRA software package for the B–Cl–N–H system revealed that the inclusion of hydrogen into the B–Cl system significantly diminishes the thermodynamic stability of BCl₃ with the possibility

of boron formation in the condensed phase. On the other hand, the introduction of ammonia, which includes hydrogen, results in the synthesis of boron nitride across a broad temperature spectrum. The analysis of kinetic relationships uncovered three distinct regions in the boron nitride deposition process: *K* – kinetic region (up to 1400 K), *D* – diffusion region (above 1800 K) and *T* – transition region. The activation energy for the kinetic region was calculated as $E_a = 134$ kJ/mol. Within the temperature range of 1023–1123 K, linear dependences were observed. The computation of the penetration depth for the boron nitride deposition process assumed a gas mixture of boron trichloride, ammonia, and argon ($\text{BCl}_3 + \text{NH}_3 + 30\text{Ar}$). The results indicated that boron trichloride governs the extent of penetration. The depths of penetration for the chemical vapor infiltration boron nitride (CVI-BN) process, conducted at 0.1 kPa within the temperature range of 1100–1400 K, were determined for pore diameters of 1, 10, 30, 100, 200 and 300 μm . When porosimetry data for a specific preform is available, the acquired penetration depth relationships for the CVI-BN process under specific parameters and process temperatures facilitate the estimation of essential parameters for interphase formation using pyrolytic boron nitride.

Keywords: pyrolytic boron nitride (PBN), interphase coating, thermodynamic calculation, chemical vapor infiltration boron nitride (CVI-BN)

For citation: Timofeev A.N., Razina A.S., Timofeev P.A., Bodyan A.G. Calculating the penetration depth of reaction in chemical gas-phase deposition of boron nitride within porous bodies. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(3):38–46. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-3-38-46>

Введение

Интерес к пиролитическому нитриду бора (ПНБ), обладающему рядом уникальных характеристик (высокие электроизоляционные свойства, химическая стойкость в агрессивных газах, жидкостях и расплавах металлов, термостойкость, небольшой коэффициент поглощения СВЧ-энергии), не ослабевает до настоящего времени [1–5]. Благодаря сочетанию такого комплекса положительных свойств и сохранения их при высоких температурах и в глубоком вакууме этот материал нашел широкое применение в электронике и электротехнике, атомной энергетике и полупроводниковой промышленности, высокотемпературной технике, а также при изготовлении контейнеров и защитных экранов при синтезе особо чистых соединений.

С разработкой волокон карбида кремния и материалов на их основе ПНБ стал применяться в качестве интерфейса между волокном и матрицей, обеспечивая высокие механические характеристики композиционного материала SiC/SiC_m [6–10]. Создание керамических волокон других составов (Si_3N_4 , AlN , BN и пр.) и композитов на их основе также обеспечит востребованность ПНБ в качестве как интерфейсы, так и матрицы.

Вместе с тем следует отметить, что параметры получения интерфейсы на волокнах или матрицы композиционного материала методом химического осаждения из газовой фазы (CVI – *chemical vapor infiltration*) в пористом теле существенным образом зависят от пористой структуры преформы (размер пор, извилистость и др.). В настоящее время в конструкциях применяются композиционные материалы различных схем армирования и способов получения волокнистых преформ [11–13], каждая из которых обладает своей пористой структурой, что, соответственно, требует разработки своих параметров процессов CVI.

В данной статье представлены результаты расчетов допустимых областей параметров процесса осаждения нитрида бора методом CVI для различных размеров пор и толщин пористых тел.

Термодинамические расчеты системы B–Cl–N–H

Для определения допустимых областей параметров процесса химического осаждения нитрида бора из газовой фазы (температура (*T*), давление (*P*), соотношение исходных реагентов газовой смеси) с помощью программного комплекса «TERRA» (Россия, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана) были проведены термодинамические расчеты системы B–Cl–N–H.

На первом этапе были проанализированы равновесные составы систем B–Cl, N–H, B–Cl–N и B–Cl–N–H для оценки начальных температур диспропорционирования трихлорида бора и аммиака, влияния на этот процесс водорода и азота при различном давлении в системе. Расчеты показали (рис. 1, а), что при $P = 10$ кПа BCl_3 устойчив до $T = 1800$ К, после чего начинается процесс диспропорционирования на дихлорид и монохлорид бора. В системе N–H, образованной аммиаком, процесс его разложения на азот и водород практически полностью завершается при $T = 600$ К и $P = 10$ кПа (рис. 1, б).

Добавка азота в систему B–Cl не приводит к формированию нитрида бора и не влияет на термодинамическую устойчивость трихлорида бора (рис. 1, в), однако введение водорода в систему B–Cl резко снижает термодинамическую устойчивость BCl_3 (рис. 1, г) с возможностью образования бора в конденсированной фазе, доля которой увеличивается с повышением содержания водорода в смеси. Расчеты также показали, что снижение давления в системе

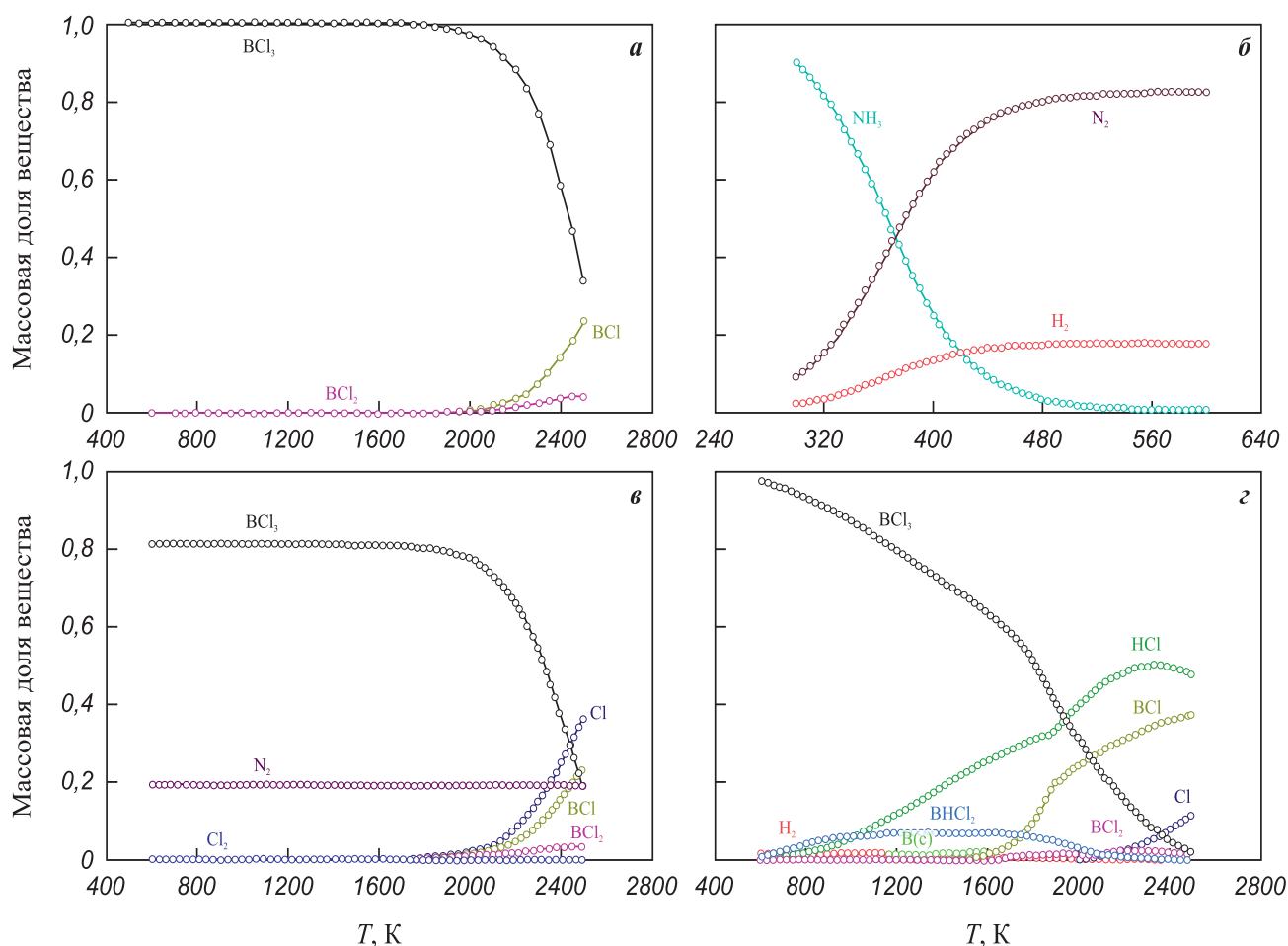


Рис. 1. Равновесный состав систем при давлении 10 кПа
а – система В–Сl, образованная газовой смесью BCl_3 ; б – В–N, образованная NH_3 ;
в – В–Сl–N, образованная $\text{BCl}_3 + \text{N}_2$; з – В–Сl–H, образованная $\text{BCl}_3 + \text{H}_2$

Fig. 1. Equilibrium composition of systems at 10 kPa pressure
а – В–Сl system formed by the BCl_3 gas mixture; б – В–N formed by NH_3 ;
в – В–Сl–N formed by $\text{BCl}_3 + \text{N}_2$; з – В–Сl–H formed by $\text{BCl}_3 + \text{H}_2$

уменьшает термодинамическую стабильность трихлорида бора и аммиака.

Введение в систему В–Сl аммиака, который содержит водород, снижающий термодинамическую стабильность хлоридов бора, приводит к формированию нитрида бора в широком интервале температур.

На рис. 2 представлены результаты расчетов, показывающие зависимость выхода конденсированного нитрида бора в системе В–Сl–N–H от температуры при давлении 10 кПа и различных соотношениях исходных реагентов. Видно (рис. 2, а), что при $\text{BCl}_3:\text{NH}_3:\text{H}_2 = 1:1:0$ термодинамическая стабильность трихлорида бора сохраняется почти до 2200 К, что не обеспечивает максимальный выход нитрида бора. Введение водорода в газовую смесь $\text{BCl}_3 + \text{NH}_3$ способствует увеличению степени разложения трихлорида бора, а следовательно, возрастает теоретический выход нитрида бора (рис. 2, б, в). При этом повышение концентрации водорода выше

соотношения 1:5 ($\text{BCl}_3:\text{NH}_3:\text{H}_2 = 1:1:5$) не приводит к росту выхода нитрида бора, так как уже происходит практически полное разложение трихлорида бора.

При этом следует отметить, что увеличивать содержание водорода в системе можно, повышая количество аммиака в системе. Так, уже при соотношении $\text{BCl}_3:\text{NH}_3 = 1:3$ (рис. 2, з) теоретический выход нитрида бора в конденсированную фазу почти такой же, как при введении водорода в систему в соотношении $\text{BCl}_3:\text{NH}_3:\text{H}_2 = 1:1:5$ (см. рис. 2, б).

Таким образом, термодинамические расчеты равновесного состава в системе В–Сl–N–H, образованной из газовой фазы исходными реагентами BCl_3 , NH_3 и H_2 , позволили оценить допустимую область параметров процесса химического осаждения нитрида бора. Полученные результаты легли в основу формирования матрицы экспериментов по получению ПНБ.

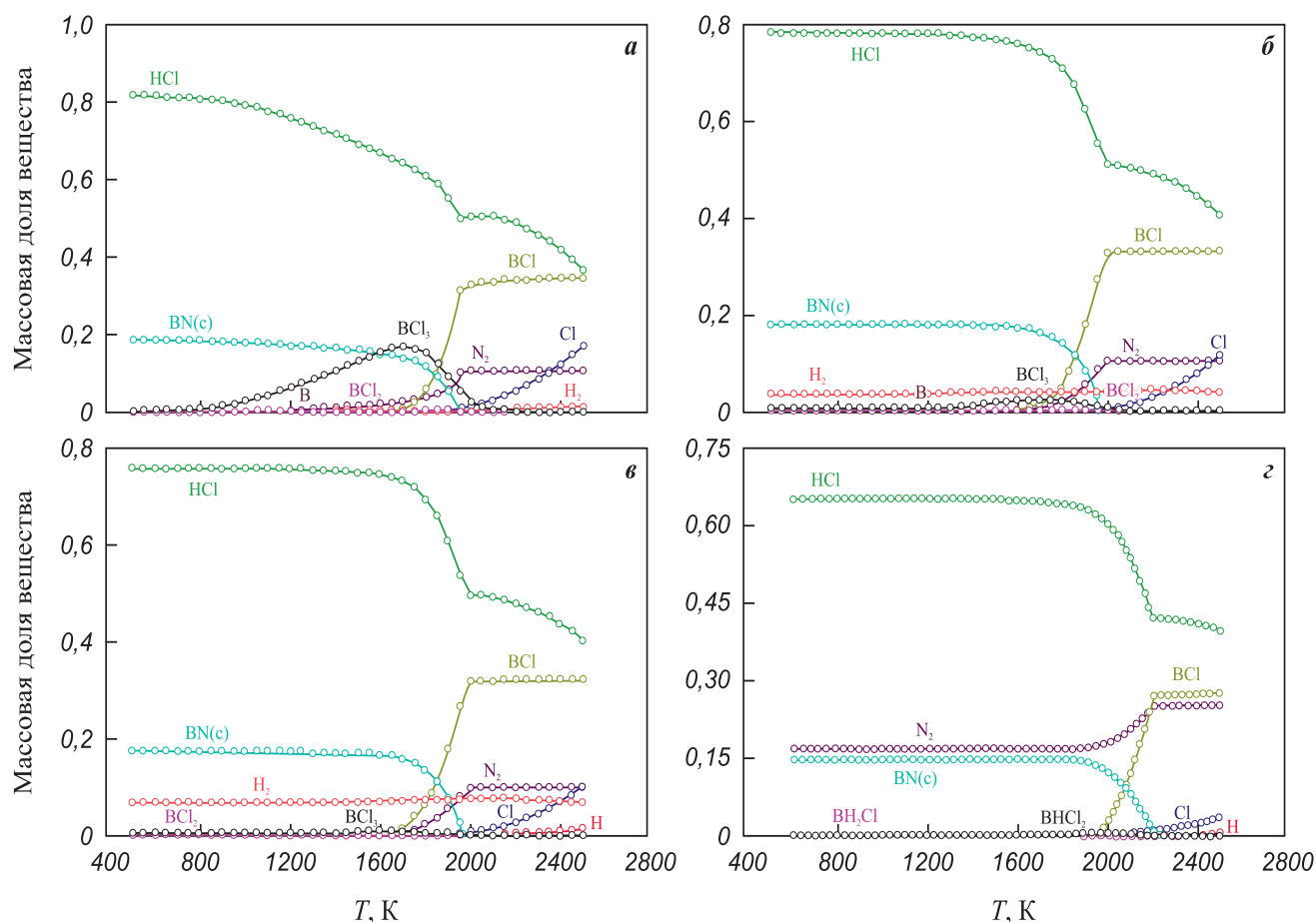


Рис. 2. Равновесный состав в системе B–Cl–N–H при давлении 10 кПа, образованной газовыми смесями $\text{BCl}_3 + \text{NH}_3$ (а), $\text{BCl}_3 + \text{NH}_3 + 5\text{H}_2$ (б), $\text{BCl}_3 + \text{NH}_3 + 10\text{H}_2$ (в) и $\text{BCl}_3 + 3\text{NH}_3$ (г)

Fig. 2. Equilibrium composition in the B–Cl–N–H system at 10 kPa pressure, formed by gas mixtures $\text{BCl}_3 + \text{NH}_3$ (a), $\text{BCl}_3 + \text{NH}_3 + 5\text{H}_2$ (б), $\text{BCl}_3 + \text{NH}_3 + 10\text{H}_2$ (в) and $\text{BCl}_3 + 3\text{NH}_3$ (г)

Методика эксперимента

Для определения кинетических закономерностей процесса осаждения ПНБ использовали следующие реагенты:

BCl_3 – бор треххлористый марки А (ТУ1-00-07526811-23-92);

NH_3 – аммиак (ГОСТ 6221-90);

Ar – аргон марки ВЧ (ГОСТ 10157-79).

Для изучения кинетических закономерностей получения покрытия из ПНБ на беспористых подложках применяли образцы из графита марки С-3 производства АО «Карботек» (Россия, г. Москва) с покрытием из пиролитического углерода, а на пористых подложках – образцы преформы (каркаса), сформированной гидроструйным методом из карбидокремниевой керамической нити Кералан (ТУ 20.60.13-952-56897835-2022) производства АО «Композит» (Россия, Московская обл., г. Королев) [14].

Пористость преформы исследовали методом эталонной порометрии на эталонном контактном

порометре Porotech 3.2 («Porotech Ltd.», Канада) в МГОТУ им. А.А. Леонова (Россия, Московская обл., г. Королев).

Осаждение пиролитического нитрида бора проводили на установке BN 2.0 (МГОТУ им. А.А. Леонова). Наличие интерфазного покрытия BN и его толщину на волокнах каркасов оценивали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе JSM-6610 LV (JEOL, Япония).

Фазовый состав ПНБ определяли с использованием рентгеновского дифрактометра EMRYREAN («PANalytical», Нидерланды).

Результаты и их обсуждение

На основании термодинамических расчетов выбраны следующие параметры процесса химического осаждения покрытия ПНБ на графитовую беспористую подложку (CVD – *chemical vapor deposition*):

$P = 0,1$ кПа для температурного интервала 1023–1123 К при соотношении реагентов $\text{BCl}_3:\text{NH}_3 = 1:1$;

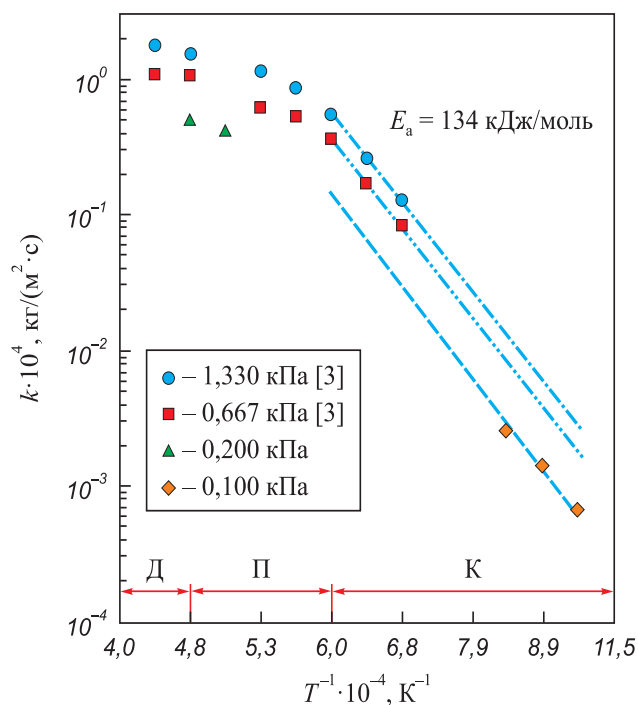


Рис. 3. Зависимость константы скорости осаждения покрытия из пиролитического нитрида бора от температуры

Fig. 3. Dependence of the deposition rate constant of a pyrolytic boron nitride coating on temperature

$P = 0,2$ кПа для $T = 2023 \div 2123$ К при $\text{BCl}_3:\text{NH}_3 = 1:3$.

В обоих случаях в качестве газа-носителя трихлорида бора применялся аргон.

Так как температуры начала разложения аммиака и трихлорида бора существенно отличаются (см. рис. 1, а, б), то целесообразно обеспечить их раздельную подачу в зону реакции для исключения преждевременного взаимодействия, что было реализовано в установке BN 2.0 с помощью коаксиальной трубки.

На рис. 3 приведены зависимости константы скорости осаждения покрытия из нитрида бора от температуры, полученные в работе [3] (где в качестве газа-носителя использовался водород) и авторами данной статьи. Термодинамические расчеты показали, что в области низких температур (1000–1200 К) теоретический выход нитрида бора в конденсированную фазу примерно одинаков для смеси $\text{BCl}_3:\text{NH}_3 = 1:1$ как с водородом, так и без него. В то же время в области высоких температур введение в смесь водорода или повышение содержания аммиака увеличивают теоретический выход нитрида бора в конденсированную фазу. В ходе экспериментальных исследований к аналогичным выводам пришли также авторы работ [15–19].

Анализ кинетических зависимостей, полученных в работе [3], показывает наличие трех областей процесса осаждения нитрида бора:

К – кинетическая область (от 1400 К и ниже);

Д – диффузионная область (от 1800 К и выше);

П – переходная область.

Для кинетической области определена энергия активации процесса $E_a = 134$ кДж/моль. В диапазоне температур 1023–1123 К нами также получены линейные зависимости. При этом их параллельность зависимостям, полученным в работе [3], указывает примерно на ту же энергию активации, несмотря на различные значения давления процессов. Это может быть связано с тем, что в рассматриваемом интервале $P = 0,1 \div 0,2$ кПа скорость осаждения не имеет сильной связи с давлением и, соответственно, с концентрацией реагентов, находящихся в кинетической области. Тогда скорость процесса определяется скоростью реакции, механизм которой одинаков в условиях процессов авторов [3] и наших.

Возможно, в дальнейшем при уточнении результатов будет проведена коррекция расчетов по энергии активации. Тогда для кинетического участка константа скорости процесса осаждения нитрида бора (k , кг/(м²·с)) при давлении 0,1 кПа из реакционной смеси $\text{BCl}_3 + \text{NH}_3$ в соотношении 1:1 может быть записана следующим образом:

$$k = 0,24 \exp\left(-\frac{134\,000}{RT}\right), \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура процесса осаждения ПНБ, К.

Следует также отметить, что плотность ПНБ, полученная в диапазоне $T = 1023 \div 1123$ К, составляет $\sim 1,4 \cdot 10^3$ кг/м³, в то время как для температурного интервала 2023–2123 К – она порядка $2,0 \cdot 10^3$ кг/м³. Исходя из результатов работы [3] можно предположить, что зависимость (1) распространяется как минимум до 1400 К, а возможные отклонения будут связаны с изменением плотности ПНБ.

Определение кинетической области – весьма важный этап, после которого можно перейти к моделированию процесса осаждения ПНБ на поверхности пористой преформы. Главная задача при исследовании кинетики процесса осаждения ПНБ в пористой преформе – определить глубину проникновения реакции образования покрытия на поверхности пор с целью оценки максимальной толщины преформы, во всем объеме которой на поверхности пор будет осажден ПНБ. Для такой оценки достаточно использовать расчетно-теоретическую модель, представленную в работе [20]. В виде уравнения для реакции первого порядка она может быть записана следующим образом:

$$L_{\max} \approx \left[\frac{\lambda d \sqrt{\frac{RT}{3M}} \left[1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda}\right) \right]}{4X^3 k} \right]^{1/2}, \quad (2)$$

где $L_{\max}$ – глубина проникновения реакции в пористую преформу, м; λ – длина свободного пробега молекулы газа, м; d – диаметр поры, м; M – масса молекулы газа, кг; k – константа скорости гетерогенной реакции на поверхности, кг/(м²·с); X – коэффициент извилистости, кг/м³.

Для газовой фазы, состоящей из смеси молекул нескольких разных веществ 1, 2, 3 ..., длина пробега равна [19]

$$\lambda_1 = KT \left[\pi \left(N_1 \sigma_1^2 \sqrt{2} + N_2 \sigma_2^2 \sqrt{1 + \frac{M_1}{M_2}} + N_3 \sigma_3^2 \sqrt{1 + \frac{M_1}{M_2}} + \dots \right) \rho \right]^{-1}, \quad (3)$$

где N – мольная доля; K – константа Больцмана, Дж/К; σ – диаметр молекулы, м; P – давление в системе, Па; ρ – плотность газовой фазы, г/см³.

Для расчетов было принято, что газовая смесь имеет состав $\text{BCl}_3 + \text{NH}_3 + 30\text{Ar}$, где трихлорид бора и аммиак определяются термодинамическими расчетами, а аргон выбран в качестве газа-разбавителя. С целью исключения в расчетах случайных ошибок, связанных с использованием значений диаметра молекул (σ) из разных источников, была применена единая методика расчета по формуле

$$\sigma = 1,329 \cdot 10^{-8} \left(\frac{M}{\rho} \right)^{1/3}, \quad (4)$$

где ρ – плотность конденсированной фазы, кг/м³ ($\rho_{\text{BCl}_3} = 1,345 \cdot 10^3$ кг/м³ [21]).

В результате были получены следующие значения: $\sigma_{\text{BCl}_3} = 5,89 \cdot 10^{-10}$ м; $\sigma_{\text{NH}_3} = 3,88 \cdot 10^{-10}$ м; $\sigma_{\text{Ar}} = 4,15 \cdot 10^{-10}$ м и $\lambda_{\text{BCl}_3} = 9,05 \cdot 10^{-6} T/P$ м; $\lambda_{\text{NH}_3} = 21,5 \cdot 10^{-6} T/P$ м.

Коэффициент извилистости для тканопрошивных и иглопробивных каркасов с плотностью $(0,4\text{--}0,5) \cdot 10^3$ кг/м³ был оценен значением 1,3 [22].

Расчеты показали, что реагентом, лимитирующим глубину проникновения реакции осаждения ПНБ в пористое тело $L_{\max}$, является трихлорид бора. На рис. 4 представлены расчетные зависимости глубины проникновения реакции осаждения ПНБ на поверхности пор разного диаметра в температурном интервале 1100–1400 К при давлении 0,1 кПа.

Диаметр пор преформ керамоматричных композиционных материалов зависит от схем армирования и возможных последующих технологических переделов до получения пористых заготовок. Так, в поровом пространстве армирующего каркаса структур 3D и 4D можно выделить межжгутую (межстержневую) и межфиламентную пористости. При этом

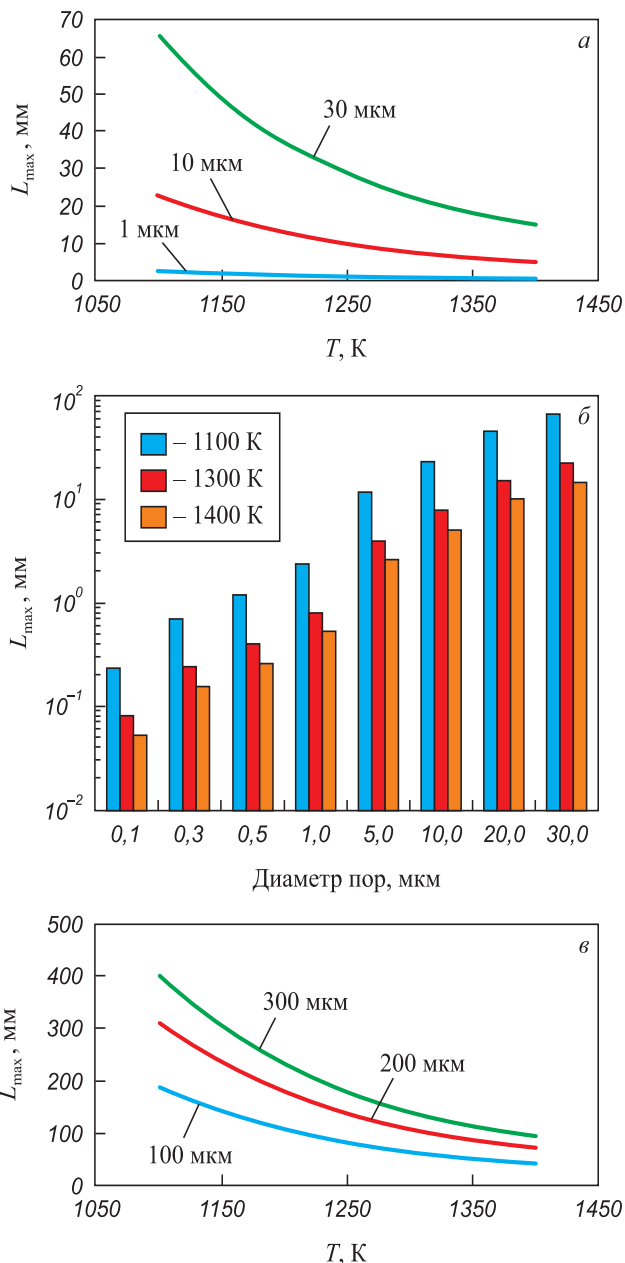


Рис. 4. Глубина проникновения реакции CVI-BN при $P = 0,1$ кПа в пористое тело при $T = 1100\text{--}1400$ К (а), 1100, 1300 и 1400 К (б) и 1100–1400 К (в)
Цифры у кривых – диаметр пор

Fig. 4. Penetration depth of the CVI-BN reaction at $P = 0.1$ kPa into a porous body at $T = 1100\text{--}1400$ K (a), 1100, 1300 and 1400 K (б) and 1100–1400 K (в)
The numbers next to the curves are the pore diameter

в первом случае размер межжгутовых (межстержневых) пор определяется диаметром жгута (стержня). Например, для каркаса 4D из стержней диаметром 0,7 мм диаметр межстержневых пор составляет 135,45 мкм [22].

В преформах со структурой 2,5D на основе углеродной ткани УТ-900П, прошитых углеродной нитью Урал-НШ24, выделяются 3 группы пор [22]:

1) диапазон пор диаметром до 0,8 мкм обусловлен дефектами волокна, пористостью коксовой смолы и пироуглерода;

2) диапазон пор диаметром 0,8–3,6 мкм образован главным образом межфиламентными порами;

3) диапазон пор включает также межжгутовые ($d = 3,6 \div 36,0$ мкм) и межслоевые ($d > 36,0$ мкм) поры.

В аналогичной преформе, но из углеродной ткани Урал-ТМ/4, прошитой углеродной нитью Урал-НШ24, преобладают поры размером $r = 0,1 \div 1,0$ мкм (поры кокса и межфиламентные поры) и 1–10 мкм (межнитяные (межжгутовые) поры). Пор радиусом менее 0,1 мкм и более 10 мкм в материале значительно меньше. Отличия в свойствах пористой структуры объясняются разными свойствами тканей Урал-ТМ/4 и УТ-900П. На размер пор также влияют диаметр филамента, диаметр жгута и плотность каркаса.

В работе [14] для нетканого каркаса из карбидокремниевых волокон «Сикволокс» (АО «ГНИИХТЭОС», Россия) были выделены три основных видимых типоразмера пор, вносящих свой вклад в общую пористую структуру: 15, 40 и 250 мкм. Аналогичные результаты получены и для каркасов на основе карбидокремниевых волокон марки Кералан (АО «Композит», РФ) [14].

По результатам проведенных расчетов опробован режим осаждения ПНБ при $T = 1100 \div 1400$ К и $P = 0,1$ кПа в нетканый каркас на основе карбидокремниевых волокон Кералан. На рис. 5 показана микроструктура полученного образца карбидокремниевых волокон с интерфазным покрытием ПНБ.

Результаты определения фазового состава образца волокон показывают наличие на поверхности карбидокремниевых волокон ПНБ гексагональной модификации (P6mc), которая обладает низкой сдвиговой прочностью в базовой плоскости, необходимой для реализации работы интерфазного покрытия [8].

Заключение

Таким образом, результаты порометрии конкретных преформ и полученные зависимости глубины проникновения процесса CVI-BN при определенных условиях в пористое тело позволяют оценить необходимые параметры процессов формирования как интерфазы из ПНБ, так и композитов с матрицей из ПНБ.

Список литературы / References

1. Аварбэ Р.Г., Шпак В.С. Тугоплавкие соединения – осаждение из газовой фазы. В сб.: *Химическое газофазное осаждение тугоплавких неорганических материалов*. Л.: ГИПХ, 1976. Т. 78. С. 97–103.

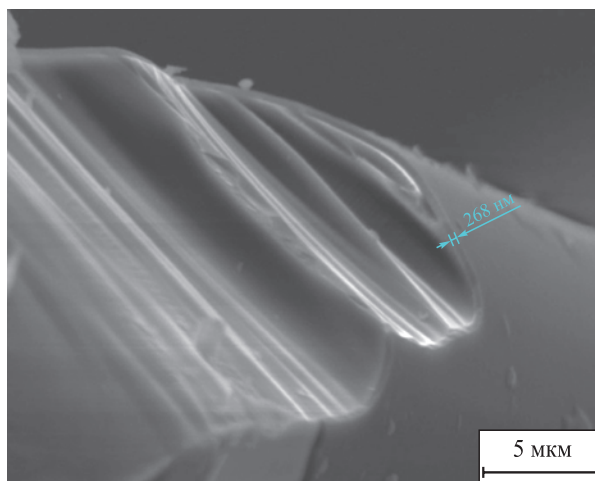


Рис. 5. Внешний вид интерфазного покрытия пиролитического нитрида бора толщиной ≈ 250 нм на карбидокремниевом волокне Кералан

Fig. 5. Formation of a pyrolytic boron nitride interphase coating with a thickness of ≈ 250 nm on Keralan silicon carbide fiber

URL: <https://search.rsl.ru/ru/record/01006955797> (Дата обращения: 10.04.2023).

2. Донецкий К.И., Раскутин А.Е., Хиллов П.А., Лукьяненко Ю.В., Белинис П.Г., Коротыгин А.А. Объемные текстильные преформы, используемые при изготовлении полимерных композиционных материалов (обзор). *Труды ВИАМ*. 2015;(9):80–85. <http://dx.doi.org/10.18577/2307-6046-2015-0-9-10-10>
Donetskiy K.I., Raskutin A.E., Hilov P.A., Lykianenko Yu.V., Belinis P.G., Korotigin A.A. Branding and woven textile preforms for the manufacturing fiber reinforced plastics (review). *Trudy VIAM*. 2015;(9):80–85. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.18577/2307-6046-2015-0-9-10-10>
3. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений (Экспериментальные данные и методы расчета). СПб: Химия, 1987. 312 с.
4. Белова С.В. Пористые проницаемые материалы. М.: Металлургия, 1987. 335 с.
5. Любина Дж. Справочник по композиционным материалам. М.: Машиностроение, 1988. 448 с.
6. Буланов И.М., Воробей В.В. Технология ракетных и аэрокосмических конструкций из композиционных материалов. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1998. 513 с.
7. Елисеев Ю.С., Крымов В.В., Колесников С.А., Васильев Ю.Н. Неметаллические композиционные материалы в элементах конструкций и производстве авиационных газотурбинных двигателей: Учеб. пособие для вузов. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2007. 368 с.
8. Evans A.G., Marshall D.B. Overview no. 85 The mechanical behavior of ceramic matrix composites. *Acta Metallurgica*. 1989;37(10):2575–2583. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(89\)90291-5](https://doi.org/10.1016/0001-6160(89)90291-5)

9. Toshitsugu M., Hiroyuki N., Toshio H. Density and deposition rate of chemical-vapour-deposited boron nitride. *Journal of Materials Science*. 1988;23(2):509–514. <https://doi.org/10.1007/BF01174677>
10. Moore A.W. Characterization of pyrolytic boron nitride for semiconductor materials processing. *Journal of Crystal Growth*. 1990;106(1):6–15. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(90\)90281-O](https://doi.org/10.1016/0022-0248(90)90281-O)
11. Rozenberg A.S., Sinenko Yu.A., Chukanov N.V. Regularities of pyrolytic boron nitride coating formation on a graphite matrix. *Journal of Materials Science*. 1993;28(20):5528–5533. <https://doi.org/10.1007/BF00367825>
12. Kerans R.J., Hay R.S., Parthasarathy T.A., Cinibulk M.K. Interface design for oxidation-resistant ceramic composites. *Journal of the American Ceramic Society*. 2002;85(11):2599–2632. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00505.x>
13. Разина А.С., Тимофеев А.Н., Коломийцев И.А., Тимофеев П.А., Бодян А.Г. Некоторые технологические основы формирования композиционного материала $\text{SiC}_f/\text{SiC}_m$ с интерфазой из нитрида бора. *Вопросы оборонной техники. Композиционные и неметаллические материалы в машиностроении*. 2021;201(2):50–56.
Razina A.S., Timofeev A.N., Kolomiitsev I.A., Timofeev P.A., Bodyan A.G. Some technological foundations for the formation of a composite material $\text{SiC}_f/\text{SiC}_m$ with an interphase of boron nitride. *Voprosy oboronoi tekhniki. Kompozicionnye i nemetallicheskie materialy v mashinostroenii*. 2021;201(2):50–56. (In Russ.).
14. Suzuki M., Tanaka Y., Inoue Y., Miyamoto N., Sato M., Goda K. Uniformization of boron nitride coating thickness by continuous chemical vapor deposition process for interphase of SiC/SiC composites. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2003;111(12):865–871. <https://doi.org/10.2109/jcersj.111.865>
15. Udayakumara A., Sri Ganesh A., Raja S., Balasubramanian M. Effect of intermediate heat treatment on mechanical properties of SiC_f/SiC composites with BN interphase prepared by ICVI. *Journal of the European Ceramic Society*. 2011;31(6):1145–1153. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.12.018>
16. Fuhai L., Maozhong Y., Liping R., Yiccheng G., Zhe Zh., Ke P. Effects of h-BN/SiC ratios on oxidation mechanism and kinetics of C/C–BN–SiC composites. *Journal of the European Ceramic Society*. 2022;42(1):52–70. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.09.029>
17. Krenkel W. (ed.). Ceramic matrix composites: Fiber reinforced ceramics and their applications. 2008. 440 p. <https://doi.org/10.1002/9783527622412>
18. Богомолов П.И., Козлов И.А., Бируля М.А. Обзор современных технологий изготовления объемно-армирующих преформ для перспективных композиционных материалов. *Технико-технологические проблемы сервиса*. 2017;1(39):22–27.
Bogomolov P.I., Kozlov I.A., Birulya M.A. A review of modern technologies of manufacturing of three-dimensional preforms for advanced composite materials. *Tekhniko-tehnologicheskie problemy servisa*. 2017;1(39):22–27. (In Russ.).
19. Тимофеев А.Н. Расчетно-теоретическая оценка глубин проникновения реакций по осаждению пиролизических матриц в пористых каркасах. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2012;(3):40–45.
Timofeev A.N. Calculation and theoretical estimation of penetration depth of chemical gas-phase deposition of pyrolytic matrices in porous bodies. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya*. 2012;(3):40–45. (In Russ.).
20. Бретшнайдер С. Свойства газов и жидкостей. М., Л.: Химия, 1966. 535 с.
21. Дэшман С. Научные основы вакуумной техники. М.: Мир, 1964. 715 с.
22. Тимофеев И.А. Разработка технологических основ формирования окислительно-стойкой матрицы композиционного материала методом химического осаждения из газовой фазы Si–C–N–H: Дис. к.т.н. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2010.

Сведения об авторах



Information about the Authors

Анатолий Николаевич Тимофеев – д.т.н., зам. ген. директора по научной работе, АО «Композит».

 **ORCID:** 0000-0003-3862-5295

 **E-mail:** a_timofeev@mail.ru

Анна Сергеевна Разина – начальник группы АО «Композит».

 **ORCID:** 0000-0003-1205-4121

 **E-mail:** as.razina@gmail.com

Павел Анатольевич Тимофеев – к.т.н., начальник отдела АО «Композит».

 **ORCID:** 0000-0001-7448-8086

 **E-mail:** pa.timofeev@gmail.com

Александр Григорьевич Бодян – мл. науч. сотрудник кафедры техники и технологии, Технологический университет им. А.А. Леонова (МГОТУ).

 **ORCID:** 0000-0001-5203-9300

 **E-mail:** sany193@gmail.com

Anatoliy N. Timofeev – Dr. Sci. (Eng.), Deputy General Director for Research, JSC “Kompozit”.

 **ORCID:** 0000-0003-3862-5295

 **E-mail:** a_timofeev@mail.ru

Anna S. Razina – Group Leader, JSC “Kompozit”.

 **ORCID:** 0000-0003-1205-4121

 **E-mail:** as.razina@gmail.com

Pavel A. Timofeev – Cand. Sci. (Eng.), Head of Department, JSC “Kompozit”.

 **ORCID:** 0000-0001-7448-8086

 **E-mail:** pa.timofeev@gmail.com

Aleksandr G. Bodyan – Junior Researcher, Department of Engineering and Technology, Leonov University of Technology.

 **ORCID:** 0000-0001-5203-9300

 **E-mail:** sany193@gmail.com

Вклад авторов



Contribution of the Authors

А. Н. Тимофеев – постановка задачи, разработка концепции статьи, критический анализ литературы, подготовка текста, формирование выводов исследования.

А. С. Разина – обработка статистических данных, осуществление расчетов, табличное и графическое представления результатов, описание результатов.

П. А. Тимофеев – проведение термодинамических расчетов, корректировка текста статьи, корректировка выводов.

А. Г. Бодян – подготовка эксперимента, проведение эксперимента, сбор статистических данных.

A. N. Timofeev – problem statement, development of the article's concept, critical literature analysis, text preparation, compilation of study conclusions.

A. S. Razina – statistical data processing, calculations implementation, tabular and graphical result presentation, results description.

P. A. Timofeev – thermodynamic calculations, text editing, conclusions correction.

A. G. Bodyan – experiment preparation, experiment execution, statistical data collection.

Статья поступила 05.05.2022 г.
Доработана 19.04.2023 г.
Принята к публикации 21.04.2023 г.

Received 05.05.2022
Revised 19.04.2023
Accepted 21.04.2023



УДК 621.7; 669

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-3-47-54>

Научная статья

Research article



Траектория движения частиц титанового порошка различной фракции в плазменном потоке

Р. А. Окулов^{1, 2}, С. М. Ахметшин¹, Б. Р. Гельчинский¹, А. А. Ремпель¹¹ Институт металлургии Уральского отделения РАН

Россия, 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101

² Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

✉ okulov.roman@gmail.com

Аннотация. Исследованы траектории движения частиц порошка в плазменном потоке, который используется для процессов нанесения функциональных покрытий и получения порошков. Выполнен обзор современных научных исследований, посвященных моделированию рассматриваемых процессов. Цель работы заключалась в определении влияния размера частиц порошка, используемого в качестве сырья, на траекторию движения частиц в плазменном потоке, направленном вертикально вверх. Исследовали три фракции титанового порошка: 1, 50 и 100 мкм, выбранные исходя из производственной практики ведения рассмотренных процессов и результатов гранулометрического состава порошкового материала, использованного в натурном эксперименте, при помощи специализированного оборудования CAMSIZER-XT. В работе продемонстрировано, каким образом размер частиц порошка влияет на угол раскрытия, длину и ширину светящейся фракции плазменного факела, а также удаленность увлеченных плазменным потоком частиц от плазменной головки. Исследование выполнено с помощью компьютерного эксперимента с последующей верификацией путем проведения натурного эксперимента для каждого из рассматриваемых случаев. При этом использовалась лабораторная плазменная установка МАК-10 (ИМЕТ УрО РАН), применяемая для получения порошков и нанесения функциональных покрытий. С целью надежного получения итогов измерений была проведена статистическая обработка результатов натурного эксперимента методом точечных диаграмм размахов и определения их средних значений. Результаты сравнительного анализа итогов натурного и компьютерного экспериментов показали удовлетворительную сходимость. Сравнительный анализ применения трех фракций порошка позволил разработать практические рекомендации по совершенствованию оборудования и технологии ведения рассматриваемых процессов. В статье описана компьютерная модель, позволяющая прогнозировать размеры реактора (камеры приема порошкового материала), рациональную форму составных частей плазменной установки и положение подложки, на которую наносится функциональное покрытие. Представленную модель можно использовать для решения задач, подобных поставленной в рамках данного исследования, с целью управления процессами нанесения покрытий и получения порошка.

Ключевые слова: сила тяжести, траектория движения частиц, плазменный метод, получение порошков, нанесение покрытий

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 21-43-00015.

Для цитирования: Окулов Р.А., Ахметшин С.М., Гельчинский Б.Р., Ремпель А.А. Траектория движения частиц титанового порошка различной фракции в плазменном потоке. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2023;17(3):47–54. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-3-47-54>

Trajectories of titanium powder particles of different size in a plasma flow

R. A. Okulov^{1, 2}, S. M. Akhmetshin¹, B. R. Gelchinsky¹, A. A. Rempel¹¹ Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

101 Amundsena Str., Yekaterinburg 620016, Russia

² Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin

19 Mira Str., Yekaterinburg 620002, Russia

✉ okulov.roman@gmail.com

Abstract. The study focused on analyzing the trajectories of powder particles within a plasma flow, a process utilized for applying functional coatings and producing powders. An overview of contemporary scientific research dedicated to modeling these processes is presented. The primary objective of this study was to ascertain how the particle size of the powder, used as a raw material, influences the path of particles within a vertically directed plasma flow. We examined three sizes of titanium powder: 1 μm , 50 μm and 100 μm . These sizes were chosen based on production practices for the considered processes and the particle size distribution of the powder material used in full-scale experiments, employing specialized CAMSIZER-XT equipment. Our study reveals the significant impact of powder particle size on various parameters, including the opening angle, length, and width of the illuminated section of the plasma torch, as well as the distance traveled by particles entrained by the plasma flow from the plasma head. To investigate these effects, we conducted computer simulations, followed by validation through full-scale experiments for each case. Specifically, we employed the MAK-10 laboratory plasma facility at the Institute of Metallurgy, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, which is designed for powder production and functional coatings. In order to ensure the reliability of our measurements, we performed statistical data processing of the full-scale experiment results using scatter plots and determination of their average values. The comparative analysis of results from both natural and computer experiments demonstrated a satisfactory level of convergence. This comparative analysis of three particle sizes of powder enabled us to formulate practical recommendations for enhancing equipment and process technology in the context of the considered procedures. Furthermore, our article introduces a computer model capable of predicting the dimensions of the reactor (the chamber for receiving powder materials), the optimal shape of components within the plasma facility, and the positioning of the substrate on which functional coatings are applied. This model can be applied to address similar problems within the scope of this study, facilitating the control of coating application processes and powder production.

Keywords: gravity force, particle trajectory, plasma method, powder production, coating application

Acknowledgements: This research received support from the Russian Science Foundation, project No. 21-43-00015.

For citation: Okulov R.A., Akhmetshin S.M., Gelchinsky B.R., Rempel A.A. Trajectories of titanium powder particles of different size in a plasma flow. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(3):47–54. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-3-47-54>

Введение

Плазменное напыление является одним из эффективных способов получения функциональных покрытий [1; 2]. Контролируя параметры плазмы и условия напыления, можно получить качественные покрытия [3]. Существует значительное количество работ, посвященных анализу влияния параметров процесса напыления на свойства получаемых функциональных покрытий [4–6]. Плазменное распыление является методом производства порошков, используемых в аддитивных технологиях [7–10].

Метод конечных элементов – удобный и точный инструмент для прогнозирования и установления роли воздействующих факторов на процессы получения порошка и нанесения покрытий. Компьютерное моделирование широко востребовано для изучения функциональных покрытий из высокоэнтропийных сплавов, например GdTbDyHoSc и GdTbDyHoY [11]. Для моделирования процессов нанесения покрытий в работах [12–14] использованы программные пакеты ANSYS, SolidWorks и JmarPro. Для моделирования процессов получения порошков плазменным методом применяют ANSYS [15], FLOW-3D [16] и COMSOL [17].

Траектория движения частиц в плазменном потоке оказывает влияние на характеристики покрытий и свойства получаемых порошков, а на нее, в свою очередь, влияет размер частиц порошка, используемого в качестве сырья. Среди воздействующих факторов также можно отметить форму внутреннего канала, которая описывается входящими в состав

плазменной головки составных частей, технологические особенности функционирования установки. В опубликованной литературе можно найти сведения о влиянии формы сопла [18], режимов работы [19], способа ввода порошкового материала [20], использования межэлектродной вставки [21] и формы газовых завихрителей [22], однако недостаточно освещено влияние размеров частиц порошкового материала на траекторию их движения в плазменном потоке.

Целью данной работы являлось определение влияния трех фракций (1, 50 и 100 мкм) титанового порошка, используемого в качестве сырья, на траекторию движения частиц в плазменном потоке, направленном вертикально вверх.

Методика исследования

Была создана компьютерная модель плазменной установки, позволяющая прогнозировать параметры плазменного потока, и применен метод конечных элементов с использованием программного пакета SolidWorks Flow Simulation (версия 2016 г.), который зарекомендовал себя как удобный инструмент для вычислительной гидродинамики (CFD), с последующей проверкой результатов компьютерного эксперимента. При решении численным методом применяются уравнения Эйлера и Навье-Стокса. Для учета поверхностных, подповерхностных и срединных процессов, происходящих в потоке, размер конечных элементов сетки разбиения 0,24 мм выбран таким образом, чтобы в наиболее узком месте трехмерной компьютерной модели плазматрона (канал ввода

плазмообразующего газа завихрителя диаметром 2 мм) размещались как минимум 8 элементов [23].

Для проведения компьютерного эксперимента создана трехмерная модель на основе лабораторной установки МАК-10, собранной на базе ИМЕТ УрО РАН, описание конструкции и параметров которой представлено на рис. 1.

В качестве исходных данных для компьютерного эксперимента принято:

- расход плазмообразующего газа – 20 л/мин;
- тип газа – аргон;
- давление газа в системе подачи – 2 атм;
- диаметр центрального отверстия завихрителей – 24 мм;
- ввод плазмообразующего газа происходит по тангенциальной схеме через 6 каналов диаметром 2 мм;
- в качестве сырья из библиотеки стандартных материалов программного пакета выбран титановый порошок ВТ1-0 (ГОСТ 19807-91) (мас. %, не более: N – 0,04, С – 0,07, Н – 0,01, Fe – 0,25, Ni – 0,04, Si – 0,1, O – 0,2).

Условия наружной среды приняты следующими:

- тип газа – воздух;
- абсолютное давление газа на выходе из анодного узла составляет 98 100 Па, что соответствует высоте расположения г. Екатеринбург;
- температура соответствует комнатной – 293 К.

Траекторию движения частиц в плазменном потоке изучали для частиц размерами 1, 50 и 100 мкм. Массовый расход для каждой фракции составлял 1 г/с.

Применен плазматрон косвенного действия:

- напряжение – 26 В;
- ток – 250 А;
- направление распыления – вертикально вверх;
- длина реактора – 2,8 м;

- диаметры соответствующих участков – 250 и 500 мм.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены траектории 100 частиц для каждой из трех фракций, размер которых не соответствует масштабу и выбран условно. Принято, что температура, при которой происходит свечение титанового порошка и видны яркие искры, выше 1573 К. При определении ее значения руководствовались справочными данными о цветах калия титана (ярко-красный – 900 °С, желтый – 1200 °С, белый – 1300 °С) [24]. В результате компьютерного моделирования установили длину и ширину факела со светящейся фракцией порошка, температура которой превышает 1573 К, а также максимальную удаленность полета частиц порошка в потоке.

Полученные данные представлены ниже:

Размер частиц порошка, мкм	1	50	100
Длина светящейся фракции, мм	570	500	320
Ширина светящейся фракции, мм	45	55	60
Удаленность частиц от торца плазматрона, м	2,8	1,8	1,6

Как видно, с увеличением размера частиц уменьшаются длина светящейся фракции и удаленность увлеченных потоком частиц от торца плазматрона, при этом ширина и угол раскрытия факела плазменного потока возрастают. Это обусловлено влиянием силы тяжести, действующей на частицы порошка, увлеченные плазменным потоком. Выявлено, что чем меньше масса частицы порошка, тем длиннее ее траектория полета в потоке и больше удаленность от плазменной головки.

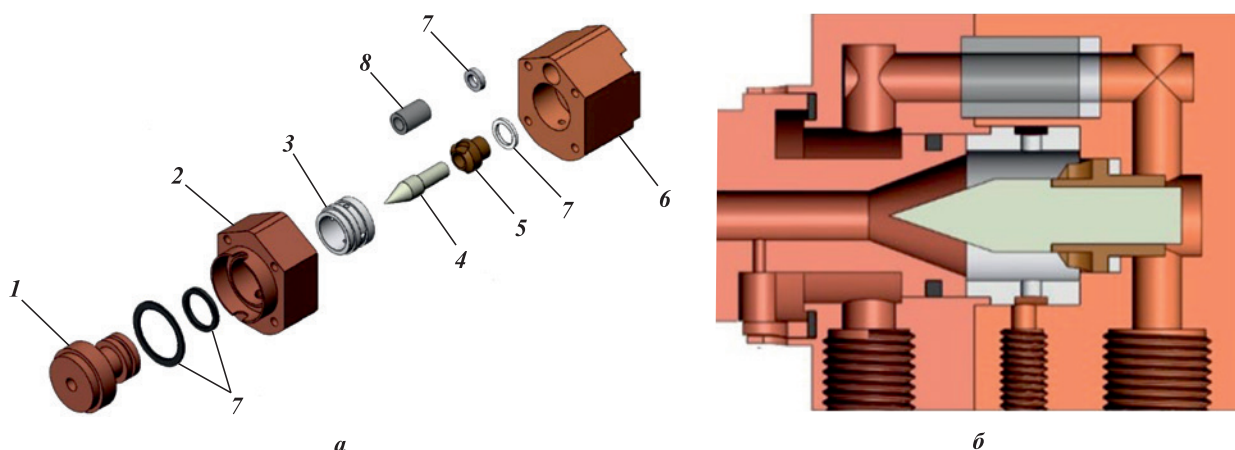


Рис. 1. Конструкция плазменной головки установки в разобранном состоянии (а) и в поперечном сечении вдоль оси (б)
1 – анод, 2 – корпус анода, 3 – завихритель, 4 – катод, 5 – втулка катода, 6 – корпус катода, 7 – уплотнительные кольца, 8 – втулка

Fig. 1. The design of the plasma head of the installation in a disassembled state (a) and in cross section along the axis (b)
1 – anode, 2 – anode case, 3 – swirler, 4 – cathode, 5 – cathode sleeve, 6 – cathode case, 7 – sealing rings, 8 – sleeve

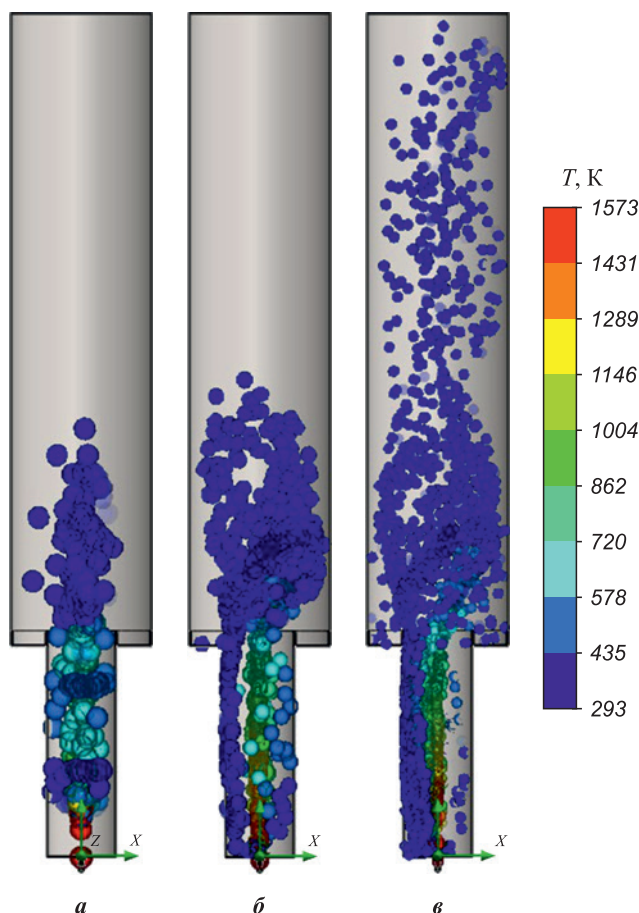


Рис. 2. Картины траекторий частиц размерами 100 (а), 50 (б) и 1 (в) мкм

Fig. 2. Trajectories of particles with sizes of 100 (а), 50 (б), and 1 (в) μm

Верификация результатов компьютерного эксперимента выполнена путем проведения двух натурных экспериментов. Цель первого из них заключалась в сравнении ширины и длины факела со светящимися частицами распыляемого на лабораторной установке титанового порошка ПТМ-1 (ТУ 14-22-57-92). По химическому составу он соответствует титановому порошку ВТ1-0, принятому в компьютерном эксперименте (мас. %, не более: N – 0,08, C – 0,05, H – 0,35, Fe + Ni – 0,4, Si – 0,1, Ca – 0,05, Cl – 0,004). Второй натурный эксперимент призван определить температуру плазменного потока при холостом режиме работы плазмотрона (без распыления в ней частиц порошка), что позволит оценить, насколько ее значение, определенное в результате компьютерного эксперимента, соответствует фактическому.

Для каждого из натурных экспериментов проведено по 5 исследований. С целью получения надежных результатов измерений была выполнена статистическая обработка с использованием метода точечных диаграмм размахов с определением их средних значений [25–27].

Для первого натурального эксперимента выполнен гранулометрический анализ титанового порошка ПТМ-1 при помощи CAMSIZER-XT (Германия). Согласно полученным данным 90 % порошка имеют размер менее 91 мкм, 50 % – менее 50 мкм. При этом 98,1 % порошкового материала обладают сферичностью, превышающей коэффициент 0,9 (отношение наименьшего размера (диаметра) частицы к наибольшему), а 90,9 % исследованного порошка имеют сферичность с коэффициентом выше 0,9. Диапазон разброса размеров частиц титанового порошка ПТМ-1 лежал в пределах 1–97 мкм. На рис. 3 представлены данные натурального и компьютерного экспериментов.

При выполнении первого натурального эксперимента приняты следующие данные:

- расход плазмообразующего газа – 20 л/мин;
- тип газа – аргон чистотой 99,993 %, ГОСТ 10157-2016;
- давление газа в системе подачи – 2 атм;
- диаметр центрального отверстия завихрителей – 24 мм;

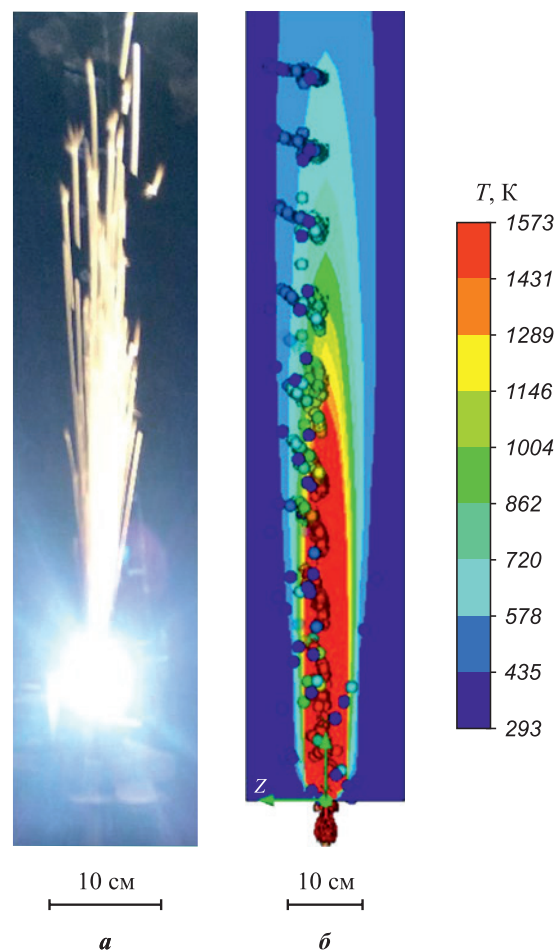


Рис. 3. Данные натурального (а) и компьютерного (б) экспериментов длины и ширины светящейся фракции

Fig. 3. Data from full-scale (а) and computer (б) experiments on the length and width of the luminous fraction

Результаты сравнения натурального и компьютерного экспериментов

Comparison of the results of full-scale and computer experiments

Материал	Компьютерный эксперимент, мм	Натурный эксперимент, мм	Отклонение, %
Медь М1	141	135	4,4
Сталь 10	82	85	3,5
Лантанированный вольфрам	19	20	5,0

• ввод плазмообразующего газа осуществлялся по тангенциальной схеме через 6 каналов диаметром 2 мм.

В качестве условий наружной среды принято:

- тип газа – воздух;
- абсолютное давление газа на выходе из анодного узла соответствует высоте расположения г. Екатеринбург и составляет 98 100 Па;

- температура соответствовала комнатной – 293 К.

Траекторию движения частиц в плазменном потоке устанавливали для частиц размерами от 1 до 97 мкм. Массовый расход для каждой фракции составлял 1 г/с. Применен плазматрон косвенного действия:

- напряжение – 26 В;
- ток – 250 А;
- направление распыления – вертикально вверх;
- длина реактора – 2,8 м;
- диаметры соответствующих участков – 250 и 500 мм.

Замеряли длину и ширину светящейся фракции титанового порошка, которые составили 600 и 65 мм соответственно. Таким образом, отклонение от результатов компьютерного эксперимента не превысило 7,7 %.

При проведении второго натурального эксперимента (холостой режим работы плазмотрона – без использования порошка) изучали температуру плазменного потока на его оси путем поочередного расположения на ней прутков с заведомо известной температурой плавления. Для этого были выбраны 3 прутка диаметром 3 мм из меди М1 (ГОСТ 859-2014), стали 10 (ГОСТ 1050-2013) и лантанированного вольфрама (ТУ 48-19-27-88), которые имели различную температуру плавления. Их поочередно фиксировали таким образом, чтобы один конец прутка был зафиксирован в зажиме, а второй, свободный, находился на оси плазменного потока. Головная часть плазмотрона крепилась в манипуляторе, который обеспечивал его равномерное перемещение вдоль оси по направлению к прутку со скоростью 10 мм/мин. Расстояние от свободного конца прутка до торцевой плоскости анода головной части плазмотрона регистрировалось. Начальное расстояние между свободным концом прутка и головной частью плазмотрона принято равным 0,5 м. В момент, когда на поверхности прутка начинается процесс плавления, зафиксировалось рас-

стояние от прутка до плазмотрона.

Для определения температуры поверхности прутка в месте начала плавления применили оптический пирометр (тип ЭОП-66 № 240, ГОСТ 5.278), который предназначен для точной оценки яркостных температур нагретых тел по их тепловому излучению в диапазоне от 900 до 10 000 °С. Погрешность измерения не превышает 5 °С.

При выполнении второго натурального эксперимента учтены следующие данные:

- расход плазмообразующего газа – 20 л/мин;
- тип газа – аргон чистотой 99,993 % (ГОСТ 10157-2016);
- давление газа в системе подачи – 2 атм;
- диаметр центрального отверстия завихрителей – 24 мм;
- ввод плазмообразующего газа по тангенциальной схеме через 6 каналов диаметром 2 мм.

В качестве условий наружной среды принято:

- тип газа – воздух;
- абсолютное давление газа на выходе из анодного узла соответствует высоте расположения г. Екатеринбург и составляет 98 100 Па;
- температура соответствовала комнатной – 293 К.

Применен плазматрон косвенного действия:

- напряжение – 26 В;
- ток – 250 А;

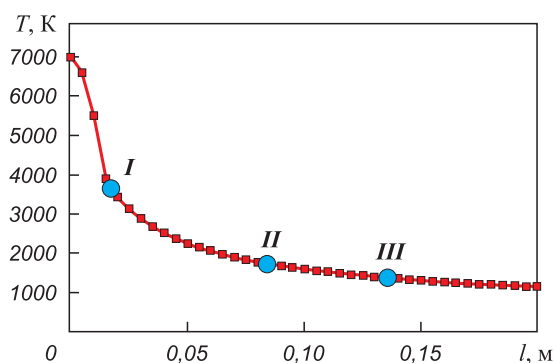


Рис. 4. Распределение температуры вдоль оси плазменного потока (l), по данным натурального эксперимента
I – лантанированный вольфрам, II – сталь 10, III – медь М1

Fig. 4. Temperature distribution along the plasma flow axis (l) according to full-scale experiment
I – lanthanated tungsten, II – steel 10, III – copper M1

- направление распыления – вертикально вверх;
- длина реактора – 2,8 м;
- диаметры соответствующих участков – 250 и 500 мм.

Полученные в результате второго натурного эксперимента данные показали, что у каждого из прутков плавление начинается при температуре, соответствующей справочным данным для каждого материала прутка с незначительным отклонением от нее и не превышающей 22 К. Подробное описание проведенного эксперимента представлено в работе [28]. Результаты приведены на рис. 4 и в таблице.

Таким образом, сравнительный анализ компьютерного и натурного экспериментов показал удовлетворительное согласие – расхождение не превышает 5 %.

Заключение

Проведен сравнительный анализ траектории движения частиц титанового порошка различной фракции в плазменном потоке, направленном вертикально вверх. Продemonстрировано, что от размера частиц порошка зависят длина и ширина сходящейся фракции, угол раскрытия плазменного факела, удаленность увлеченных плазменным потоком частиц от плазменной головки, что необходимо учитывать в процессах нанесения покрытий и производства порошка.

Создана компьютерная модель, описывающая лабораторную плазменную установку для нанесения функциональных покрытий и получения порошковых материалов. При производстве порошка эта модель может быть использована для прогнозирования итогов процесса распыления. На ее основе можно определить рациональную форму и размеры реактора (камеры приема распыляемого порошка): сократить внутренний объем и при этом избежать негативного эффекта налипания на внутренние поверхности стенок расплавленных частиц. Это важно для уменьшения металлоемкости технологического оборудования и габаритов установки, а также снижения затрат на их эксплуатацию при использовании инертных газов, которыми заполняется внутреннее пространство приемной камеры. Рациональная форма последней сокращает себестоимость единицы произведенного порошка и предотвращает загрязнение внутренних поверхностей реактора.

При направлении плазменного потока вертикально вверх из-за действия силы тяжести происходит естественная сепарация распыляемого порошка по фракциям: более мелкие частицы имеют больший радиус разброса, а крупные распределяются ближе к оси плазменной струи. Этот эффект можно использовать при сборе порошкового материала в зависимости от размера получаемых частиц. В качестве модернизации конструкции приемной камеры пред-

лагается предусмотреть в ее внутреннем пространстве дополнительные стенки, на которые будут оседать частицы заданного размера.

Таким образом, использование влияния силы тяжести при реализации схемы распыления по направлению вертикально вверх может быть дополнительным инструментом для сепарации производимого порошкового материала.

Итоги исследования будут полезны при нанесении функциональных покрытий, поскольку с их помощью можно определять рациональное положение подложки, на которую они наносятся. Компьютерная модель позволяет прогнозировать угол раскрытия факела плазменного потока и его ширину в зависимости от удаления от плазматрона. Руководствуясь полученными данными, можно оценить площадь наносимого покрытия и количество проходов плазматрона, требуемых для покрытия обрабатываемой поверхности, а также учесть температуру распыляемых частиц и определить рациональное расстояние подложки относительно плазменной головки и ее наклон.

Благодаря свойству тепла подниматься вверх (из-за разности давлений разогретого газа) реализация процесса распыления вертикально вверх имеет преимущество по сравнению с режимом, в котором плазменный поток направлен вертикально вниз: тепловой поток от плазмы устремляется в направлении подложки, которая размещается выше плазматрона, и не приводит к нежелательному перегреву коммуникаций плазменного оборудования, что сокращает риск отказа плазматрона. Кроме того, при направлении плазменного потока вверх подложка прогревается лучше.

Представленные рекомендации имеют практическую пользу для потребителей и разработчиков технологического оборудования, применяемого как для процессов нанесения покрытий, так для производства порошков. С помощью компьютерной модели можно прогнозировать результаты ведения процесса и управлять ими, регулируя воздействующие факторы.

Верификация результатов компьютерного эксперимента выполнена путем проведения натурного эксперимента. Результаты сравнительного анализа их итогов показали удовлетворительную сходимость.

Список литературы / References

1. Zhang X., Cocks A., Okajima Y., Takeno K., Torigoe T. An image-based model for the sintering of air plasma sprayed thermal barrier coatings. *Acta Materialia*. 2021;206:116649. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116649>
2. Miao Y., Zhu H., Gao P., Li L. The effects of spraying power on microstructure, magnetic and dielectric properties

- of plasma sprayed cobalt ferrite coatings. *Journal of Materials Research and Technology*. 2020;9(6):14237–14243. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.10.006>
3. Kim Y., Kim J.H., Han J.-W., Choi J. Multiscale mechanics of yttria film formation during plasma spray coating. *Applied Surface Science*. 2022;572:151416. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151416>
4. Ma Y.-d., Wang X.-y., Wang X.-l., Yang Y., Cui Y.-h., Sun W.-w. In-situ TiC-Ti₅Si₃-SiC composite coatings prepared by plasma spraying. *Surface & Coatings Technology*. 2020;404:126484. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126484>
5. Umanskii A.P., Terentiev A.E., Brazhevsky V.P. Wear resistance of plasma-sprayed coatings in intensive abrasive wear conditions. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2020;58:559–566. <https://doi.org/10.1007/s11106-020-00110-3>
6. Wang J., Lu Z., Huang Y., Zhou L., Xing Z., Wang H., Li Z. The mechanism for the enhanced mechanical and piezoelectricity properties of La₂O₃ doped BaTiO₃ ceramic coatings prepared by plasma spray. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022;897:162944. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162944>
7. Shi Y., Lu W., Sun W., Zhang S., Yang B., Wang J. Impact of gas pressure on particle feature in Fe-based amorphous alloy powders via gas atomization: Simulation and experiment. *Journal of Materials Science & Technology*. 2022;105:203–213. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.06.075>
8. Sunpreet S., Seeram R., Rupinder S. Material issues in additive manufacturing: A review. *Journal of Manufacturing Processes*. 2017;25:185–200. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2016.11.006>
9. Oh J.-H., Kim M., Hong S.-H., Lee Y. H., Kim T.-H., Choi S. Facile synthesis of cubic boron nitride nanoparticles from amorphous boron by triple thermal plasma jets at atmospheric pressure. *Advanced Powder Technology*. 2022;33(2):103400. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2021.103400>
10. Sista K.S., Moon A.P., Sinha G.R., Pirjade B.M., Dwarpudi S. Spherical metal powders through RF plasma spherodization. *Powder Technology*. 2022;400:117225. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2022.117225>
11. Гельчинский Б.Р., Балякин И.А., Юрьев А.А., Ремпель А.А. Высокоэнтропийные сплавы: исследование свойств и перспективы применения в качестве защитных покрытий. *Успехи химии*. 2022;91(6):1–33. Gelchinski B.R., Balyakin I.A., Yuryev A.A., Rempel A.A. High-entropy alloys: properties and prospects of application as protective coatings. *Russian Chemical Reviews*. 2022;91(6):RCR5023. <https://doi.org/10.1070/RCR5023>
12. Li Q., Zhang N., Gao Y., Qing Y., Zhu Y., Yang K., Zhu J., Wang H., Ma Z., Gao L., Liu Y., He J. Effect of the core-shell structure powders on the microstructure and thermal conduction property of YSZ/Cu composite coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2021;424:127658. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127658>
13. Golewski P., Sadowski T. Technological and strength aspects of layers made of different powders laminated on a polymer matrix composite substrate. *Molecules*. 2022;27(4):1168. <https://doi.org/10.3390/molecules27041168>
14. Dong X.-Y., Luo X.-T., Zhang S.-L., Li C.-J. A novel strategy for depositing dense self-fluxing alloy coatings with sufficiently bonded splats by one-step atmospheric plasma spraying. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2020;29:173–184. <https://doi.org/10.1007/s11666-019-00943-4>
15. Yin Z., Yu D., Zhang Q., Yang S., Yang T. Experimental and numerical analysis of a reverse-polarity plasma torch for plasma atomization. *Plasma Chem Plasma Process.* 2021;41:1471–1495. <https://doi.org/10.1007/s11090-021-10181-8>
16. Cui Y., Zhao Y., Numata H., Yamanaka K., Bian H., Aoyagi K., Chiba A. Effects of process parameters and cooling gas on powder formation during the plasma rotating electrode process. *Powder Technology*. 2021;393:301–311. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.07.062>
17. Alshunaifi I.A., Elaissi S., Ghiloufi I., Alterary S.S., Alharbi A.A. Modelling of a non-transferred plasma torch used for nano-silica powders production. *Applied Sciences*. 2021;11:9842. <https://doi.org/10.3390/app11219842>
18. Khaji M., Peerenboom K., Mullen J., Degrez G. 2D numerical modeling for plasma-assisted CO₂ pooling in supersonic nozzles: importance of a proper nozzle contour design. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2021;54(16):165202. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/abd355>
19. Ермаков С.Б. Регулирование формы и размеров частиц порошков при плазменном распылении. *Вектор науки ТГУ*. 2021;1:7–15. <https://doi.org/10.18323/2073-5073-2021-1-7-15>
Ermakov S.B. Regulation of powder particles shape and size at plasma spraying. *Vektor nauki TGU*. 2021;1:7–15. (In Russ.). <https://doi.org/10.18323/2073-5073-2021-1-7-15>
20. Tailor S., Mohanty R.M., Soni P.R. A review on plasma sprayed Al–SiC composite coatings. *Journal of Materials Science & Surface Engineering*. 2013;1(1):15–22. <https://doi.org/10.jmsse/2348-8956/1-1.5>
21. Keidar M., Beilis I., Boxman R.L., Goldsmith S. 2D expansion of the low-density interelectrode vacuum arc plasma jet in an axial magnetic field. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1996;29:1973. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/29/7/034>
22. Пиралишвили Ш.А., Поляев В.М., Сергеев М.Н. Вихревой эффект. Эксперимент, теория, технические решения. М.: УНПЦ «Энергомаш», 2000. 412 с.
23. Okulov R.A., Krashaninin V.A., Popov E.V. Plasma jet stream simulation for formation coating and powder manufacturing processes. *Journal of Physics: Conference Series*. 2021;1954(1):012033. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1954/1/012033>
24. Волф У., Герман Б., Ла Рокка Э., Сьюте Г., Тернер Р., Хуфнагел Р. Справочник по инфракрасной технике. М.: Мир, 1995. 606 с.
25. Солонин И.С. Математическая статистика в технологии машиностроения. М.: Машиностроение, 1972. 215 с.
26. Кравченко Н.С., Ревинская О.Г. Методы обработки результатов измерений и оценки погрешностей в учебном лабораторном практикуме: Учебное пособие.

Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. 88 с.

27. Okulov R.A., Popov E.V., Gelchinsky B.R., Rempel A.A. Development of the computer model of the plasma installation. *Journal of Physics: Conference Series*. 2021;2064(1): 012044. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2064/1/012044>

28. Okulov R.A., Sarsadskikh K.I., Ilinykh S.A., Zakharov M.N. Effect of the plasma-forming gas consumption on processes of plasma spray coating and metal powder production. *Journal of Physics: Conference Series*. 2019;1281:012058.

<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1281/1/012058>

Сведения об авторах



Роман Александрович Окулов – к.т.н., доцент кафедры «Инженерная графика», Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ); ст. науч. сотрудник лаборатории порошковых и композиционных материалов, Институт металлургии Уральского отделения РАН (ИМЕТ УрО РАН).

ORCID: 0000-0003-4488-9190

E-mail: okulov.roman@gmail.com

Сулейман Муллаянович Ахметшин – инженер лаборатории порошковых и композиционных материалов, ИМЕТ УрО РАН.

ORCID: 0009-0000-0814-6790

E-mail: k009893@yandex.ru

Борис Рафаилович Гельчинский – д.ф.-м.н., руководитель отдела материаловедения, ИМЕТ УрО РАН.

ORCID: 0000-0001-5964-5477

E-mail: brg47@list.ru

Андрей Андреевич Ремпель – д.ф.-м.н., академик РАН, директор ИМЕТ УрО РАН.

ORCID: 0000-0002-0543-9982

E-mail: rempel.imet@mail.ru

Information about the Authors

Roman A. Okulov – Cand. Sci. (Eng.), Assistant Professor of the Department “Engineering graphics”, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin (UrFU); Senior Researcher of Laboratory of Powder and Composite Materials, Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (IMET UB RAS).

ORCID: 0000-0003-4488-9190

E-mail: okulov.roman@gmail.com

Suleiman M. Akhmetshin – Engineer of Scientific-research, Laboratory of Powder and Composite Materials, IMET UB RAS.

ORCID: 0009-0000-0814-6790

E-mail: k009893@yandex.ru

Boris R. Gelchinsky – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Head of the Department of Materials Science, IMET UB RAS.

ORCID: 0000-0001-5964-5477

E-mail: brg47@list.ru

Andrey A. Rempel – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Academician of the Russian Academy of Sciences, Director of IMET UB RAS.

ORCID: 0000-0002-0543-9982

E-mail: rempel.imet@mail.ru

Вклад авторов



Р. А. Окулов – формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, подготовка текста, осуществление расчетов, формулировка выводов.

С. М. Ахметшин – подготовка эксперимента, проведение натурного эксперимента, подготовка текста статьи.

Б. Р. Гельчинский – обеспечение ресурсами, подготовка текста, анализ результатов исследований.

А. А. Ремпель – научное руководство, анализ результатов исследований, корректировка текста, корректировка выводов.

Contribution of the Authors

R. A. Okulov – Conceptualization, goal and objective definition, manuscript writing, calculations, formulation of conclusions.

S. M. Akhmetshin – Experimental preparation, full-scale experiment conduct, manuscript writing.

B. R. Gelchinsky – Resource provision, manuscript writing, experimental results analysis.

A. A. Pempel – Academic supervision, experimental results analysis, manuscript revision, conclusions revision.

Статья поступила 22.11.2022 г.
Доработана 08.06.2023 г.
Принята к публикации 09.06.2023 г.

Received 22.11.2022
Revised 08.06.2023
Accepted 09.06.2023



УДК 621.45.038.7

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-3-55-66>

Научная статья

Research article



Влияние твердосплавной инструментальной основы BK10 и T14K8 на свойства упрочняющего покрытия

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

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

✉ v.sergevnin@gmail.com

Аннотация. Исследовано влияние свойств поверхности и приповерхностного слоя твердого сплава на физико-механические и трибологические характеристики арг-PVD-покрытий Mo–Ti–Ni–Si–Al–N, нанесенных на твердосплавные пластины BK10 и T14K8. В обоих случаях покрытия характеризовались примерно одинаковым составом, многослойной архитектурой и нанозернистой структурой с размером кристаллитов 6–10 нм. При этом твердость, модуль упругости и относительная работа пластической деформации покрытий существенно отличались и составляли 27,6 ГПа, 647 ГПа, 38,2 % и 34,2 ГПа, 481 ГПа, 46,2 % соответственно на подложках BK10 и T14K8. Одновременно минимальный износ и повышенная адгезионная прочность также были свойственны покрытиям, сформированным на твердом сплаве T14K8. Обнаруженный эффект объясняется с позиции повышенных значений сжимающих макронапряжений, возникающих в покрытии. Значения данной характеристики для исследованного покрытия имели максимальное значение ~5,2 ГПа при нанесении на твердый сплав T14K8 против ~3,2 ГПа для покрытия, нанесенного на BK10. При этом наиболее протяженная диффузионная зона между компонентами подложки и покрытия и связанная с ней структурно-фазовая неоднородность формируются на границе покрытие–подложка при нанесении на подложку T14K8.

Ключевые слова: покрытия, арг-PVD, макронапряжения, твердость, граница подложка–покрытие

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

Для цитирования: Сергеевнин В.С., Блинков И.В., Белов Д.С., Демиров А.П., Черногор А.В., Лобова Т.А., Лаптев А.И. Влияние твердосплавной инструментальной основы BK10 и T14K8 на свойства упрочняющего покрытия. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2023;17(3):55–66. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-3-55-66>

Effect of HG40 and HS123 hard alloy tool substrates on the properties of hardening coating

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

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

✉ v.sergevnin@gmail.com

Abstract. This article examines the impact of surface and near-surface layer properties of a hard alloy on the physico-mechanical and tribological properties of Mo–Ti–Ni–Si–Al–N CAPVD-coatings deposited on HG40 and HS123 cutting tools. In both cases, the coatings had similar composition, multilayer architecture, and nanograin structure, with crystallite sizes ranging from 6 to 10 nm. However, there were significant differences in the hardness, elasticity modulus, and relative work of plastic deformation between the coatings. Specifically, on HG40 substrates, the hardness, elasticity modulus, and relative work of plastic deformation were equal

to 27.6 GPa, 647 GPa and 38.2 %, respectively, while on HS123 substrates, they were 34.2 GPa, 481 GPa and 46.2 %, respectively. Furthermore, coatings formed on HS123 hard alloy demonstrated superior wear resistance and stronger adhesion. This can be attributed to the presence of higher compressive macrostresses within the coating. The maximum value of this property, approximately 5.2 GPa, was achieved when deposited to HS123 hard alloy, whereas the coating applied to HG40 reached a maximum value of approximately 3.2 GPa. Additionally, a more extensive diffusion zone between the substrate and coating components, along with associated structural phase heterogeneity, was observed at the coating-substrate interface when applied to HS123 substrate.

Keywords: coatings, arc-PVD, macrostresses, hardness, substrate–coating boundary

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

For citation: Sergeev V.S., Blinkov I.V., Belov D.S., Demirov A.P., Chernogor A.V., Lobova T.A., Laptev A.I. Effect of HG40 and HS123 hard alloy tool substrates on the properties of hardening coating. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(3): 55–66. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-3-55-66>

Введение

Исследования, проведенные в области разработки функциональных наноструктурных покрытий для рабочих поверхностей изделий, показали, что многокомпонентные структуры покрытий различной архитектуры, основанные на нитридах, имеют лучшие эксплуатационные свойства, чем 2- и 3-компонентные системы. Эти покрытия обладают повышенными упругими характеристиками, а следовательно, более высокой стойкостью к пластической деформации. Добавление дополнительных компонентов в монослойные покрытия способствует снижению среднего размера кристаллитов и повышению уровня микродеформаций в материале, что является одним из возможных способов получения материала покрытия, характеризующегося одновременным сочетанием высоких значений твердости и вязкости разрушения. Также данные системы имеют повышенные характеристики жаростойкости и термической устойчивости [1–5].

В работе [6] описан процесс получения и свойства ионно-плазменного вакуумно-дугового покрытия Mo–Ti–Ni–Si–Al–N на подложках из жаропрочного сплава. Его структура состоит из нанозерен (размер кристаллитов порядка 6–10 нм) с многослойной архитектурой. Покрытие обладает твердостью ~48 ГПа и высокими значениями соотношения твердости и модуля Юнга: $H/E = 0,12$ и $H^3/E^2 = 0,61$ ГПа, свидетельствующими о повышенном сопротивлении материала упругой и пластической деформациям [7; 8]. Одновременно данное покрытие характеризуется когезионным характером разрушения при скрайбировании. При этом частичное вскрытие подложки происходит при нагрузке на индентор порядка 70 Н. Также надо отметить его высокие трибологические свойства.

Сочетание указанных выше характеристик предопределяет перспективность использования данных покрытий в качестве упрочняющих на обрабатываемом инструменте [9–11]. Вместе с тем остается

открытым вопрос о возможном влиянии на функциональные свойства данного покрытия природы инструментальной основы. Как показывают отдельные исследования в этой области [12–14], на рабочие свойства композита подложка–покрытие существенное влияние оказывает состав подложки, ее твердость, шероховатость поверхности, а также соотношения коэффициентов линейного термического расширения материалов покрытия и основы.

Настоящее исследование посвящено изучению влияния материала подложки, в качестве которой использовались 2 типа твердых сплавов, на свойства упрочняющего покрытия и композита подложка–основа. Полученные результаты позволят определить роль подложки на формирование функциональных характеристик покрытия и наиболее перспективное его применение.

Материалы и методы исследования

Для формирования покрытий на поверхности твердосплавных подложек (в качестве которых выступали изделия из твердых сплавов марок ВК10 и Т14К8, широко применяемых для полустогового и чернового фрезерования [15; 16]) использовался метод ионно-плазменного вакуумно-дугового напыления arc-PVD. Установка была оснащена тремя испаряемыми катодами (использовались молибден, сплавы Al–Si (20 ат. %) и Ti–Ni (50 ат. %)), а также тороидальными электромагнитными сепараторами капельной фазы для предотвращения попадания капель напыляемого материала в структуру покрытия. Для обеспечения равномерного осаждения материала покрытия на поверхность покрываемых изделий применялся кинематический поворотный механизм планетарного типа, при помощи которого подложки вращались относительно испаряемых катодов со скоростью 1 об/мин.

Процесс нанесения покрытий проводился в атмосфере реакционного газа азота при $P_{N_2} \sim 3 \cdot 10^{-1}$ Па. Ток электрических дуг, подаваемый на испаряемые

катоды (I_d), составлял 120 А. На подложки подавалось отрицательное напряжение смещения (U_c) величиной –120 В. Перед нанесением покрытий поверхность покрываемых изделий подвергалась предварительной газоабразивной обработке с помощью воздушной струи, содержащей абразивные частицы корунда дисперсностью 20–30 мкм. При этом на их поверхности формировалась шероховатость со значением $R_a \sim 0,1$ мкм. Толщина полученных покрытий составляла $4 \pm 0,1$ мкм.

Для изучения морфологии покрытий применялись полевые растровые электронные микроскопы JSM-7600F и JSM-6700F (JEOL, Япония). Структура поперечного сечения полученных покрытий Mo–Ti–Ni–Si–Al–N исследовалась при помощи просвечивающего электронного микроскопа JEM-1400 в режимах светлого и темного полей, а также микродифракции для получения соответствующих электронограмм и оценки фазового состава покрытий.

Энергии связи элементов в материале покрытий с одновременным определением их концентраций и построением концентрационных профилей были определены методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на установке Versa ProbeII (ULVAC-PHI, Япония). Послойный анализ проводился путем распыления поверхности покрытий пучком ионов аргона с энергией 2 кэВ и растре 2×2 мм², что соответствует скорости травления на SiO₂ 13 нм/мин. Диаметр области анализа составлял 100 мкм, возбуждение фотоэмиссии производилось посредством монохроматического излучения AlK _{α} мощностью 25 Вт. Фотоэлектронные спектры высокого разрешения были сняты при энергии пропускания анализатора 11,75 эВ и плотности сбора данных 0,1 эВ/шаг.

Исследование диффузионной зоны на границе покрытие–субстрат осуществлялось методом электронной Оже-спектроскопии (ЭОС) на установке PHI-680 («Physical Electronics», США). Послойное ионное травление материала проводилось ионами аргона энергией 1 и 2 кэВ со скоростью порядка 5 и 20 нм/мин соответственно в растре 1×1 мм при угле падения 60°.

Твердость (H) и модуль упругости (E) покрытий Mo–Ti–Ni–Si–Al–N, нанесенных на подложки BK8 и T14K8, определялись путем непрерывного индентирования в диапазоне нагрузок от 5 до 100 мН по методу Оливера–Фарра [17]. По полученным кривым нагружения–разгружения оценивалась относительная работа упругой и пластической деформаций материала, по величине которой судили о его вязкости разрушения. Измерения проводились на глубине проникновения индентора, не превышающей 10 % от толщины покрытия для исключения влияния материала

подложки на значения определяемых величин, что соответствует требованиям стандарта ISO/CD 14577.

Коэффициент трения и параметры износостойкости покрытий изучались с помощью автоматизированной машины трения Tribometer («CSM Instruments», Швейцария). Трибологические испытания проводились по схеме «стержень–диск» при комнатной температуре в воздушной среде с использованием контртела из Al₂O₃. Нормальная контактная нагрузка на контртело составляла 5 Н, скорость трения была установлена на уровне 10 см/с, длина пути трения – 100 м. Интенсивность изнашивания образцов определялась методом оптической профилометрии с использованием прибора WYKO NT 1100 («Veeco», США).

Для оценки адгезионной/когезионной прочности в системе покрытие–подложка был применен метод измерительного царапания с помощью скретч-тестера Revetest («CSM Instruments», Швейцария). На поверхность покрытия наносилась серия царапин алмазным индентором при постепенно увеличивающейся нагрузке до 90 Н. В ходе этого процесса регистрировались параметры контакта индентора и поверхности покрытия, такие как акустическая эмиссия (AE) из зоны контакта, сила трения между индентором и поверхностью образца (F_f) и коэффициент трения (μ). Были определены критические нагрузки L_{c1} и L_{c3} , соответствующие появлению первой трещины и достижению индентором материала подложки соответственно. Также с помощью оптической микроскопии наблюдали характер разрушения материала покрытия вдоль царапины.

Для расчета макронапряжений в покрытии, вызванных разницей в термическом расширении материалов покрытия и подложки, а также различным удельным объемом фаз, может быть использовано уравнение Стони, основанное на радиусе кривизны композита покрытие–подложка, который искривляется из-за макронапряжений. Для покрытия, толщина которого намного меньше толщины подложки, уравнение Стони может быть использовано для расчета макронапряжений, вызванных этой разницей в термическом расширении [18–21]:

$$\sigma = \frac{1}{6} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \frac{E_s t_s^2}{(1 - \nu_s) t_f}, \quad (1)$$

где E_s – модуль Юнга материала подложки, ГПа; ν_s – коэффициент Пуассона подложки; R и R_0 – радиусы кривизны подложки до нанесения покрытия и композита подложка–покрытие после его осаждения соответственно, м; t_s и t_f – толщины подложки и покрытия соответственно, которые были измерены по микрофотографиям поперечных изломов, полученным при помощи растрового электронного микроскопа JSM-6700F.

Радиусы кривизны пластин до и после осаждения покрытия (R и R_0) рассчитывались по профилограммам поверхности образцов, снятых при помощи оптического профилометра до и после нанесения покрытий, по формуле

$$R = \frac{L^2}{8b}, \quad (2)$$

где L – длина образца от края до края при изгибе, м;
 b – параметр прогиба.

Результаты и их обсуждение

Морфология поверхности полученных покрытий характеризовалась ячеистым строением (рис. 1), сформированным в результате копирования покрытием рельефа поверхности субстрата после ее предварительной газоабразивной обработки. Параметры шероховатости поверхности (R_a) всех полученных образцов покрытий составляли $0,10 \pm 0,005$ мкм, что указывает на достаточно однородный и равномерный характер их морфологии.

Arc-PVD-покрытия Mo–Ti–Ni–Si–Al–N при нанесении на подложку имели многослойную архитектуру с нанозернистой структурой и размером кристаллитов 6–10 нм (рис. 2).

На всех электронограммах покрытий (рис. 3) наблюдаются линии электронной дифракции, которые из-за близости межплоскостных расстояний можно отнести как к фазе TiN, так и Mo₂N. Это свидетельствует о наличии и идентичном характере текстуры покрытий, сформированных на двух подложках, с преимущественной кристаллографической ориентировкой структурных составляющих в направлении (100), являющемся направлением роста покрытий.

С помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) был изучен элементный

состав покрытий, а данные об энергии связи элементов позволили уточнить их фазовый состав. В табл. 1 приведены значения концентрации элементов в покрытии

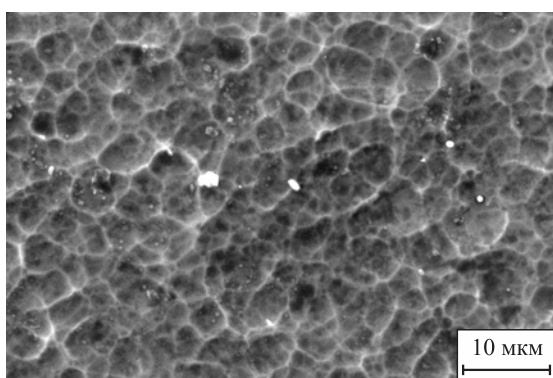


Рис. 1. СЭМ-микрофотография морфологии покрытия Mo–Ti–Ni–Si–Al–N

Fig. 1. SEM image of morphology of Mo–Ti–Ni–Si–Al–N coating

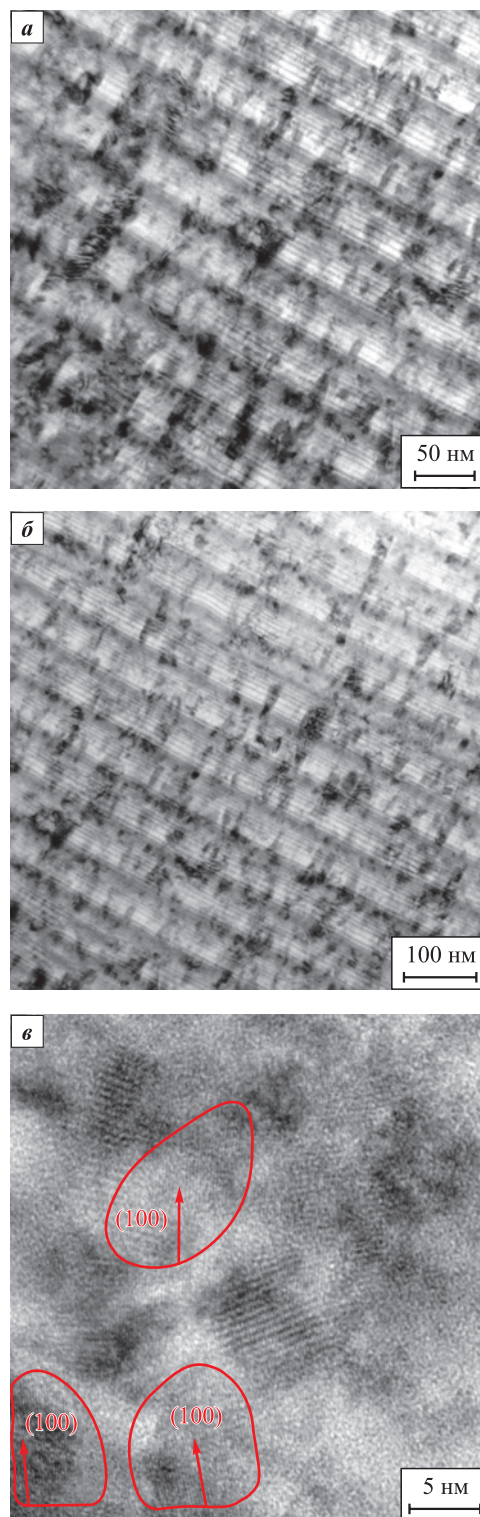


Рис. 2. ПЭМ-изображения структуры покрытий Mo–Ti–Ni–Si–Al–N на твердосплавных основах BK10 (а, в) и T14K8 (б)

Fig. 2. TEM images of structure of Mo–Ti–Ni–Si–Al–N coatings on carbide alloy substrates HG40 (а, в) and HS123 (б)

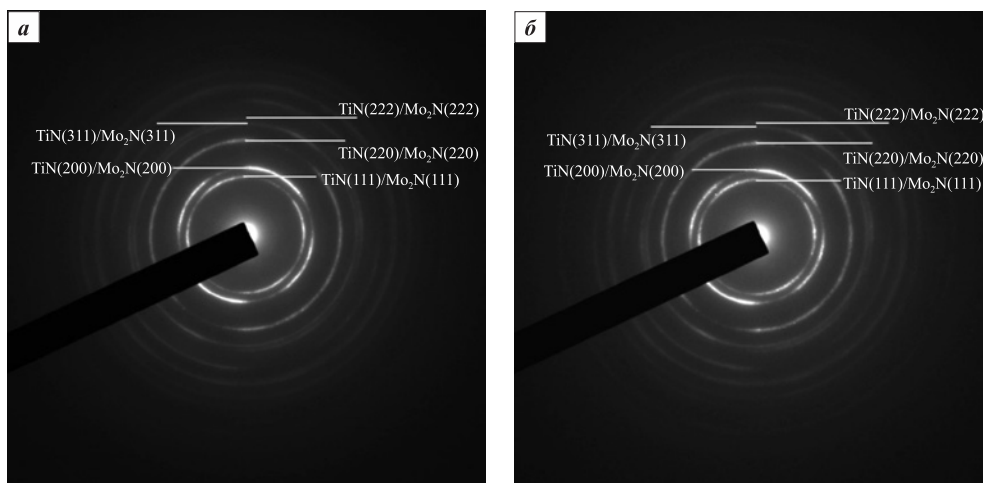


Рис. 3. Электронограммы покрытия Mo–Ti–Ni–Si–Al–N на подложках BK10 (а) и Т14К8 (б)

Fig. 3. Electron diffraction patterns of Mo–Ti–Ni–Si–Al–N coating on HG40 (a) and HS123 (b)

Таблица 1. Состав покрытий Mo–Ti–Ni–Si–Al–N, сформированных на твердосплавных подложках BK10 и T14K8 после травления поверхности ионами аргона в процессе РФЭС (на глубине ~130 и 260 нм)

Table 1. Composition of Mo–Ti–Ni–Si–Al–N coatings on carbide alloy substrates HG40 and HS123 after surface etching with argon ions during XPS (at the depth of ~130 and 260 nm)

Время травления, мин	Концентрация элементов, ат. %						
	O	N	Ti	Mo	Ni	Al	Si
10	3,5 ± 0,1	45,0 ± 0,1	14,4 ± 0,1	30,0 ± 0,1	5,6 ± 0,1	1,5 ± 0,1	–
20	–	41,3 ± 0,1	8,3 ± 0,1	26,4 ± 0,1	4,7 ± 0,1	14,6 ± 0,1	4,7 ± 0,1

на различной глубине после травления поверхности в течение 10 и 20 мин. Результаты исследования показали наличие в структуре покрытия областей, обогащенных различными компонентами. Периодическое распределение элементов в покрытии было обусловлено вращением подложек с заданной скоростью относительно испаряемых катодов определенного состава. Слоистая архитектура покрытий, обнаруженная методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (см. рис. 2), была подтверждена концентрационными профилями распределения элементов покрытия, полученными в процессе послойного травления поверхности ионами аргона (рис. 4).

При этом следует иметь в виду, что, поскольку накопление сигнала РФЭС происходит из области глубиной несколько нанометров, концентрационные профили распределения элементов покрытия, полученные в ходе травления поверхности покрытий ионами аргона, будут сглаженными с размытостью границ между отдельными слоями [22]. Это определяет некоторое несоответствие представлений о строении исследуемых покрытий по данным ПЭМ – с четко выделенными границами слоев, и полученным с помощью РФЭС, результаты которой характеризуются плавно меняющимися концентрационными профилями элементов в слоях.

В составе покрытий, нанесенных на две разные подложки, присутствовали Mo_2N , AlN , Si_3N_4 , TiN и Ni . Об этом свидетельствуют и результаты анализа энергетических спектров фотоэлектронов $\text{Mo } 3d$, $\text{Al } 2p$, $\text{Si } 2p$, $\text{Ti } 2p$ и $\text{Ni } 2p$, характеризующихся энер-

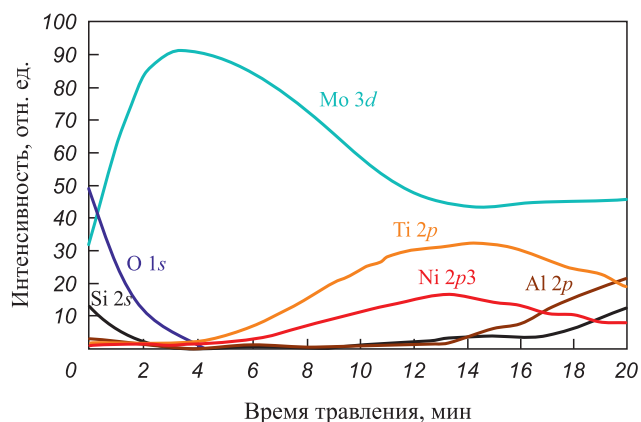


Рис. 4. Распределение химических элементов в покрытии Mo–Ti–Ni–Si–Al–N на твердосплавных подложках в процессе травления ионами аргона (без учета азота)

Fig. 4. Distribution of chemical elements in Mo–Ti–Ni–Si–Al–N coatings on carbide substrates during argon ion etching (nitrogen excluded)

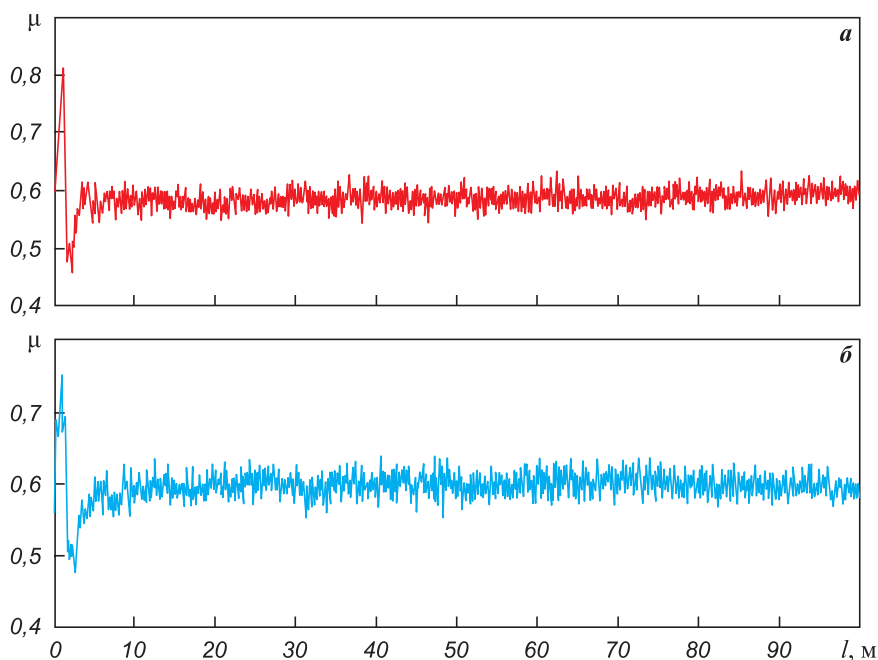


Рис. 5. Зависимость коэффициента трения от пути трения для покрытия Mo–Ti–Ni–Si–Al–N на подложках ВК10 (а), Т14К8 (б) при нагрузке 5 Н на контртело из Al_2O_3

Fig. 5. Friction coefficient as a function of friction path for Mo–Ti–Ni–Si–Al–N coating on HG40 (a) and HS123 (b) at a load of 5 N on Al_2O_3 counterbody

гиями связи 228,2 ($3d5/2$), 74,0, 102,2, 455,0 ($Ti\ 2p3/2$) и 853,1 ($2p3/2$) эВ соответственно [23–26].

Значения твердости (H), модуля упругости (E) и относительной работы пластического деформирования образцов (W_p) покрытий на разных подложках, приведены в табл. 2.

Покрытия примерно одинаковых элементного и фазового составов, нанесенные на различные твердосплавные подложки, при условии выполнения при измерении твердости правила «десяти процентов» [27] демонстрируют существенно разные значения твердости. При этом в виде проведения трибологических испытаний, показавших примерно одинаковые средние значения коэффициентов трения

Таблица 2. Физико-механические характеристики исследуемых образцов покрытий Mo–Ti–Ni–Si–Al–N и подложек ВК10 и Т14К8

Table 2. Physicomechanical properties of the considered samples of Mo–Ti–Ni–Si–Al–N coatings HG40 and HS123 substrates

Подложка	E , ГПа	H , ГПа	W_p , %
Образцы с покрытием			
ВК10	647 ± 25	$27,6 \pm 1,1$	$38,2 \pm 1,5$
Т14К8	481 ± 19	$34,2 \pm 1,3$	$46,2 \pm 1,8$
Образцы без покрытия			
ВК10	574 ± 22	$12,9 \pm 0,5$	–
Т14К8	520 ± 20	$17,4 \pm 0,7$	–

~0,6 (рис. 5), изнашивание покрытий происходило по-разному.

Согласно профилям дорожек износа (рис. 6) покрытие Mo–Ti–Ni–Si–Al–N на подложках из сплава Т14К8 практически не изнашивается, и глубина дорожки сравнима с размером шероховатости исходной поверхности покрытия. В то же время покрытия

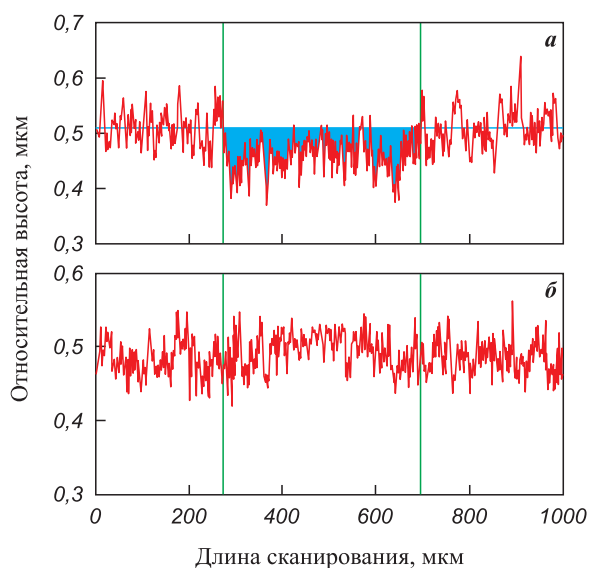


Рис. 6. Профилотграммы дорожек износа покрытия Mo–Ti–Ni–Si–Al–N на подложках ВК10 (а) и Т14К8 (б)

Fig. 6. Profilograms of wear tracks of Mo–Ti–Ni–Si–Al–N coating on HG40 (a) and HS123 (b) substrates

на подложках из твердого сплава BK10 показали износ на уровне $2,622 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$. Полученные результаты связаны, по-видимому, в первую очередь именно с различной твердостью покрытия Mo–Ti–Ni–Si–Al–N, сформированного на различных субстратах.

Также необходимо отметить, что природа подложки оказывает существенное влияние и на адгезионную прочность покрытия с основой.

На рис. 7 показано изменение трех регистрируемых параметров (AE , F_f и μ) в зависимости от длины царапины и увеличивающейся нагрузки на индентор в процессе измерительного царапания исследуемых покрытий на подложках BK10 и T14K8. Разрушение покрытий двух серий алмазным индентором происходит в несколько стадий. При увеличении нагрузки индентор монотонно проникает в покрытие, срезает неровности поверхности и прерывисто касается поверхности. На данном этапе амплитуда сигналов акустической эмиссии растет, но интенсивность остается практически неизменной, сохраняя незначительную величину.

Скачок амплитуды AE происходит при нагрузках на индентор $\sim 11,7 \text{ Н}$ и $15,6 \text{ Н}$ (L_{c1}) (рис. 7) для покры-

тий на подложках BK10 и T14K8, что свидетельствует о появлении первых трещин в покрытии. Это подтверждается визуальным наблюдением дна царапины, при котором фиксируется появление трещин и отделение фрагментов материала покрытия (рис. 8). Частичное истирание исследуемых покрытий на подложках BK10 и T14K8 происходит при нагрузках (L_{c3}) на индентор $\sim 53,7$ и $62,5 \text{ Н}$ соответственно. Одновременно с этим наблюдается изменение угла наклона зависимостей силы F_f (1) и коэффициента трения μ (2) от приложенной нагрузки (см. рис. 7) ввиду проникновения индентора в материал подложки, характеризующейся меньшей твердостью по сравнению с материалом покрытия.

Таким образом, для покрытий одинакового состава, толщины и структурных характеристик значения твердости, износа, адгезионной прочности с подложкой зависят от природы основы, на которую они осаждены. Для отыскания возможной причины данного явления нами были проведены исследования макронапряженных состояний, реализованных в сформированных композитах покрытие–основа.

Для этого готовились достаточно тонкие подложки из рассматриваемых твердых сплавов со сред-

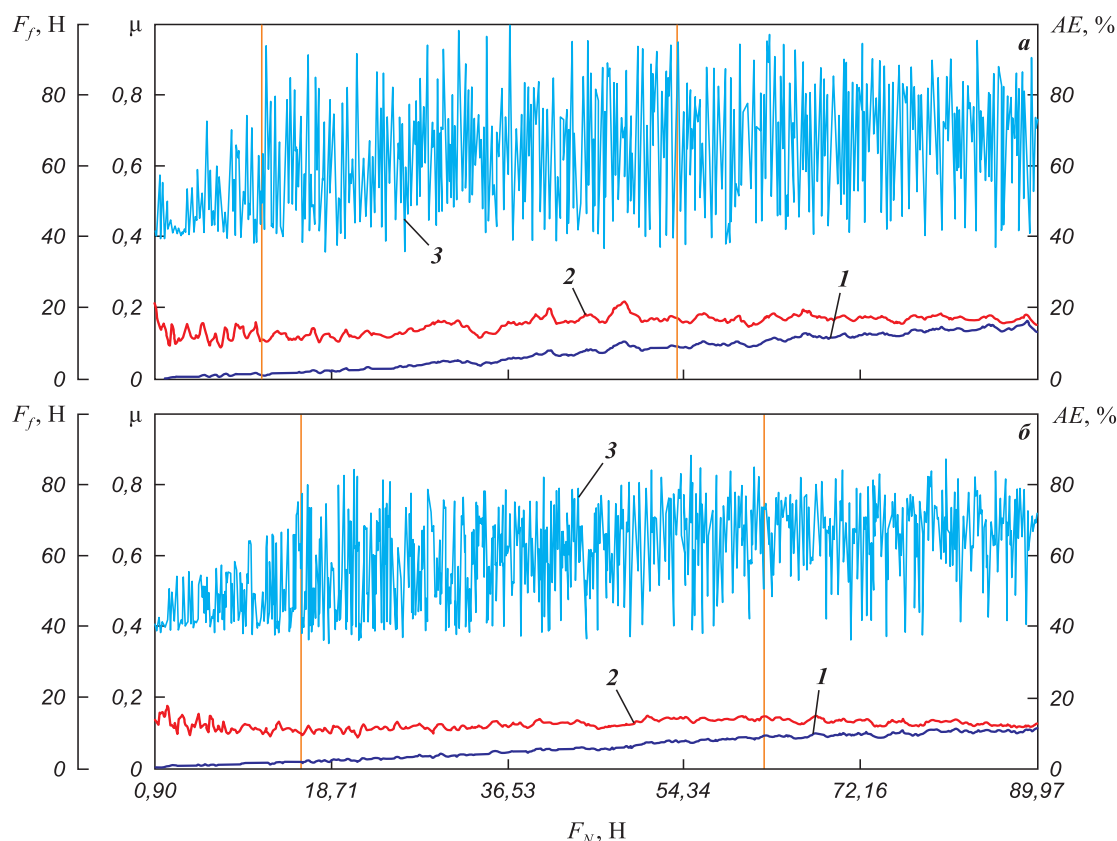


Рис. 7. Зависимости силы трения (F_f) (1), коэффициента трения (μ) (2), акустической эмиссии (AE) (3) при скретч-тесте покрытий Mo–Ti–Ni–Si–Al–N на подложках BK10 (а) и T14K8 (б)

Fig. 7. Friction force (F_f) (1), coefficient of friction (μ) (2), acoustic emission (AE) (3) during scratch test of Mo–Ti–Ni–Si–Al–N coatings on HG40 (а) and HS123 (б) substrates

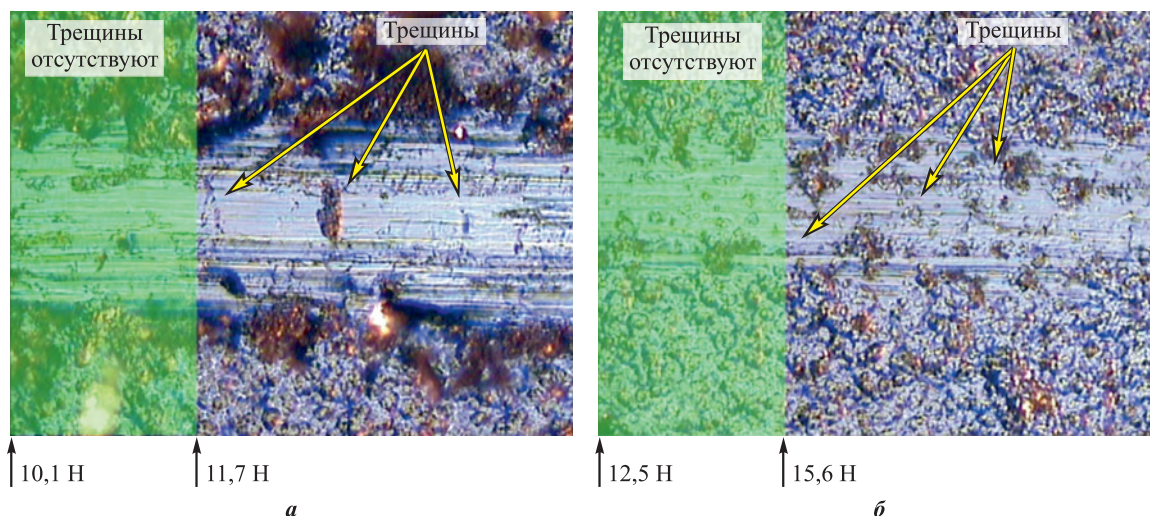


Рис. 8. Изображения участка царапины, формирующейся в процессе скретч-теста наноструктурных покрытий Mo–Ti–Ni–Si–Al–N на подложках ВК10 (а) и Т14К8 (б) при увеличивающейся нагрузке на индентор

Fig. 8. Images of a scratch fragment formed during the scratch test of Mo–Ti–Ni–Si–Al–N nanostructured coatings on HG40 (a) and HS123 (b) substrates upon increasing load on indenter

ним значением толщины порядка 425,12 и 449,67 мкм соответственно, на которые наносились покрытия Mo–Ti–Ni–Si–Al–N указанного выше состава толщиной 4,11–4,21 мкм. Измерялись радиусы кривизны образцов до и после нанесения покрытий. Затем по формуле (1) с использованием литературных данных по величинам коэффициента Пуассона твердосплавных подложек и экспериментально полученных значений модуля упругости подложек (см. табл. 3) проводился расчет значений макронапряжений (σ) в покрытиях. Полученные результаты приведены в табл. 3. Как видно из представленных результатов, для покрытий, сформированных на подложках из сплава Т14К8, значения σ максимальны. Именно высоким уровнем сжимающих макронапряжений может быть объяснена высокая твердость покрытий на данных подложках, в свою очередь влияющая на износостойкость [28; 29]. О существенной роли сжимающих макронапряжений на твердость покрытий свидетельствуют результаты исследований и других авторов [30–35].

Повышенная адгезионная прочность покрытий Mo–Ti–Ni–Si–Al–N на подложках из сплава Т14К8 по сравнению с подложками из ВК10 также может быть объяснена относительно высокими значениями макронапряжений, реализующихся в этом случае. Они могут оказывать существенное влияние на зарождение и распространение трещин при скрайбировании в относительно хрупком материале покрытия (L_{c1}) и на последующее фрагментирование его сплошного слоя и вскрытие подложки (L_{c2}) [36; 37].

Обнаруженная разница в значениях возникающих макронапряжений в исследуемых покрытиях при их нанесении на твердосплавные подложки ВК10 и Т14К8 при относительно одинаковых коэффициентах линейного термического расширения ($5,8 \cdot 10^{-6}$ и $6,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ соответственно), определяющих термическую составляющую макронапряжений, может быть связана со структурно-фазовой (концентрационной) неоднородностью материала покрытия, включая переходную зону покрытия–подложка. С помощью метода Оже-спектроскопии

Таблица 3. Результаты расчета методом Стони макронапряжений, реализующихся в композите «Mo–Ti–Ni–Si–Al–N-покрытие–подложка»

Table 3. Macro stresses calculated by the Stoney method achieved in Mo–Ti–Ni–Si–Al–N-coating–substrate composite

Подложка	$\sigma_{\text{расч}}$, ГПа	R , м	R_0 , м	t_s , 10^{-6} м	t_f , 10^{-6} м	ν_s	E_s , ГПа
ВК10	–2,9	3,55	1,69	449,67	4,21	0,22	574
Т14К8	–5,2	4,75	1,08	420,52	4,15	0,21	520

Обозначения: $\sigma_{\text{расч}}$ – рассчитанное значение макронапряжений; R – радиус кривизны подложки до нанесения покрытия; R_0 – радиус кривизны композита покрытие–подложка; t_s – толщина подложки; t_f – толщина покрытия; ν_s – коэффициент Пуассона подложки; E_s – модуль упругости материала подложки.

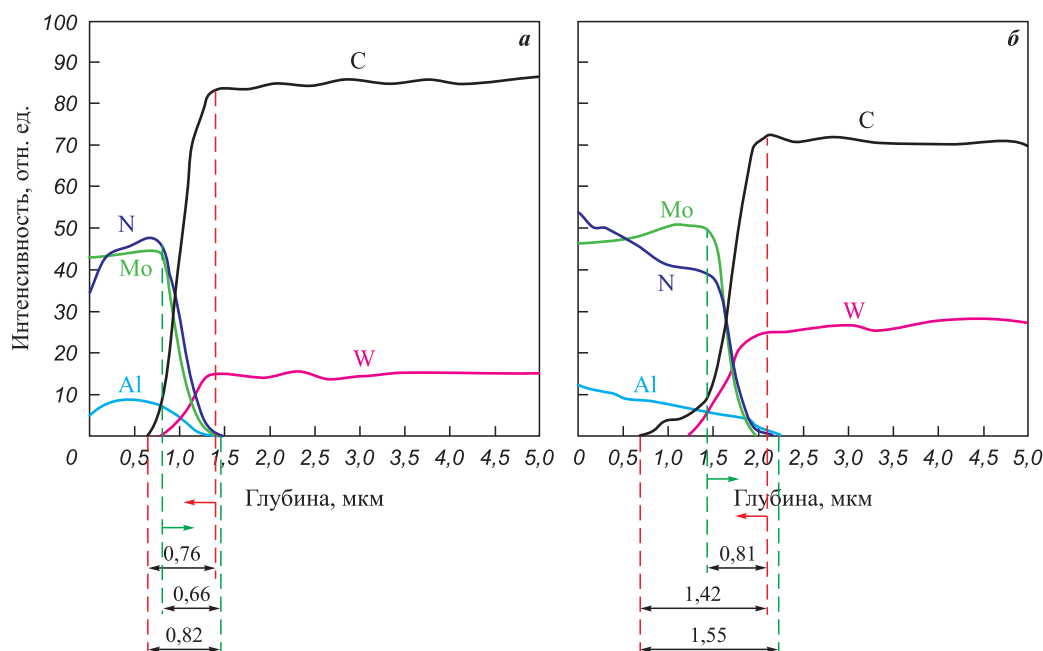


Рис. 9. Распределение элементов покрытия Mo–Ti–Ni–Si–Al–N и подложек BK10 (а) и T14K8 (б) на границах раздела покрытие–подложка

Fig. 9. Distribution of elements in Mo–Ti–Ni–Si–Al–N coating and HG40 (a) and HS123 (b) substrates at the coating–substrate interfaces

были проанализированы области, прилегающие к границе раздела покрытие–основа для двух рассматриваемых подложек.

На рис. 9 приведены концентрационные профили распределения элементов – компонентов подложки и покрытия – в приграничных областях. Как видно из представленных результатов, именно при формировании композита «Mo–Ti–Ni–Si–Al–N–покрытие – сплав T14K8» протяженность диффузионной области максимальна и составляет ~1,55 мкм против ее размеров ~0,82 для подложек BK10.

Большая величина диффузионной зоны и является причиной обнаруженных повышенных значений макронапряжений в покрытии Mo–Ti–Ni–Si–Al–N на подложке T14K8 за счет их концентрационной составляющей. В свою очередь, увеличенная протяженность переходной зоны на границе растущего покрытия с подложкой T14K8 может быть связана с локальным повышением температуры данной области при формировании покрытия из-за более низкого значения теплопроводности этого материала по сравнению с подложкой из BK10 [38; 39]. Малая теплопроводность подложки T14K8 по сравнению с теплопроводностью материала BK10 (~40 Вт/(м·К) и ~67 Вт/(м·К) соответственно) не обеспечивает достаточного теплоотвода при формировании покрытия из зоны выделения тепла, обусловленного поглощением скрытой теплоты, выделяющейся при торможении ионов, конденсации атомов пара и передаваемой излучением от испарителя.

Закключение

На твердосплавные подложки BK10 и T14K8 методом ионно-плазменного вакуумно-дугового осаждения нанесено упрочняющее покрытие Mo–Ti–Ni–Si–Al–N, характеризующееся многослойной архитектурой с нанозеренной структурой и размером кристаллитов 6–10 нм. Полученные значения твердости, модуля упругости и относительной работы пластической деформации при наноиндентировании составили 27,6 ГПа, 647 ГПа, 38,2 % (BK10) и 34,2 ГПа, 481 ГПа, 46,2 % (T14K8).

Полученные покрытия, имеющие примерно одинаковые элементный и фазовый составы, нанесенные на различные твердосплавные подложки, при условии выполнения при наноиндентировании правила «десяти процентов» продемонстрировали существенно разные значения физико-механических характеристик. Максимальные значения твердости, так же как и минимальный износ с повышенной адгезионной прочностью, характерны для покрытия Mo–Ti–Ni–Si–Al–N на твердосплавной основе T14K8. Наблюдаемый эффект связан с максимальными значениями сжимающих макронапряжений, реализующихся в покрытии в данном случае ($\sigma \sim 5,2$ ГПа) по сравнению с покрытиями аналогичного состава на подложках BK10 ($\sigma \sim 2,9$ ГПа). Причиной такой разницы при относительно близких значениях коэффициентов линейного термического расширения обеих твердосплавных основ могут быть наличие диффу-

зионной зоны большей протяженности на границе раздела подложка–покрытие и возникающие при этом структурно-фазовые неоднородности, определяющие уровень концентрационных макронапряжений, упрочняющих покрытие.

Список литературы / References

1. Pogrebnjak A.D., Eyidi D., Abadias G., Bondar O.V., Beresnev V.M., Sobol O.V. Structure and properties of arc evaporated nanoscale TiN/MoN multilayered systems. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2015;48:222–228.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.07.043>
2. Chang H.-W., Huang P.-K., Yeh J.-W., Davison A., Tsau C.-H., Yang C.-C. Influence of substrate bias, deposition temperature and post-deposition annealing on the structure and properties of multi-principal-component (AlCrMoSiTi)N coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2008;202(14): 3360–3366.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.12.014>
3. Lai C.-H., Cheng K.-H., Li S.-J., Yeh J.-W. Mechanical and tribological properties of multi-element (AlCrTaTiZr)N coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2008;202(15): 3732–3738.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.01.014>
4. Sergevnin V.S., Blinkov I.V., Volkhonskii A.O., Belov D.S., Kuznetsov D.V., Gorshenkov M.V., Skryleva E.A. Wear behaviour of wear-resistant adaptive nanomultilayered Ti–Al–Mo–N coatings. *Applied Surface Science*. 2016;388;Part A:13–23.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.06.102>
5. Vereschaka A., Grigoriev S., Sitnikov N., Batako A. Delamination and longitudinal cracking in multi-layered composite nanostructured coatings and their influence on cutting tool life. *Wear*. 2017;390–391:209–219.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2017.07.021>
6. Блинков И.В., Волхонский А.О., Черногор А.В., Сергеев В.С., Белов Д.С., Полянский А.М. Структура, состава и свойства ионно-плазменных вакуумно-дуговых покрытий Mo–Si–Al–Ti–Ni–N. *Неорганические материалы*. 2018;54(5):458–466.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X18050056>
Blinkov I.V., Volkhonskii A.O., Chernogor A.V., Sergevnin V.S., Belov D.S., Polyanskii A.M. Structure, composition, and properties of Arc PVD Mo–Si–Al–Ti–Ni–N coatings. *Inorganic Materials*. 2018;54(5):437–445.
<https://doi.org/10.1134/S0020168518050023>
7. Leyland A., Matthews A. On the significance of the H/E ratio in wear control: A nanocomposite coating approach to optimized tribological behavior. *Wear*. 2000;246(1–2): 1–11. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(00\)00488-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(00)00488-9)
8. Tsui T.Y., Pharr G.H., Oliver W.C., White W.C. Nanoinindentation and nanoscratching of hard carbon coatings for magnetic disks. *MRS Online Proceedings Library*. 1995;383(1):447–452.
<https://doi.org/10.1557/PROC-383-447>
9. Veprek S., Holubar P., Veprek-Heijman M. Industrial applications of hard and superhard nanocomposite coatings on tools for machining, forming, stamping and injection molding. *Advanced Materials Research*. 2016;1135:218–233.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1135.218>
10. Fox-Rabinovich G., Yamamoto K., Beake B., Gershman I., Kovalev A., Veldhuis S., Aguirre M., Dosbaeva G., Endrino J. Hierarchical adaptive nanostructured PVD coatings for extreme tribological applications: the quest for nonequilibrium states and emergent behavior. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2012;13(4):043001.
<https://doi.org/10.1088/1468-6996/13/4/043001>
11. Sergevnin V.S., Blinkov I.V., Belov D.S., Smirnov N.I., Volkhonskii A.O., Kuptsov K.A. Wear and erosion of arc-PVD multilayer Ti–Al–Mo–N coatings under various conditions of friction and loading. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2018;98(1): 593–601. <https://doi.org/10.1007/s00170-018-2235-z>
12. Shima M., Okado J., McColl I.R., Waterhouse R.B., Hasegawa T., Kasaya M. The influence of substrate material and hardness on the fretting behaviour of TiN. *Wear*. 1999;225–229:38–45.
[https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(99\)00062-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(99)00062-9)
13. Drábik M., Truchlý M., Ballo V., Roch T., Kvetková L., Kúš P., Influence of substrate material and its plasma pretreatment on adhesion and properties of WC/a-C:H nanocomposite coatings deposited at low temperature. *Surface and Coatings Technology*. 2018;333:138–147.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.10.081>
14. Seidl W.M., Bartosik M., Kolozsvári S., Bolvardi H., Mayrhofer P. H. Influence of coating thickness and substrate on stresses and mechanical properties of (Ti,Al,Ta)N/(Al,Cr)N multilayers. *Surface and Coatings Technology*. 2018;347:92–98.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.04.060>
15. Kagnaya T., Boher C., Lambert L., Lazard M., Cutard T. Wear mechanisms of WC–Co cutting tools from high-speed tribological tests. *Wear*. 2009;267(5–8):890–897.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2008.12.035>
16. Weidow J., Zackrisson J., Jansson B., Andréna H.-O. Characterisation of WC–Co with cubic carbide additions. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2009;27(2):244–248.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2008.11.007>
17. Oliver W.C., Pharr G.M., An improved technique for determining hardness and elastic modulus. *Journal of Materials Research*. 1992;7(6):1564–1583.
<https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>
18. Stoney G.G. The tension of metallic films deposited by electrolysis. *Proceedings of the Royal Society A*. 1909;82(553):172–175.
<https://doi.org/10.1098/rspa.1909.0021>
19. Pureza J.M., Lacerda M.M., De Oliveira A.L., Fragalli J.F., Zanon R.A.S. Enhancing accuracy to Stoney equation. *Applied Surface Science*. 2009;255(12):6426–6428.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.01.097>
20. Блинков И.В., Волхонский А.О., Белов Д.С., Сергеев В.С., Черногор А.В., Киселева Т.В., Бондарев А.В. Высокотвердые наноструктурные керамико-металлические покрытия с низким уровнем макронапряжений. *Письма в журнал технической физики*. 2018;(4):80–86.
<http://dx.doi.org/10.21883/PJTF.2018.04.45642.17083>

- Blinkov I.V., Volkhonskii A.O., Belov D.S., Sergevnin V.S., Chernogor A.V., Kiseleva T.V., Bondarev A.V. Superhard nanostructured ceramic–metal coatings with a low macrostress level. *Technical Physics Letters*. 2018;44(2):167–169. <https://doi.org/10.1134/S1063785018020165>
21. Shiri S., Ashtijoo P., Odesi A., Yang Q. Evaluation of Stoney equation for determining the internal stress of DLC thin films using an optical profiler. *Surface and Coatings Technology*. 2016;308:98–100. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.07.098>
 22. Черногор А.В., Блинков И.В., Белов Д.С., Сергевнин В.С., Волхонский А.О. Анализ структуры многослойных нанокристаллических покрытий на основе параметров массопереноса плазмы, вычисленных методом Монте-Карло. *Письма в журнал технической физики*. 2019;(3):16–20. <http://dx.doi.org/10.21883/PJTF.2019.03.47265.17575>
Chernogor A.V., Blinkov I.V., Belov D.S., Sergevnin V.S., Volkhonskii A.O. Analysis of the structure of multilayer nanocrystalline coatings based on plasma mass transfer parameters calculated by the monte carlo method. *Technical Physics Letters*. 2019;45(2):75–81. <https://doi.org/10.1134/S1063785019020056>
 23. Bertóti I. Characterization of nitride coatings by XPS. *Surface and Coatings Technology*. 2002;151–152:194–203. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01619-X](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01619-X)
 24. Crist B.V. Handbook of the elements and native oxides. California: LLC XPS International, 1999. 560 p.
 25. Sanjines R., Wiemer C., Almeida J., Levy F. Valence band photoemission study of the Ti–Mo–N system. *Thin Solid Films*. 1996;290–291:334–338. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)09082-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(96)09082-7)
 26. Wang T., Zhang G., Ren S., Jiang B. Effect of nitrogen flow rate on structure and properties of MoN_x coatings deposited by facing target sputtering. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;701:1–8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.077>
 27. Pharr G.M., Oliver W.C. Measurement of thin-film mechanical properties using nanoindentation. *MRS Bulletin*. 1992;17(7):28–33. <https://doi.org/10.1557/S0883769400041634>
 28. Mayrhofer P.H., Mitterer C., Hultman L., Clemens H. Microstructural design of hard coatings. *Progress in Materials Science*. 2006;51(8):1032–1114. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.02.002>
 29. Veprek S., Veprek-Heijman M.G.J., Karvankova P., Prochazka J. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites. *Thin Solid Films*. 2009;476(1):1–29. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.10.053>
 30. Kulikovskiy V., Bohac P., Franc F., Deineka A., Vorlicek V., Jastrabik L. Hardness, intrinsic stress, and structure of the a-C and a-C:H films prepared by magnetron sputtering. *Diamond and Related Materials*. 2001;10(3–7):1076–1081. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(00\)00525-2](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(00)00525-2)
 31. Mayrhofer P.H., Tischler G., Mitterer C. Microstructure and mechanical/thermal properties of Cr–N coatings by reactive unbalanced magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*. 2001;142–144:78–84. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01090-8](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01090-8)
 32. Mayrhofer P.H., Kunc F., Musil J., Mitterer C. A comparative study on reactive and nonreactive unbalanced magnetron sputter deposition of TiN coatings. *Thin Solid Films*. 2001;415(1–2):151–159. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00511-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00511-4)
 33. Rickerby D.S. Internal stress and adherence of titanium nitride coatings. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 1986;4(6):2809–2814. <https://doi.org/10.1116/1.573683>
 34. Window B., Harding G.L., Horrigan C., Bell T. Stress and microhardness in sputter deposited molybdenum and chromium films. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 1992;10(5):3278–3282. <https://doi.org/10.1116/1.577855>
 35. Jaroš M., Musil J., Haviar S. Interrelationships among macrostress, microstructure and mechanical behavior of sputtered hard Ti(Al,V)N films. *Materials Letters*. 2019;235:92–96. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.09.173>
 36. Wang Q., Zhou F., Zhou Z., Li L. K.-Y., Yan J. An investigation on the crack resistance of CrN, CrBN and CrTiBN coatings via nanoindentation. *Vacuum*. 2017;145:186–193. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.08.041>
 37. Vereschaka A.A., Grigoriev S.N. Study of cracking mechanisms in multi-layered composite nano-structured coatings. *Wear*. 2017;378–379:43–57. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2017.01.101>
 38. Davis J.R. Tool materials: ASM Specialty Handbook. ASM International, 1995. 501 p.
 39. Schultrich B., Poeßnecker W., Thermal conductivity of cemented carbides. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 1998;33(1):305–310. <https://doi.org/10.1007/BF01914616>

Сведения об авторах



Information about the Authors

Виктор Сергеевич Сергевнин – к.т.н., учебный мастер кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (НИТУ МИСИС).

 **ORCID:** 0000-0002-4007-435X

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

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

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

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

Viktor S. Sergevnin – Cand. Sci. (Eng.), Master of Teaching, Department of Functional Nanosystems and High-Temperature Materials, National University of Science and Technology “MISIS” (NUST MISIS).

 **ORCID:** 0000-0002-4007-435X

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

Igor V. Blinkov – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Department of Functional Nanosystems and High-Temperature Materials, NUST MISIS.

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

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

Дмитрий Сергеевич Белов – к.т.н., учебный мастер кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов, НИТУ МИСИС.

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

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

Александр Павлович Демиров – лаборант-исследователь кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов, НИТУ МИСИС.

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

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

Алексей Витальевич Черногор – учебный мастер кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов, НИТУ МИСИС.

 **ORCID:** 0000-0001-5385-5369

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

Тамара Александровна Лобова – д.т.н., профессор, специалист по экспортному контролю, НИТУ МИСИС.

 **E-mail:** smazka39@mail.ru

Александр Иванович Лаптев – д.т.н., гл. науч. сотрудник научно-исследовательской лаборатории сверхтвердых материалов, НИТУ МИСИС.

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

Dmitry S. Belov – Cand. Sci. (Eng.), Master of Teaching, Department of Functional Nanosystems and High-Temperature Materials, NUST MISIS.

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

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

Alexander P. Demirov – Laboratory Assistant-Researcher, Department of Functional Nanosystems and High-Temperature Materials, NUST MISIS.

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

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

Aleksey V. Chernogor – Master of Teaching, Department Functional Nanosystems and High-Temperature Materials, NUST MISIS.

 **ORCID:** 0000-0001-5385-5369

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

Tamara A. Lobova – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Export Control Specialist, NUST MISIS.

 **E-mail:** smazka39@mail.ru

Alexander I. Laptev – Dr. Sci. (Eng.), Chief Researcher, Research Laboratory of Superhard Materials, NUST MISIS.

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

Вклад авторов



Contribution of the Authors

В. С. Сергеев – формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, подготовка текста, формулирование выводов, проведение исследований макронапряженного состояния образцов с покрытиями.

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

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

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

А. В. Черногор – проведение экспериментов по осаждению покрытий.

Т. А. Лобова – проведение трибологических исследований образцов с покрытиями.

А. И. Лаптев – исследования адгезионной прочности покрытий с твердосплавной подложкой.

V. S. Sergevin – formulated a the basic concept, formulated the purpose and objectives of the study, prepared the manuscript, formulated conclusions, studied the structure and composition of coatings and macrostressed state of samples with coatings.

I. V. Blinkov – scientific advising, edited the manuscript and conclusions.

D. S. Belov – analyzed the research results, prepared the illustrative material, conducted experiments on the physicomechanical properties of coatings.

A. P. Demirov – conducted research on the structure and composition of coatings, provided resources.

A. V. Chernogor – conducted experiments on deposition of coatings.

T. A. Lobova – conducted tribological studies of samples with coatings.

A. I. Laptev – studied the adhesive strength of coatings with carbide substrate.

Статья поступила 24.03.2023 г.

Доработана 19.04.2023 г.

Принята к публикации 21.04.2023 г.

Received 24.03.2023

Revised 19.04.2023

Accepted 21.04.2023



УДК 621.793

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-3-67-78>

Научная статья

Research article



Покрyтия на основе карбида тантала, полученные методами магнетронного распыления и электроискрового легирования, для повышения износостойкости деталей запорной арматуры

А. Д. Сытченко¹✉, М. Н. Фатыхова¹, В. П. Кузнецов², К. А. Купцов¹,
М. И. Петржик¹, А. Е. Кудряшов¹, Ф. В. Кирюханцев-Корнеев¹

¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Россия, 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4 стр. 1

² Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

Россия, 620075, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

✉ alina-sytchenko@yandex.ru

Аннотация. Покрyтия Ta–Zr–Si–B–C осаждались методом магнетронного распыления (МР) многокомпонентной мишени TaSi₂–Ta₃B₄–(Ta, Zr)B₂ в среде Ar + C₂H₄. Покрyтия на основе TaC–Fe–Cr–Mo–Ni были получены путем электроискрового легирования (ЭИЛ) с использованием электрода TaC–Cr–Mo–Ni. Состав и структура покрyтий исследовались с помощью сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии, оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда и рентгенофазового анализа. Механические характеристики определялись методом наноиндентирования. Трибологические свойства исследовались на машине трения в режиме возвратно-поступательного движения. Выявлено, что покрyтия обладают однородной бездефектной структурой и основной структурной составляющей является ГЦК-фаза TaC. Ее концентрация в МР-покрyтии на 30 % выше, чем в ЭИЛ-покрyтии. Размеры кристаллитов TaC для МР- и ЭИЛ-покрyтий составляли 3 и 30 нм соответственно. Высокая доля карбидной фазы и малый размер кристаллитов обеспечили более высокую твердость МР-покрyтия ($H = 28$ ГПа) по сравнению с ЭИЛ-образцом ($H = 10$ ГПа). Покрyтия характеризовались близкими значениями коэффициента трения (около 0,15) и приведенного износа ($<10^{-7}$ мм³/(Н·м)). Осаждение на стальную подложку привело к снижению коэффициента трения в 5 раз и приведенного износа на 4 порядка. Проведены опытно-промышленные испытания покрyтий, осажженных на клиновые задвижки запорной арматуры для перекачки жидкости, используемые в нефтегазовой промышленности. Результаты испытаний показали, что ресурс работы стальной клиновой задвижки возрос на 25 и 70 % при осаждении МР- и ЭИЛ-покрyтий соответственно.

Ключевые слова: магнетронное распыление (МР), электроискровое легирование (ЭИЛ), покрyтия, TaC, коэффициент трения, износостойкость

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-49-00141).

Для цитирования: Сытченко А.Д., Фатыхова М.Н., Кузнецов В.П., Купцов К.А., Петржик М.И., Кудряшов А.Е., Кирюханцев-Корнеев Ф.В. Покрyтия на основе карбида тантала, полученные методами магнетронного распыления и электроискрового легирования, для повышения износостойкости деталей запорной арматуры. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрyтия*. 2023;17(3):67–78. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-3-67-78>

TaC-based wear-resistant coatings obtained by magnetron sputtering and electro-spark deposition for wedge gate valve protection

A. D. Sytchenko¹✉, M. N. Fatykhova¹, V. P. Kuznetsov², K. A. Kuptsov¹,
M. I. Petrzhik¹, A. E. Kudryashov¹, Ph. V. Kiryukhantsev-Korneev¹

¹ National University of Science and Technology “MISIS”

4 bld. 1 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russia

² Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin

19 Mira Str., Yekaterinburg 620002, Russia

✉ alina-sytchenko@yandex.ru

Abstract. Ta–Zr–Si–B–C coatings were deposited by magnetron sputtering (MS) of a TaSi₂–Ta₃B₄–(Ta, Zr)B₂ multi-component target in an Ar + C₂H₄ gas mixture. TaC–Cr–Mo–Ni based coatings were obtained by electro-spark deposition (ESD) using TaC–Cr–Mo–Ni electrode. The composition and structure of the coatings were studied using scanning electron microscopy, energy-dispersive spectroscopy, glow discharge optical emission spectroscopy and X-ray diffraction. Mechanical and tribological properties of coatings were determined using nanoindentation and pin-on-disk tests. The study showed that the coatings have a homogeneous and defect-free structure, with the main structural component being the fcc-TaC phase. The MS coating exhibited a 30 % higher concentration of the TaC phase compared to the ESD coating. The TaC crystallite sizes for the MS and ESD coatings were 3 and 30 nm, respectively. The presence of a high fraction of the carbide phase and small crystallite size for the MS coating resulted in superior hardness ($H = 28$ GPa) compared to the ESD sample ($H = 10$ GPa). Both coatings exhibited similar values of the friction coefficient (about 0.15) and demonstrated reduced wear rates ($<10^{-7}$ mm³/(N·m)). The deposition of coatings on a steel substrate led to a decrease in the friction coefficient by five times and the wear rate by four orders of magnitude. Pilot tests were conducted on coatings applied to wedge gate valve of shut-off devices used in the oil and gas industry for pumping liquids. The results indicated that the service life of the steel wedge gate valve increased by 25 and 70 % with deposited MS and ESD coatings, respectively.

Keywords: magnetron sputtering, electro-spark deposition, coatings, TaC, friction coefficient, wear resistance

Acknowledgements: This work was performed with financial support by Russian Science Foundation (project no. 23-49-00141).

For citation: Sytchenko A.D., Fatykhova M.N., Kuznetsov V.P., Kuptsov K.A., Petrzhik M.I., Kudryashov A.E., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. TaC-based wear-resistant coatings obtained by magnetron sputtering and electro-spark deposition for wedge gate valve protection. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(3):67–78. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-3-67-78>

Введение

Одной из основных проблем современного производства является износ деталей и металлических конструкций в процессе эксплуатации. Для увеличения износостойкости и срока службы достаточно модифицировать только поверхность изделий путем нанесения защитных покрытий. Перспективными технологиями осаждения таких покрытий, востребованными в промышленности, являются электроискровое легирование (ЭИЛ) [1] и магнетронное распыление (МР) [2].

Метод электроискрового легирования, основанный на явлении электрической эрозии материалов при искровом разряде и переносе продуктов эрозии с поверхности электрода на подложку, обладает такими преимуществами, как высокая адгезия, возможность локальной обработки поверхности, низкое термическое воздействие на подложку, отсутствие жестких требований к подготовке поверхности перед

нанесением [3–5]. В свою очередь, технология магнетронного напыления, в которой образование покрытия происходит из атомарных потоков при вакуумном распылении материала-катода вследствие протекания аномального тлеющего разряда, характеризуется универсальностью по отношению к используемым подложкам, а наносимые покрытия имеют низкую концентрацию дефектов и плотную однородную структуру с равномерным распределением элементов по толщине покрытия [6–8].

До недавнего времени объекты применения ЭИЛ и МР были ограничены преимущественно металлообрабатывающим (режущим, штамповым или прокатным) инструментом. Можно отметить эффективность метода ЭИЛ при упрочнении прокатных валков [9], сверл [10] и штампов [11]. Положительные результаты применения МР-покрытий отмечены при упрочнении пуансонов [12], роликов холодной прокатки [13], режущих токарных пластин, концевых фрез [14–16] и штампов [17].

В последние годы области использования упрочняющих защитных ЭИЛ- и МР-покрытий существенно расширились. Можно отметить работы по нанесению МР-покрытий на трубы тепловыделяющих элементов [18; 19], элементы котлов для сжигания биотоплива [20]. ЭИЛ-покрытия демонстрируют высокие характеристики при нанесении на лопатки как горячей зоны газотурбинного двигателя [21], так и газовых турбин тепловых и атомных станций [22], а также на подшипники [23], компоненты двигателя внутреннего сгорания [24], детали силовых гидроцилиндров [25], насосов в гидросистемах тракторов, сельскохозяйственных машин [26] и объектов морской инфраструктуры [27], штоки гидроцилиндров буровых насосов [28] и др.

Одними из объектов, в которых может быть эффективно реализован потенциал методов МР и ЭИЛ, являются детали запорной арматуры для перекачки жидкости, используемые в нефтегазовой промышленности, подверженные значительному износу вследствие истирания и воздействия абразивных частиц. Износ запорной арматуры является распространенной причиной отказов оборудования и аварий [29]. Вопрос интенсивного износа и выхода из строя данных компонентов обсуждается в работах [30; 31]. Решением указанной проблемы является нанесение покрытий на компоненты запорной арматуры. В данном направлении были опробованы лакокрасочные металлические покрытия (Zn, Cu, Al–Cr), нанесенные гальваническим и ионно-плазменным методами, а также путем плазменного напыления и лазерной наплавки, и показана перспективность применения покрытий, обладающих повышенными плотностью и коррозионной стойкостью [32]. Ряд решений по увеличению срока службы элементов запорной арматуры с использованием ионно-плазменных технологий, в частности МР, описан в [33].

Перспективным электродным материалом для использования в технологиях магнетронного напыления и электроискрового легирования является карбид тантала. Он используется в качестве защитных покрытий благодаря высоким показателям твердости (от 25 до 45 ГПа), модуля упругости (300–450 ГПа), износостойкости в условиях истирания, стойкости к химическому воздействию и окислению, термической стабильности (до 2000 °C) [34; 35]. Во избежание хрупкого поведения TaC при нагружении и разрушения вследствие образования трещин бинарные покрытия легируют:

– элементами, обладающими растворимостью в основной фазе (Cr, Mo, V, Ni, Zr и др.), что способствует существенному улучшению свойств базовых покрытий за счет деформации решетки в результате образования новых твердых растворов [36];

– аморфизующими элементами, такими как Si и B, которые способствуют модификации структуры покрытий с образованием нанокompозита, характеризующегося рекордными механическими характеристиками, износо- и коррозионной стойкостью [37–39].

Целью данной работы являлось получение износостойких покрытий на основе карбида тантала методами магнетронного распыления и электроискрового легирования для защиты элементов запорной арматуры.

Материалы и методы исследований

Покрытия Ta–Zr–Si–B–C были получены магнетронным распылением керамической мишени $\text{TaSi}_2\text{–Ta}_3\text{B}_4\text{–(Ta, Zr)B}_2$ (состава, мас. %: 70,8 Ta, 18,6 Si, 7,4 Zr и 2,9 B) диаметром 120 мм и толщиной 6 мм, синтезированной методом горячего прессования измельченных продуктов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [40]. Для осаждения покрытий использовалась вакуумная установка типа УВН-2М (АО «Кварц», Россия) [41]. Электропитание магнетрона осуществлялось с использованием блока 5×5 Pinnacle+ («Advanced Energy», США). Мощность, напряжение и ток составляли 1 кВт, 500 В и 2 А соответственно. Покрытия наносились в реакционной среде $\text{Ar} + \text{C}_2\text{H}_4$ с использованием газов Ar (99,9995 %) и C_2H_4 (99,95 %). Расход 15 мл/мин Ar и 10 мл/мин C_2H_4 контролировался системой газонапуска («Элточприбор», Россия). Остаточное давление и давление рабочего газа составляли $\sim 10^{-3}$ Па и 0,1–0,2 Па соответственно. Покрытия осаждались в течение 40 мин.

Методом электроискрового легирования в вакууме [36; 42] с помощью электрода TaC–Cr–Mo–Ni было нанесено покрытие TaC–Fe–Cr–Mo–Ni. Электроды были получены методом холодного прессования с использованием порошков: Cr (марки ПХ-1С, фракцией <60 мкм), Ni (ПНК-0Т2, <20 мкм), Mo (ПМ99.95, <5 мкм) и TaC (МРТУ 9-09-03443-77, <5 мкм), которые смешивались в планетарной мельнице Активатор-4М (Россия) в соотношениях, ат. %: 67,5TaC–12,5Mo–7,5Ni–12,5Cr. Нанесение покрытий осуществлялось в следующих технологических условиях:

- скорость вращения электрода 1000 об/мин;
- скорость движения электрода 500 мм/мин;
- шаг сканирования поверхности 0,5 мм;
- частота электрических импульсов 100 Гц;
- напряжение импульсов 100 В и их длительность 50 мкс;
- рабочее давление в вакуумной камере 0,5 Па;
- среда нанесения – Ar.

В качестве модельных подложек для осаждения покрытий использовались диски из стали РН1 (мас. % 77,2Fe–14,6Cr–3,8Ni–3,6Cu–0,8Si) диамет-

ром 45 мм. Покрытия также наносились на клин и седла запорного органа клиновой задвижки из стали РН1. Подложки перед нанесением покрытия подвергались очистке в изопропиловом спирте на установке УЗДН-2Т (Россия) с рабочей частотой 22 кГц в течение 5 мин. Перед нанесением покрытий методом МР также производилась очистка подложек в вакууме с помощью ионного источника (ионы Ar^+ , 2 кэВ) в течение 20 мин.

Структура и состав покрытий исследовались с помощью следующих методов анализа:

- сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа S-3400 («Hitachi», Япония), оснащенного приставкой Noran-7 Thermo для энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС);

- оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР) на приборе Profiler 2 («Hori-ba JY», Франция);

- рентгенофазового анализа (РФА) с использованием дифрактометра D2 Phaser («Bruker», Германия).

Механические свойства покрытий были определены методом наноиндентирования на прецизионном нанотвердомере Nano-hardness tester («CSM Instruments», Швейцария), оснащенный индентором Берковича, при нагрузке 8 мН.

Трибологические испытания покрытий и стальной подложки проводились на автоматизированной машине трения Tribometer («CSM Instruments», Швейцария) с использованием возвратно-поступательного модуля. В случае стального контртела происходит его интенсивное натирание на поверхность более твердого покрытия, что затрудняет оценку коэффициента трения и износостойкости [43]. По этой причине при трибологических испытаниях использовался шарик из Al_2O_3 диаметром 3 мм. Нагрузка составляла 2 Н, линейная скорость – 0,3 см/с, количество циклов – 300. Дорожки износа покрытий исследовались методом оптической профилометрии с помощью прибора «WYKO NT1100» («Veeco», США). Анализ участков износа контртела проводился на оптическом микроскопе Axiovert 25 («Carl Zeiss», Германия). Значения приведенного износа покрытий и контртела рассчитывались по методике, описанной в работе [44].

Опытно-промышленные испытания на герметичность затвора стальной задвижки с выдвижным

шпинделем с покрытием, осажденным на клине и седлах запорного органа, проводились в соответствии с ГОСТ 33257 и ТУ 3741-001-22986183-2009. Испытания осуществлялись на аттестованном стенде с использованием контрольно-измерительных средств. Испытательной средой была вода с температурой 20 ± 5 °С; ее давление составляло 18,0 МПа. Испытания проводились непрерывно до достижения максимального количества циклов открыто–закрыто по критерию начала протечки затвора (потери герметичности).

Результаты и их обсуждение

Элементный состав и толщина покрытий представлены в табл. 1. Содержание ТаС в МР-покрытии (45 ат. %) на 30 % выше содержания карбидной фазы в ЭИЛ-покрытии (32 ат. %).

На рис. 1, а, б представлены СЭМ-изображения поперечных шлифов и рентгенограммы МР- и ЭИЛ-покрытий, на которых видна однородная бездефектная микроструктура. Толщина МР- и ЭИЛ-покрытий составляла 7 и 54 мкм соответственно. Для ЭИЛ-покрытия наблюдались равномерно распределенные по всему объему частицы карбида тантала размером до 0,2 мкм, расположенные в металлической матрице на основе железа с растворенными в нем Cr, Ni и Mo. В локальных областях присутствуют крупные зерна ТаС размером до 5 мкм. Исходная шероховатость ЭИЛ-покрытия составила $R_a = 2,2$ мкм, а МР-покрытия – 15 нм.

На рентгенограммах покрытий МР и ЭИЛ присутствуют пики при $2\theta = 34,9^\circ$, $40,5^\circ$ и $58,6^\circ$, соответствующие плоскостям (111), (200) и (220) ГЦК-фазы ТаС (JCPDS 89–3831) (см. рис. 1, в).

Уширенные пики для МР-покрытия свидетельствуют о наличии аморфной матрицы на основе $TaSi_2$ с растворенными в ней цирконием и бором [38]. На рентгенограмме ЭИЛ-покрытия дополнительные пики в положениях $44,5^\circ$ и $64,8^\circ$ соответствуют твердому раствору на основе альфа-железа $\alpha\text{-Fe}(\text{Cr}, \text{Ni}, \text{Mo})$. Размер кристаллитов фазы ТаС, оцененный по самой интенсивной линии (111), составлял ~3 и ~30 нм для покрытий МР и ЭИЛ соответственно. Параметр решетки (a) был равен 0,447 нм для покрытия МР и 0,441 нм для покрытия ЭИЛ, что несколько

Таблица 1. Элементный состав и толщина покрытий

Table 1. Elemental composition and thickness of coating

Образец	Элементный состав, ат. %									Толщина, мкм
	Ta	C	Si	B	Zr	Mo	Ni	Fe	Cr	
МР	22	31	21	18	8	–	–	–	–	7
ЭИЛ	16	18	–	–	–	3	2	50	11	54

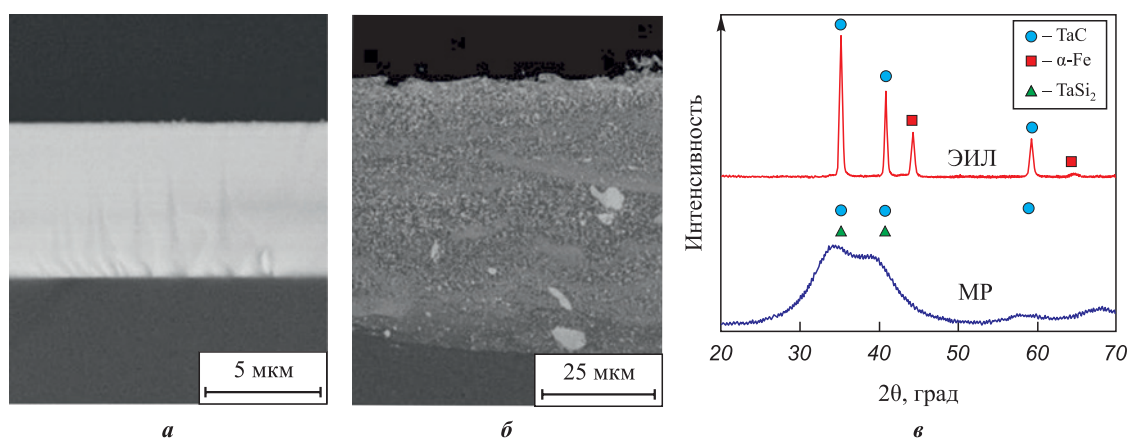


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии поперечных шлифов покрытий, полученных МР (а) и ЭИЛ (б), и их рентгенограммы (в)

Fig. 1. Cross-section SEM images of MS (a) and ESD (b) coatings and XRD patterns of coatings (c)

отличается от значения $a = 0,445$ нм для порошкового стандарта TaC (карточка JCPDS 89-3831). Такое отклонение может быть связано с наличием сжимающих (для МР-покрытия) [45] и растягивающих (для ЭИЛ) [46] напряжений или отклонением состава фазы TaC от стехиометрического [47].

Механические характеристики покрытий и подложки: твердость (H), модуль Юнга (E) и упругое восстановление (W), приведены в табл. 2.

Более высокие механические свойства МР-покрытия могут быть связаны с высокой долей твердой карбидной фазы TaC [49; 50] и его мелкокристаллической структурой [38; 51; 52].

ЭИЛ- и МР-покрытия характеризовались стабильно низкими значениями коэффициента трения $\mu = 0,15$ (рис. 2, а, табл. 2). У стальной подложки во время первых 120 циклов значение μ плавно возрастало с 0,17 до 0,65. После этапа приработки коэф-

Таблица 2. Механические и трибологические характеристики покрытий и подложки

Table 2. Mechanical and tribological characteristics of coatings and substrate

Образец	H , ГПа	E , ГПа	W , %	μ	V_w , мм ³ /(Н·м)	
					Покрытие	Контртело
МР	28±1	288±5	76±2	0,15	<10 ⁻⁷	Налипание
ЭИЛ	10±1	278±4	33±1	0,15	<10 ⁻⁷	4,7·10 ⁻⁷
Сталь РН1	4*	200*	—	0,73	1,2·10 ⁻³	Налипание

* Справочные данные [48].

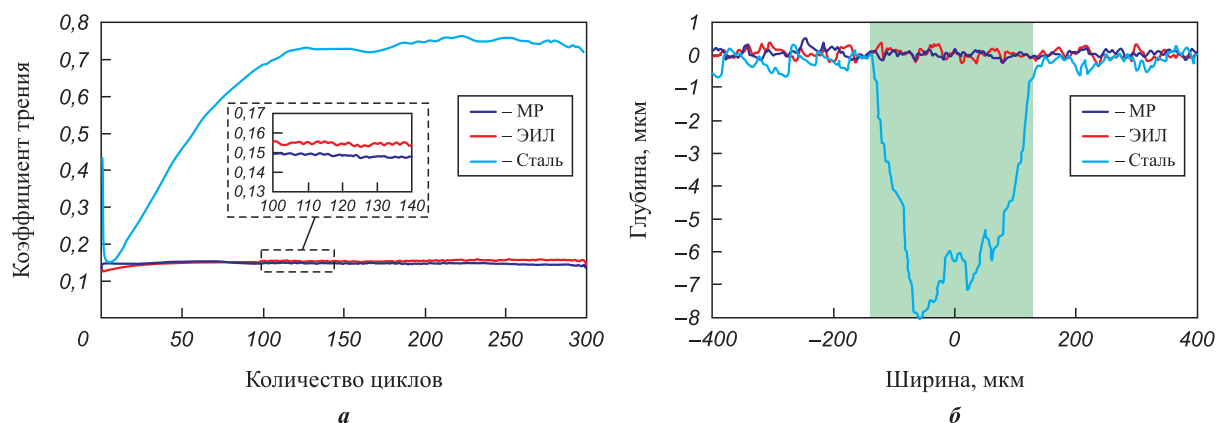


Рис. 2. Зависимость коэффициента трения от количества циклов (а) и двухмерные профили дорожек износа (б) покрытий и стальной подложки

Fig. 2. Friction coefficient depending on the number of cycles (a) and 2D profiles of wear tracks (b) for coatings and steel substrate

коэффициент трения стабилизировался на уровне 0,73. Таким образом, осаждение МР- и ЭИЛ-покрытий снижает этот показатель у стальной подложки в 5 раз. Пониженный коэффициент трения покрытий по сравнению с подложкой может быть связан с положительной ролью свободного углерода, который в ряде случаев может выделяться при пересыщении кристаллической карбидной фазы и играть при трении роль твердой смазки [53].

Двухмерные профили дорожек износа представлены на рис. 2, б. Глубина дорожки для МР- и ЭИЛ-покрытий находилась в пределах шероховатости и не превышала 150 нм, в то время для стальной подложки она составила 8 мкм. Приведенный износ (V_w), рассчитанный по двухмерным профилям, для покрытий МР и ЭИЛ не превышал 10^{-7} мм³/(Н·м), а для стальной подложки – $1,2 \cdot 10^{-3}$ мм³/(Н·м) (см. табл. 2). Отметим, что осаждение МР- и ЭИЛ-покрытий приводит к многократному увеличению износостойкости стальной подложки.

Микрофотографии зон трибологического контакта на поверхности шарика Al_2O_3 представлены на рис. 3. В случае МР-покрытия и стальной подложки выявлено незначительное налипание продуктов износа, в результате чего определение значений V_w контртела было затруднено. Для ЭИЛ-покрытия в зоне контакта наблюдались царапины, что свидетельствует об абразивном характере износа. При этом приведенный износ шарика Al_2O_3 составил $4,7 \cdot 10^{-7}$ мм³/(Н·м).

Испытания стальной клиновой задвижки показали, что количество рабочих циклов до протечки затвора в случае деталей с МР- и ЭИЛ-покрытиями составили 3750 и 5100 соответственно, в то время как для стальных деталей данные значения не превышают 3000 циклов. Таким образом, осаждение покрытий МР и ЭИЛ приводит к росту ресурса работы стальной клиновой задвижки на 25 и 70 %.

Внешний вид деталей с МР-покрытием, а также СЭМ-микрофотографии участков трибоконтакта после опытно-промышленных испытаний представлены на рис. 4, а. На поверхности детали в зоне трибологического контакта наблюдались царапины, что свидетельствует об абразивном характере износа. Согласно данным СЭМ и ЭДС по внутренним краям участков трибоконтакта можно выделить 3 зоны:

- 1 – отвечает исходному МР-покрытию с высоким содержанием углерода на поверхности;
- 2 – соответствует покрытию и окисленным продуктам износа подложки;
- 3 – относится к материалу подложки.

На рис. 4, б представлена поверхность стальной клиновой задвижки с ЭИЛ-покрытием, а также СЭМ-изображения участков в области трибоконтакта после опытно-промышленных испытаний. Перед их проведением ЭИЛ-покрытия подвергались

притирке на притирочной плите с использованием алмазного порошка дисперсностью 6 мкм до шероховатости 500 нм. На СЭМ-изображении поверхности детали с ЭИЛ-покрытием выделены две характерные области, отличающиеся по контрасту:

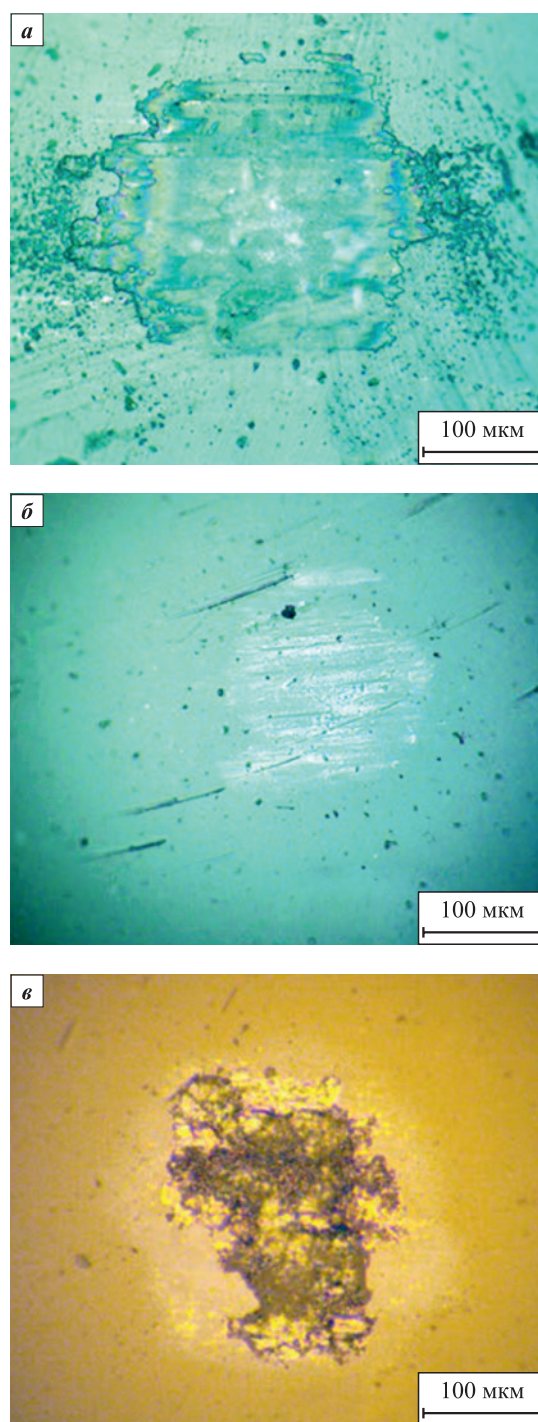


Рис. 3. Микрофотографии участков износа контртела после испытания покрытий МР (а), ЭИЛ (б) и стальной подложки (в)

Fig. 3. Micrographs of wear areas of the counterbody after tribological testing of the MS (a), ESD coatings (b) and the steel substrate (v)

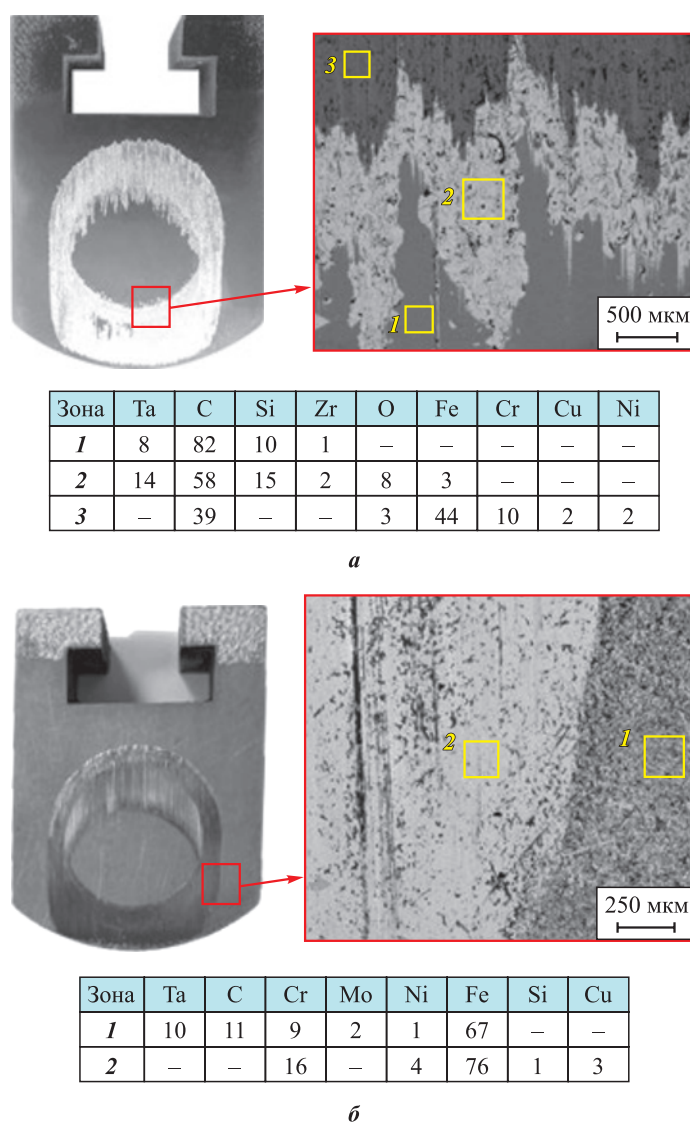


Рис. 4. Внешний вид деталей с покрытием после опытно-промышленных испытаний и СЭМ-микрофотографии с указанием состава (ат. %) участков трибоконтакта для покрытий МР (*a*) и ЭИЛ (*б*)

Fig. 4. Appearance of coated parts after pilot tests, SEM images and composition (at. %) of tribocontact areas for MS (*a*) and ESD (*b*) coatings

первая – светло-серого цвета отвечает изношенной поверхности образца до стали, а вторая – темно-серого цвета соответствует покрытию состава, ат. %: 10 Ta, 11 C, 67 Fe, 9 Cr, 2 Mo и 1 Ni. В области трибоконтакта происходило образование продуктов износа, которые состояли из смеси оксида железа и хрома. В процессе трения продукты износа затирались в царапины (см. рис. 4, б).

Таким образом, отличий в механизме износа покрытий МР и ЭИЛ не наблюдалось. Ключевым фактором, влияющим на износостойкость, является толщина покрытий. Лучшую износостойкость показало ЭИЛ-покрытие, обладающее большей толщиной. Преимущество МР-покрытий заключается в отсутствии необходимости дополнительной выглаживающей механической обработки.

Выводы

1. Методами магнетронного распыления и электроискрового легирования в вакууме были получены покрытия на основе карбида тантала составов Ta–Zr–Si–B–C и TaC–Fe–Cr–Mo–Ni соответственно. МР-покрытие толщиной 7 мкм состояло из аморфной матрицы на основе TaSi₂ с растворенными в ней цирконием и бором, а также кристаллитами TaC размером до 3 нм. ЭИЛ-покрытия толщиной 54 мкм состояли из матрицы на основе альфа-железа, в которой равномерно распределены кристаллиты TaC размером до 30 нм.

2. Концентрация TaC в МР-покрытии оказалась на 30 % выше, чем в ЭИЛ-покрытии, что обеспечило ему повышенную твердость ($H = 28$ ГПа против 10 ГПа).

3. Оба покрытия характеризовались низкими значениями коэффициента трения (0,15). Приведенный износ не превышал 10^{-7} мм³/(Н·м), в то время как у стальной подложки он составил $1,2 \cdot 10^{-3}$ мм³/(Н·м). Применение разработанных МР- и ЭИЛ-покрытий позволило снизить коэффициент трения в 5 раз и увеличить срок службы стальной клиновой задвижки запорной арматуры на 25 и 70 % соответственно.

Список литературы / References

- Barile C., Casavola C., Pappaletta G., Renna G. Advancements in electrospark deposition (ESD) technique: A short review. *Coatings*. 2022;12(10):1536. <https://doi.org/10.3390/coatings12101536>
- Kelly P.J., Arnell R.D. Magnetron sputtering: A review of recent developments and applications. *Vacuum*. 2000;56(3):159–172. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(99\)00189-X](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(99)00189-X)
- Kumar S., Singh R., Singh T.P., Sethi B.L. Surface modification by electrical discharge machining: A review. *Journal of Materials Processing Technology*. 2009; 209(8):3675–3687. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.09.032>
- Chen Z., Zhou Y. Surface modification of resistance welding electrode by electro-spark deposited composite coatings: Part I. Coating characterization. *Surface and Coatings Technology*. 2006;201(3-4):1503–1510. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.02.015>
- Кудряшов А.Е., Замулаева Е.И., Левашов Е.А., МанакOVA О.С., ПетржиК М.И. Применение технологии электроискрового легирования и модифицированных СВС-электродных материалов для повышения стойкости прокатных валков стана горячей прокатки. Ч. 1. Особенности формирования покрытий на подложках из белого чугуна СПХН-60. *Электронная обработка материалов*. 2018;54(5):43–55. <https://doi.org/10.5281/zenodo.1464851>
Kudryashov A.E., Zamulaeva E.I., Levashov E.A., Manakova O.S., Petrzhik M.I. Application of electrospark deposition process and modified SHS electrode materials to improve the endurance of hot mill rolls. Part 1. Features of coating formation on SPHN-60 white cast iron substrates. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2019;55(4):390–401. <https://doi.org/10.3103/S1068375519040057>
- Wang B., Wei S., Guo L., Wang Y., Liang Y., Xu B., Pan F., Tang A., Chen X. Effect of deposition parameters on properties of TiO₂ films deposited by reactive magnetron sputtering. *Ceramics International*. 2017;43(14):10991–10998. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.139>
- Wenbin F., Mingjiang D., Chunbei W., Mingchun Z., Liang H., Huijun H., Songsheng L. Magnetron sputtering preparation and properties of SiC/MoSi₂ oxidation protective coating for carbon/carbon composites prepared. *Rare Metallurgical and Materials Engineering*. 2016;45(10):2543–2548. [https://doi.org/10.1016/S1875-5372\(17\)30031-0](https://doi.org/10.1016/S1875-5372(17)30031-0)
- Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Shvindina N.V., Levashov E.A., Shtansky D.V. Comparative study of Ti–C–Ni–Al, Ti–C–Ni–Fe, and Ti–C–Ni–Al/Ti–C–Ni–Fe coatings produced by magnetron sputtering, electro-spark deposition, and a combined two-step process. *Ceramics International*. 2018;44(7):7637–7646. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.187>
- Кудряшов А.Е., Замулаева Е.И., Левашов Е.А., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Шевейко А.Н., Швындина Н.В. Применение технологии электроискрового легирования и модифицированных СВС-электродных материалов для повышения стойкости прокатных валков стана горячей прокатки. Ч. 2. Структура и свойства сформированных покрытий. *Электронная обработка материалов*. 2019;55(2):10–22. <https://doi.org/10.5281/zenodo.2629552>
Kudryashov A.E., Zamulaeva E.I., Levashov E.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Shvindina N.V. Application of electrospark deposition and modified SHS electrode materials to improve the endurance of hot mill rolls. Part 2. Structure and properties of the formed coatings. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2019;55(5):502–513. <https://doi.org/10.3103/S1068375519050089>
- Soma Raju K.R.C., Faisal N.H., Srinivasa Rao D., Joshi S.V., Sundararajan G. Electro-spark coatings for enhanced performance of twist drills. *Surface and Coatings Technology*. 2008;202(9):1636–1644. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.07.084>
- Аксенов Л.Б., Петров В.М., Кудряшов А.Е., Галышев А.А. Сравнительная износостойкость покрытий электроискрового легирования с применением СВС-электродов с нанодисперсными модификаторами. *Металлообработка*. 2010;3(57):15–19.
Aksenov L.B., Petrov V.M., Kudryashov A.E., Galyshchev A.A. Comparative wear resistance of electrospark alloying coatings using SHS electrodes with nanodispersed modifiers. *Metallobrabotka*. 2010;3(57):15–19. (In Russ.).
- Фомин А.А., Федосеев М.Е., Палканов П.А., Аман А., Кошуро В.А., Шумилин Х.И. Индукционно-термическая обработка стальных пуансонов с металлокерамическими покрытиями и диаграммы предельных деформаций для стали 45. *Вестник СГТУ*. 2020;1(84):87–92.
Fomin A.A., Fedoseev M.E., Palkanov P.A., Aman A., Koshuro V.A., Shumilin Kh.I. Induction-thermal treatment of steel punches with metal-ceramic coatings and limit strain diagrams for steel 45. *Vestnik SGTU*. 2020;1(84):87–92. (In Russ.).
- Yeldose B.C., Ramamoorthy B. An investigation into the high performance of TiN-coated rollers in burnishing process. *Journal of Materials Processing Technology*. 2008;207(1-3):350–355. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.06.058>
- Kumar C.S., Urbikain G., López de Lacalle L.N., Gangopadhyay S., Fernandes F. Investigating the effect of novel self-lubricant TiSiVN films on topography, diffusion and oxidation phenomenon at the chip-tool interface during dry machining of Ti–6Al–4V alloy. *Tribology International*. 2023;186:108604. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2023.108604>
- Schalk N., Tkadletz M., Mitterer C. Hard coatings for cutting applications: Physical vs. chemical vapor deposition and future challenges for the coatings community. *Surface*

- and Coatings Technology. 2022;429:127949.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127949>
16. Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Швейко А.Н., Комаров В.А., Блантер М.С., Скрылёва Е.А., Ширманов Н.А., Левашов Е.А., Штанский Д.В. Наноструктурные покрытия Ti–Cr–B–N и Ti–Cr–Si–C–N для твердосплавного режущего инструмента. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2010;(2):39–47.
Kiryukhantsev-Korneev F.V., Sheveiko A.N., Komarov V.A., Blanter M.S., Skryleva E.A., Shirmanov N.A., Levashov E.A., Shtansky D.V. Nanostructured Ti–Cr–B–N and Ti–Cr–Si–C–N coatings for hard-alloy cutting tools. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2011; 52(3):311–318.
<https://doi.org/10.3103/S1067821211030138>
 17. Zeng X.T., Zhang S., Muramatsu T. Comparison of three advanced hard coatings for stamping applications. *Surface and Coatings Technology*. 2000;127(1):38–42.
[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00668-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00668-4)
 18. Берлин Е.В., Григорьев В.Ю., Иванов А.В., Исаенкова М.Г., Клюкова К.Е., Столбов С.Д. Структура защитного хромового покрытия, полученного методом термического испарения в магнетронном разряде на оболочечных трубах из сплава Э110. *Цветные металлы*. 2019;(4):33–40. <https://doi.org/10.17580/tsm.2019.04.04>
Berlin E.V., Grigoriev V.Yu., Ivanov A.V., Isaenkov M.G., Klyukova K.E., Stolbov S.D. Structure of the protective chromium coating obtained by a thermal evaporation method in a magnetron discharge on the cladding tube from E110 alloy. *Tsvetnye Metally*. 2019;(4):33–40. (In Russ.). <https://doi.org/10.17580/tsm.2019.04.04>
 19. Kratochvílová I., Celbová L., Ashcheulov P., Kopeček J., Klimša L., de Prado E., Dragounová K. A., Luštinec J., Macák J., Sajdl P., Škoda R., Bulíř J. Polycrystalline diamond and magnetron sputtered chromium as a double coating for accident-tolerant nuclear fuel tubes. *Journal of Nuclear Materials*. 2023;578:154333.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2023.154333>
 20. Рыженков А.В., Медников А.Ф., Григорьев С.В., Тхабисимов А.Б., Качалин Г.В., Логинова Н.А., Милованов О.Ю. Применение ионно-плазменных технологий формирования покрытий для снижения коррозионного и абразивного износа трубных поверхностей нагрева биотопливного котла. *Теплоэнергетика*. 2023;(10): 34–44. <https://doi.org/10.56304/S0040363623100089>
Ryzhenkov A.V., Mednikov A.F., Grigoriev S.V., Tkhabisimov A.B., Kachalin G.V., Loginova N.A., Milovanov O.Yu. The use of ion-plasma technologies for the formation of coatings to reduce corrosion and abrasive wear of tubular heating surfaces of a biofuel boiler. *Teploenergetika*. 2023;(10):34–44. (In Russ.).
<https://doi.org/10.56304/S0040363623100089>
 21. Yang S., Gao S., Xue W., Wu B., Cheng H., Duan D. Epitaxial growth and oxidation behavior of the NiCoCrAl YTa/Y₂O₃ coating on a nickel-based single-crystal superalloy blade tips, produced by electro spark deposition. *Journal of Alloys and Compounds*. 2023;931:167600.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167600>
 22. Беляков А.В., Горбачев А.Н., Михайлов В.В., Реутов Б.Ф., Фокин А.А. Установки для формирования эрозионно- и абразивостойких электроискровых покрытий на лопатках паровых турбин тепловых и атомных электростанций. *Электронная обработка материалов*. 2016; 52(5):79–89.
Belyakov A.V., Gorbachev A.N., Mikhailov V.V., Reutov B.F., Fokin A.A. Installations for producing electrosark erosion- and abrasion-resistant coatings on the blades of steam turbines of thermal and nuclear power plants. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2017;53(3):274–284.
<https://doi.org/10.3103/S1068375517030036>
 23. Тарельник В.Б., Паустовский А.В., Ткаченко Ю.Г., Марциновский В.С., Коноплянченко Е.В., Антошевский К. Электроискровые покрытия на стальной основе и контактной поверхности для оптимизации рабочих характеристик баббитовых подшипников скольжения. *Электронная обработка материалов*. 2017;53(1):37–46.
<https://doi.org/10.5281/zenodo.1048993>
Tarel'nik V.B., Paustovskii A.V., Tkachenko Y.G., Martinkovsky V.S., Konoplyanchenko E.V., Antoshevsky K. Electric-spark coatings on a steel base and contact surface for optimizing the working characteristics of babbitt friction bearings. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2017;53(3):285–294.
<https://doi.org/10.3103/S1068375517030140>
 24. Иванов В.И., Бурумкулов Ф.Х. Об электроискровом способе нанесения толстослойных покрытий повышенной сплошности. *Электронная обработка материалов*. 2014;50(5):7–12.
Ivanov V.I., Burumkulov F.K. On electrodeposition of thick coatings of increased continuity. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2014;50(5):377–383.
<https://doi.org/10.3103/S1068375514050056>
 25. Величко С.А., Сенин П.В., Иванов В.И., Чумаков П.В. Формирование толстослойных электроискровых покрытий для восстановления изношенных деталей силовых гидроцилиндров. *Электронная обработка материалов*. 2016;52(5):13–20.
Velichko S.A., Senin P.V., Ivanov V.I., Martynov A.V., Chumakov P.V. Formation of thick layer electro-spark coatings for restoring worn-out parts of power hydraulic cylinders. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2017;53(2):116–123.
<https://doi.org/10.3103/S1068375517020119>
 26. Бурумкулов Ф.Х., Иванов В.И., Величко С.А., Ионов П.А., Сульдин С.П. Повышение надежности гидронасосов типа НШ-У электроискровым легированием рабочих поверхностей пар трения. *Электронная обработка материалов*. 2005;6(41):13–18.
Burumkulov F.Kh., Ivanov V.I., Velichko S.A., Ionov P.A., Suldin S.P. Increasing of reliability of hydraulic pumps NSh-U by electric spark alloying of the working surfaces of friction couples. *Elektronnaya obrabotka materialov*. 2005;6(41):13–18. (In Russ.).
 27. Куптсов К.А., Антонюк М.Н., Швейко А.Н., Бондарев А.В., Игнатов С.Г., Слукин П.В., Диведи П., Фраиле А., Полкар Т., Штанский Д.В. High-entropy Fe–Cr–Ni–Co–(Cu) coatings produced by vacuum electro-spark deposition for marine and coastal applications. *Surface and Coatings Technology*. 2023;453:129136.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.129136>

28. Коротаев Д.Н., Иванова Е.В. Совершенствование технологии электронно-дугового легирования стальных деталей буровых установок и горнодобывающего оборудования. *Известия высших учебных заведений. Геология и разведка*. 2022;64(1):88–97.
<https://doi.org/10.32454/0016-7762-2022-64-1-88-97>
Korotaev D.N., Ivanova E.V. Improvement of electrospark deposition technology of steel units for drilling rigs and mining equipment. *Geologiya i razvedka*. 2022;64(1):88–97. (In Russ.).
<https://doi.org/10.32454/0016-7762-2022-64-1-88-97>
29. Плахотникова Е.В., Елисеєва Т.А. Анализ причин нарушения работоспособности электроприводной запорной арматуры. *Известия ТулГУ*. 2013;(11):352–361.
Plakhotnikova E.V., Eliseeva T.A. Analysis of the causes of malfunction of electric shut-off valves. *Izvestiya TulGU*. 2013;(11):352–361. (In Russ.).
30. Васильев А.С., Суханов Ю.В., Шукин П.О., Галактионов О.Н. Совершенствование эксплуатационных показателей запорной трубопроводной арматуры. *Инженерный вестник Дона*. 2014;(3):11.
Vasiliev A.S., Sukhanov Yu.V., Shchukin P.O., Galaktionov O.N. Improving the performance of shut-off pipeline valves. *Inzhenernyi vestnik Dona*. 2014;(3):11. (In Russ.).
31. Расулов В.А. К вопросу о надежности и долговечности трубопроводных клиновых задвижек. *Вестник арматуростроителя*. 2016;5(33):52–53.
Rasulov V.A. To the question of the reliability and durability of pipeline wedge valves. *Vestnik armaturostroitel'ya*. 2016;5(33):52–53. (In Russ.).
32. Казанцев М.Н., Флегентов И.А., Петелин А.Н. Пути повышения надежности запорной арматуры для магистральных трубопроводов (на примере задвижек шибберных). *Нефтегазовое дело*. 2016;14(4):75–81.
Kazantsev M. N., Flegentov I. A., Petelin A. N. Ways to improve the reliability of shut-off valves for main pipelines (on the example of slide gate valves). *Neftegazovoe delo*. 2016;14(4):75–81. (In Russ.).
33. Качалин Г.В., Рыженков А.В., Медников А.Ф. Современные ионно-плазменные технологии для упрочнения элементов арматуры оборудования ТЭК. *Neftegaz.RU*. 2015;(1-2):38–41.
Kachalin G.V., Ryzhenkov A.V., Mednikov A.F. Modern ion-plasma technologies for hardening elements of fittings for fuel and energy complex equipment. *Neftegaz.RU*. 2015;(1-2):38–41. (In Russ.).
34. Luo H., Yazdi M. A., Chen S., Sun H., Gao F., Heintz O., Monteynard A., Sanchette F., Billard A. Structure, mechanical and tribological properties, and oxidation resistance of TaC/a-C:H films deposited by high power impulse magnetron sputtering. *Ceramics International*. 2022;46(16, Part A):24986–25000.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.284>
35. Lasfargues H., Glechner T., Koller C.M., Paneta V., Primetzhofner D., Kolozsvári S., Holec D., Riedl H., Mayrhofer P.H. Non-reactively sputtered ultra-high temperature Hf–C and Ta–C coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2017;309:436–444.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.11.073>
36. Kuptsov K.A., Antonyuk M.N., Bondarev A.V., Sheveiko A.N., Shtansky D.V. Electrospark deposition of wear and corrosion resistant Ta(Zr)C–(Fe,Mo,Ni) coatings to protect stainless steel from tribocorrosion in seawater. *Wear*. 2021;486–487:204094.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2021.204094>
37. Du S., Wen M., Yang L., Ren P., Meng Q., Zhang K., Zheng W. Structural, hardness and toughness evolution in Si-incorporated TaC films. *Ceramics International*. 2018;44(8):9318–9325.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.144>
38. Kiryukhantsev-Korneev P.V., Sytchenko 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>
39. Veprek S., Veprek-Heijman G.J., Karvankova P., Prochazka J. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites. *Thin Solid Films*. 2005;476(1):1–29.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.10.053>
40. Vorotilo S., Levashov E.A., Kurbatkina V. V., Patsera E.I., Loginov P.A., Lopatin V.Y., Orekhov A.S. Theoretical and experimental study of combustion synthesis of microgradient ULTRA high-temperature ceramics in Zr–Ta–Si–B system. *Journal of the European Ceramic Society*. 2021;41(9):4728–4746.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.03.008>
41. Kiryukhantsev-Korneev P. V., Sytchenko A.D., Sviridova T.A., Sidorenko D.A., Andreev N. V., Klechkovskaya V.V., Polčák J., Levashov E.A. Effects of doping with Zr and Hf on the structure and properties of Mo–Si–B coatings obtained by magnetron sputtering of composite targets. *Surface and Coatings Technology*. 2022;442:128141.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128141>
42. Kiryukhantsev-Korneev P.V., Sytchenko A.D., Gorshkov V.A., Loginov P.A., Sheveiko A.N., Nozhkina A.V., Levashov E.A. Complex study of protective Cr₃C₂–NiAl coatings deposited by vacuum electro-spark alloying, pulsed cathodic arc evaporation, magnetron sputtering, and hybrid technology. *Ceramics International*. 2022;48(8):10921–10931.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.311>
43. 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>
44. Levashov E.A., Shtansky D.V., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Petrzhik M.I., Tyurina M.Y., Sheveiko A.N. Multifunctional nanostructured coatings: Formation, structure, and the uniformity of measuring their mechanical and tribological properties. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2010(10):917–935.
<https://doi.org/10.1134/S0036029510100113>
45. Abadías G., Chason E., Keckes J., Sebastiani M., Thompson G.B., Barthel E., Doll G.L., Murray C.E., Stoessel C.H., Martinu L. Stress in thin films and coatings: Current status, challenges, and prospects. *Journal of Vacuum*

- Science & Technology A. Vacuum Surfaces and Films.* 2018;36(2):020801. <https://doi.org/10.1116/1.5011790>
46. Paustovskii A.V., Gubin Y.V. Stresses in coatings obtained by electro-spark alloying and laser processing (review). *Journal of Materials Science.* 1997;33(6):770–776. <https://doi.org/10.1007/BF02355555>
 47. Chen Z., Zhou N. Surface modification of resistance welding electrodes by electro-spark deposited coatings. Part I. Coating characterization. *Surface and Coatings Technology.* 2006;201(3–4):1503–1510. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.02.015>
 48. StainlessSteel PH1: нержавеющей сталь. <https://candtouch.ru/3d-printing-stainlesssteel-ph1/> (Дата обращения 07.05.2023).
 49. 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>
 50. Du S., Zhang K., Wen M., Qin Y., Li R., Jin H., Bao X., Ren P., Zheng W. Optimizing the tribological behavior of tantalum carbide coating for the bearing in total hip joint replacement. *Vacuum.* 2018;150:222–231. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.01.050>
 51. Pogrebnjak A.D., Beresnev V.M. Hard nanocomposite coatings, their structure and properties. *Nanocomposites – New Trends Dev.* 2012;517:1–38. <https://doi.org/10.5772/50567>
 52. Musil J., Zeman P., Baroch P. Hard Nanocomposite Coatings. *Comprehensive Materials Processing.* 2014;4:325–353. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096532-1.00416-7>
 53. Sánchez-López J.C., Martínez-Martínez D., López-Carres 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>

Сведения об авторах



Information about the Authors

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

Мария Николаевна Фатыхова – мл. науч. сотрудник лаборатории «In situ диагностика структурных превращений» НУЦ СВС, МИСИС–ИСМАН.

ORCID: 0000-0001-6817-5999

E-mail: mariya.antonyuck@ya.ru

Виктор Павлович Кузнецов – д.т.н., профессор кафедры термобработки и физики металлов, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина.

ORCID: 0000-0001-8949-6345

E-mail: wpkuzn@mail.ru

Константин Александрович Купцов – к.т.н., ст. науч. сотрудник НУЦ СВС, МИСИС–ИСМАН.

ORCID: 0000-0003-2585-0733

E-mail: kuptsov.k@gmail.com

Михаил Иванович Петржик – д.т.н., профессор кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий НИТУ МИСИС; вед. науч. сотрудник лаборатории «In situ диагностика структурных превращений» НУЦ СВС, МИСИС–ИСМАН.

ORCID: 0000-0002-1736-8050

E-mail: mi_p@mail.ru

Александр Евгеньевич Кудряшов – к.т.н., вед. науч. сотрудник лаборатории «In situ диагностика структурных превращений» НУЦ СВС, МИСИС–ИСМАН.

ORCID: 0000-0001-6222-4497

E-mail: aekudr@yandex.ru

Филипп Владимирович Кирюханцев-Корнеев – д.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

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

ORCID: 0000-0002-8668-5877

E-mail: alina-sytchenko@yandex.ru

Maria N. Fatykhova – Junior Research Scientist of the Laboratory “In situ Diagnostics of Structural Transformations” of SHS-Center, MISIS–ISMAN.

ORCID: 0000-0001-6817-5999

E-mail: mariya.antonyuck@ya.ru

Victor P. Kuznetsov – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Department of Heat Treatment and Physics of Metals, Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin.

ORCID: 0000-0001-8949-6345

E-mail: wpkuzn@mail.ru

Konstantin A. Kuptsov – Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of SHS-Center, MISIS–ISMAN.

ORCID: 0000-0003-2585-0733

E-mail: kuptsov.k@gmail.com

Mikhail I. Petrzhik – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Department of Powder Metallurgy and Functional Coatings, NUST MISIS; Leading Researcher of the Laboratory «In situ diagnostics of structural transformations» of SHS-Center, MISIS–ISMAN.

ORCID: 0000-0002-1736-8050

E-mail: mi_p@mail.ru

Alexander E. Kudryashov – Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher of the Laboratory «In situ diagnostics of structural transformations» of SHS-Center, MISIS–ISMAN.

ORCID: 0000-0001-6222-4497

E-mail: aekudr@yandex.ru

Philipp V. Kiryukhantsev-Korneev – Dr. Sci. (Eng.), Associate Prof., Department of Powder Metallurgy and Functional Coatings, NUST MISIS; Head of the Laboratory «In situ diagnostics of structural transformations» of SHS-Center, MISIS–ISMAN.

ORCID: 0000-0003-1635-4746

E-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

А. Д. Сытченко – проведение структурных исследований, анализ результатов исследований, подготовка текста, формулировка выводов.

М. Н. Фатыхова – проведение трибологических исследований, анализ результатов исследований, подготовка текста, формулировка выводов.

В. П. Кузнецов – организация опытно-промышленных испытаний изделий с покрытиями.

К. А. Купцов – нанесение покрытий методом электроискрового осаждения в вакууме, корректировка текста.

М. И. Петржик – определение механических характеристик покрытий.

А. Е. Кудряшов – отработка энергетических режимов электроискрового осаждения.

Ф. В. Кирюханцев-Корнеев – нанесение покрытий методом магнетронного распыления, научное руководство, корректировка текста статьи.

A. D. Sytchenko – conducted structural studies, analyzed the research results, authored the manuscript, and formulated conclusions.

M. N. Fatykhova – conducted tribological studies, analyzed the research results, authored the manuscript, and formulated conclusions.

V. P. Kuznetsov – organized pilot tests of products with coatings.

K. A. Kuptsov – deposition of coatings by electrospark deposition in a vacuum, manuscript revision.

M. I. Petrzhik – determined mechanical characteristics of the coatings.

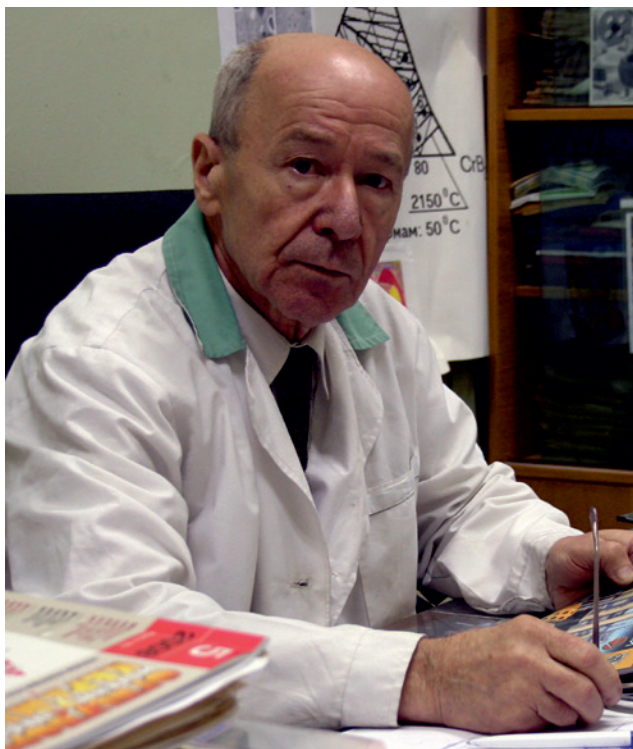
A. E. Kudryashov – adjusted energy modes of electrospark deposition

Ph. V. Kiryukhantsev-Korneev – applied coatings by magnetron sputtering, provided scientific guidance, and revised the manuscript.

Статья поступила 19.05.2023 г.
Доработана 20.06.2023 г.
Принята к публикации 26.06.2023 г.

Received 19.05.2023
Revised 20.06.2023
Accepted 26.06.2023

Памяти Сукияса Семеновича Орданьяна (11.12.1934–15.04.2023)



15 апреля 2023 г. скончался выдающийся ученый в области материаловедения, физической химии силикатов и технологии тугоплавких неметаллических материалов, доктор технических наук, профессор кафедры химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) (СПбГТИ(ТУ)), Заслуженный работник высшей школы РФ, профессор Сукияс Семенович Орданьян.

С.С. Орданьян родился 11 декабря 1934 г. в станице Алмазная Кадиевского района Ворошиловградской обл. Окончив с отличием школу в г. Горловка Донецкой обл., он в 1953 г. поступил в Ленинградский Технологический институт им. Ленсовета (ныне СПбГТИ(ТУ)), который окончил в 1958 г. В свои студенческие годы Сукияс Семенович активно занимался научными исследованиями и защитил дипломную работу с отличными научными и прикладными показателями.

В 1960 г. после работы на спецпредприятии он получил перевод на кафедру химической технологии тонкой технической керамики для участия в рабо-

тах, выполняемых по программам ВПК. В 1965 г. защитил кандидатскую диссертацию на спецтему и был избран на должность доцента. В этот период С.С. Орданьян активно работал в области создания высокотемпературной конструкционной керамики для спецтехники и разработки большой группы инструментальных материалов – безвольфрамовых твердых сплавов на основе тугоплавких соединений титана, режущих композиций на основе кубического нитрида бора, режущей керамики. Производство ряда инструментальных материалов было внедрено на заводах станкоинструментальной отрасли с большим экономическим эффектом. Эти работы отмечены медалями ВДНХ СССР.

В 1988 г. по совокупности работ им защищена докторская диссертация и в 1990 г. Сукияс Семенович возглавил старейшую кафедру керамики в России. Под его руководством создается физико-химический базис композиционных материалов с применением тугоплавких веществ различной химической природы. С.С. Орданьяном и его учениками изучено взаимодействие и построены диаграммы состояния более 120 квазибинарных и квазитройных систем с участием карбидов, боридов, нитридов, силицидов переходных металлов, ковалентных карбидов кремния, бора и разработаны методы активированного спекания таких композиций. С использованием ультрадисперсных (наноразмерных) порошков тугоплавких соединений это способствовало созданию большой группы гетерофазных спеченных композитов с регулируемой структурой и свойствами, определяемыми так называемыми размерными факторами. По комплексу свойств эти спеченные композиты перспективны для применения в качестве износостойких, ударопрочных деталей, подшипников скольжения и качения, конструктивных элементов для работы в агрессивных средах и при высоких температурах.

С.С. Орданьян пользовался заслуженным авторитетом среди научной общественности, был членом редколлегий журналов «Огнеупоры и техническая керамика», «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия», а также ряда ученых советов по присуждению степени доктора наук, участвовал в многочисленных научных конференциях, симпозиумах, включая международные. Он автор 400 научных публикаций, более 100 изобре-

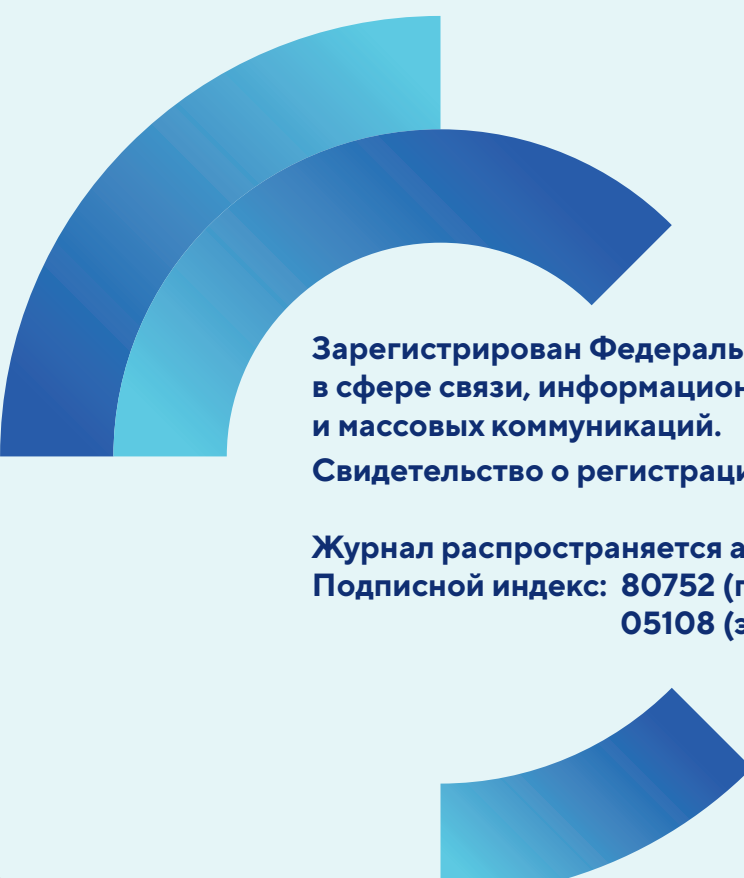
ний, патентов в области машиностроительной керамики. Подготовил более 40 кандидатов и 1 доктора технических наук.

Немало испытаний выпало на его долю – война, оккупация, голод, смерть близких людей, резкие перемены в судьбе, учеба вдали от дома. Он все преодолел, закалил волю и характер, упорным трудом самостоятельно добился признания в мире науки, в деле развития промышленности и обороноспособности нашей Родины. Его научный авторитет признан во всем мире.

В памяти всех, знавших его, Сукияс Семенович останется специалистом высочайшей квалификации,

высокообразованным и широкоэрудированным человеком, в котором научная принципиальность сочеталась с неизменной доброжелательностью и вниманием по отношению к коллегам, подчиненным, ученикам. Его воспитанники работают на благо страны на многочисленных предприятиях и в научных организациях в России и за рубежом. Он не получил государственных наград, он заслужил большее – любовь и уважение близких, коллег, учеников, студентов!

С.С. Орданьян навсегда будет для нас примером беззаветного служения науке, своему раз и навсегда выбранному делу, своей стране, своей Родине.



**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)**