ISSN 1997-308X eISSN 2412-8767



POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS 2023 ™ 17 № 4

powder.misis.ru

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

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

POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

Scientific and Technical Journal Founded in 2007 Four issues per year 2023 [™] 17 № 4

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

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

http://powder.misis.ru

ISSN 1997-308X eISSN 2412-8767





ФГАОУ ВО Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» *Adpec:* 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1 https://www.misis.ru

Главный редактор

Евгений Александрович Левашов

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

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 ВИНИТИ.

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. Петржик – д.т.н., проф., НИТУ МИСИС, г. Москва Ю. С. Погожев – к.т.н., доц., НИТУ МИСИС, г. Москва В. В. Поляков – д.ф.-м.н., проф., АлтГУ, г. Барнаул А. А. Попович – д.т.н., чл.-корр. РАЕН, 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
- 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. Danninger – 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, 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

ПМ и ФП © НИТУ МИСИС, Москва, 2023

Статьи доступны под лицензией Creative Commons Attribution Non-Commercial No Derivatives Ведущий редактор: А.А. Кудинова Выпускающий редактор: О.В. Соснина Дизайн и верстка: В.В. Расенець

Подписано в печать 20.12.2023. Формат 60×90 ¹/₈ Бум. офсетная № 1. Печать цифровая. Усл. печ. л. 9,25 Заказ 18901. 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





National University of Science and Technology "MISIS" Address: 4 bld. 1 Leninskiy Prosp., 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. Danninger - Prof., Dr. Sci., Vienna University of Technology, Vienna, Austria B. Derin - Assoc. Prof., Dr. Sci. (Phil.), Istanbul Technical University, Maslak, Istanbul, Turkev

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 Pfysics 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

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, 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 - Prof., 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 Prosp., Moscow 119049, Russian Federation

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

Certificate of registration No. FS77-27955 (12.04.2007) Re-registration PI No. FS77-79230 (25.09.2020)

PM & FC © NUST MISIS, Moscow, 2023



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

Leading Editor: A.A. Kudinova Executive Editor: O.V. Sosnina Layout Designer: V.V. Rasenets

Signed print 20.12.2023. Format 60×90 ¹/₈ Offset paper No. 1. Digital printing. Quires 9.25 Order 18901. Free price Printed in the printing house of the MISIS Publish House 4 bld. 1 Leninskiy Prosp., Moscow, 119049 Russian Federation Phone/fax: +7 (499) 236-76-17

University, Volgograd, Russia

Содержание

Процессы получения и свойства порошков

Черезов Н.П., Алымов М.И.

Исследование физических, химических и технологических свойств порошка титана, полученного термическим дегидрированием в вакууме 5

Сырнев Б.В., Пестова Г.С.,

Тугоплавкие, керамические

и композиционные материалы

Васильев А.Н., Сергеенко С.Н.

Многокритериальная оптимизация механической обработки шихты композиционного материала Pb-C 25

Чеблакова Е.Г., Клеусов Б.С., Сапожников В.И.,

Горина В.А., Малинина Ю.А., Гареев А.Р.	
Исследования свойств высокопрочных волокон	
методами физико-химического анализа	34

Зайцев А.А., Логинов П.А., Левашов Е.А.

Наноструктурированные материалы

и функциональные покрытия

Бурков А.А., Кулик М.А.

Электроискровое осаждение покрытий Fe-Cr-Cu	
на сталь Ст3	51

Зорин И.В., Лысак В.И.,

Харламов В.О., Фастов С.А.	
Трансформация структуры сплава на основе	
алюминида никеля в процессе наплавки	
колеблющимся электродом термостойкого покрытия 5	;9

Хроника

Анциферова И.В., Оглезнева С.А., Анциферова А.С.	
История успеха. К 90-летию со дня рождения	
В.Н. Анциферова 7	1

Powder Metallurgy AND FUNCTIONAL COATINGS. 2023. Vol. 17. No. 4

Contents

Production Processes and Properties of Powders

Cherezov N.P., Alymov M.I.

Investigation of physical, chemical, and technological	
properties of titanium powder obtained by thermal	
dehydrogenation in vacuum	5

Syrnev B.V., Pestova G.S.,

Refractory, Ceramic and Composite Materials

Cheblakova E.G., Kleusov B.S., Sapozhnikov V.I.,

Zaitsev A.A., Loginov P.A., Levashov E.A.

Nanostructured Materials and Functional Coatings

Burkov A.A., Kulik M.A.

Electrospark deposition of Fe-Cr-Cu coatings	
on St3 steel	51

Zorin I.V., Lysak V.I.,

Chronicle

Antsiferova I.V., Oglezneva S.A., Antsiferova A.S.	
History of success. To the 90th anniversary of the birth	
of V.N. Antsiferov	71





Процессы получения и свойства порошков Production Processes and Properties of Powders



УДК 621.762.242

https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-4-5-15

Научная статья Research article



Исследование физических, химических и технологических свойств порошка титана, полученного термическим дегидрированием в вакууме

Н. П. Черезов , М. И. Алымов

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

💌 cherezovnikita@gmail.com

- Аннотация. В последнее время наблюдается большой интерес к порошковой металлургии в частности, благодаря активному развитию аддитивного производства, в связи с чем актуальной задачей является разработка методов получения исходных порошков металлов, которые обладали бы низкой стоимостью, но соответствовали высоким требованиям потребителя. Настоящая работа является продолжением исследований титановых порошков, получаемых методом СВС-гидрирования и термического дегидрирования. Полученные ранее порошки гидрида титана по технологии СВС были просеяны на фракции, соответствующие гранулометрическому составу порошка титана марок ПТК, ПТС, ПТМ и ПТОМ. Далее порошковые образцы гидрида титана были дегидрированы с помощью вакуумного отжига в электрической печи сопротивления. В процессе дегидрирования была исследована кинетика выделения водорода из порошка титана в зависимости от размера частиц. Изучены макро- и микроструктура, химические, технологические свойства дегидрированных порошков. Установлено, что порошок титана после дегидрирования сохранил исходную полигональную осколочную форму. Средний размер частиц уменышился на 5–20 %, на крупных частицах были обнаружены «сателлиты». Химическим анализом выявлено, что крупные образцы содержат большее количество остаточного водорода и газовых примесей (Σ0,77 мас. %), чем тонкие порошки (около Σ0,26 мас. %). Согласно исследования технологических свойств, получаемые порошки обладают необходимыми характеристиками для применения в порошковой металлургии титана (исключением является низкая текучесть порошков из-за формы частиц и микронеоднородности структуры). Таким образом, показана перспективность метода СВС-гидрирования и термического дегидрирования, который позволяет изготавливать качественные порошки титана.
- **Ключевые слова:** титан, порошковая металлургия, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), дегидрирование, морфология, химические свойства, технологические свойства
- **Благодарности:** Работа выполнена в рамках государственного задания Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН.
- **Для цитирования:** Черезов Н.П., Алымов М.И. Исследование физических, химических и технологических свойств порошка титана, полученного термическим дегидрированием в вакууме. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрыmuя. 2023;17(4):5–15. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-4-5-15

Investigation of physical, chemical, and technological properties of titanium powder obtained by thermal dehydrogenation in vacuum

N. P. Cherezov^{\square}, M. I. Alymov

Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences 8 Akademican Osip'yan Str., Chernogolovka, Moscow Region 142432, Russia

🖂 cherezovnikita@gmail.com

Abstract. In recent times, there has been significant interest in powder metallurgy, driven primarily by the active development of additive manufacturing. Consequently, a pressing task is the development of methods for producing initial metal powders that are cost-effective while



meeting high consumer standards. This research is a continuation of studies on titanium powders obtained through SHS hydrogenation and thermal dehydrogenation. The titanium hydride powders, previously obtained using SHS technology, were sieved, resulting in fractions that matched the granulometric composition of titanium powders of PTK, PTS, PTM, and PTOM grades. Subsequently, the titanium hydride powder samples underwent dehydrogenation through vacuum annealing in an electric resistance furnace. Throughout the dehydrogenation process, the kinetics of hydrogen release from the titanium powder were examined as a function of particle size. The macroand microstructure, chemical composition, and technological properties of the dehydrogenated powders were thoroughly analyzed. It was determined that the titanium powder maintained its original polygonal fragmented shape after dehydrogenation. The average particle size decreased by 5–20 %, and "satellites" were observed on larger particles. Chemical analysis revealed that larger samples contained a higher level of residual hydrogen and gas impurities ($\Sigma 0.77$ wt. %) compared to finer powders ($\Sigma 0.26$ wt. %). Regarding the study of technological properties, the resulting powders exhibited the necessary characteristics for use in titanium powder metallurgy, with the exception of low flowability due to the particle shape and microstructural heterogeneity). In conclusion, this research has demonstrated the potential of the SHS hydrogenation and thermal dehydrogenation method in producing high-quality titanium powders.

- *Keywords:* titanium, powder metallurgy, self-propagating high-temperature synthesis (SHS), dehydrogenation, morphology, chemical properties, technological properties
- **Acknowledgements:** This work was carried out under the state assignment received by the Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science.
- *For citation:* Cherezov N.P., Alymov M.I. Investigation of physical, chemical, and technological properties of titanium powder obtained by thermal dehydrogenation in vacuum. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(4):5–15. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-4-5-15

Введение

Титан характеризуется очень высокой химической активностью и реакционной способностью с большинством элементов Периодической таблицы. В частности, он активно реагирует с азотом, углеродом и особенно с кислородом, образуя прочный внешний оксидный слой [1]. Высокая реакционная способность титана возрастает с повышением температуры, способствуя его взаимодействию с литейным оборудованием, в результате чего на титане появляется хрупкий поверхностный слой, который ухудшает его механические свойства [2; 3]. Эти факторы затрудняют получение титана в обычных металлургических печах и требуют создания среды инертных газов или вакуума.

Методы порошковой металлургии для изготовления изделий из титана имеют некоторые преимущества по сравнению с традиционным методами литья:

изделия и материалы приобретают такие физические, химические, механические и технологические свойства, которые недостижимы обычными способами (например, псевдосплавы, изделия определенной пористости, повышенной износостойкости, фрикционные материалы);

 возможность использования отходов металлургического и машиностроительного производства в виде окалины и стружки;

 – снижение расхода дорогостоящих металлов благодаря высокому коэффициенту используемого материала;

 менее трудоемкие процессы, чем литье и механическая обработка [4].

Порошковая металлургия титана включает в себя производство порошков, их прессование, формование

и спекание, а также процессы чистовой обработки. Часто высокая стоимость производства порошков титана является основным препятствием, ограничивающим изготовление из него материалов и изделий методами порошковой металлургии [5].

Получение дешевых порошков титана возможно методами дробления титановой губки [6; 7]. Получаемый порошок характеризуется низкой чистотой (96–97 мас. % Ті) и крупным размером частиц (>630 мкм). Возникающие трудности при механическом измельчении методами дробления обусловлены высокой пластичностью чистого титана.

Электролитический способ получения титана осуществляется при температурах существенно ниже точки плавления титана, поэтому получаемый катодный осадок представляет собой кристаллические дендритные сростки, распадающиеся при очистке от электролита на отдельные частицы. При электролитическом способе получения титана из его диоксида исключается целый ряд сложных переделов, присущих другим способам (например, получение хлоридов титана, производство восстановителя). Поэтому разработка этого метода представляла большой интерес. Но во всех случаях электролиза с нерастворимым анодом получаемый титановый порошок содержит большое количество примесей, поэтому эти технологии не получили широкого промышленного распространения [8].

Порошки титана также могут быть получены путем гидрирования губки или отходов титана с образованием гидрида титана – хрупкого по своей природе. Гидрид титана легко измельчается механически и просеивается с получением мелкодисперсных порошков, которые затем помещаются в печь для дегидрирования (удаления водорода в вакууме) с получением чистого порошка титана [9; 10]. Эти порошки имеют неправильную и осколочную морфологию, а содержание примесей может быть очень низким при условии низкого содержания примесей в исходном сырье. Основным преимуществом метода является то, что он относительно недорогой. Затраты на процессы гидрирования и дегидрирования лишь незначительно увеличивают стоимость исходного материала, а чистота порошка высока, если контролировать содержание примесей в сырье. Содержание кислорода сильно зависит от исходного материала, процессов обработки и удельной поверхности порошка [5].

Высокочистые порошки титана обычно изготавливаются с помощью методов распыления, которые заключаются в плавлении титанового материала и распылении расплавленного металла в инертной атмосфере различными методами [11–14]. В процессе распыления получаются порошки титана сферической формы, которые наиболее подходят для аддитивного производства. К недостаткам получаемых порошков можно отнести широкое распределение частиц по размерам (от единиц до сотен микрометров), а также их значительно более высокую стоимость по сравнению с порошками, изготовленными другими способами.

Активно применяющийся в России термохимический процесс получения порошка титана включает прямое восстановление оксида титана гидридом кальция. По мере постепенного повышения температуры гидрид кальция постепенно диссоциирует на газообразный водород и кальций. Выделяемый таким образом кальций вступает в реакцию с диоксидом титана с образованием металлического титана и оксида кальция. Газообразный водород, выделяющийся при диссоциации гидрида кальция, частично взаимодействует с восстановленным титаном, образуя гидрид титана [14-16]. Порошок титана, получаемый восстановлением диоксида титана гидридом кальция, обладает развитой пористой структурой, низким содержанием примесей и мелкодисперсным размером частиц.

Разработка новых методов производства порошка титана (таких, как Armstrong, CSIRO и процессы MER) направлена на снижение стоимости порошка титана. Однако эти способы еще не нашли коммерческого применения [17].

Из рассмотренных методов технология гидрирования-дегидрирования считается наиболее перспективной, поскольку позволяет получать титановый порошок, имеющий низкое содержание примесей и небольшую цену [18; 19]. Технология является экологически чистой и практически безотходной. Кроме того, в качестве исходного сырья возможно применение отходов титана (стружки, опилок, мелкого лома), что делает данный метод ресурсосберегающим [20; 21]. Повысить эффективность технологии гидрирования-дегидрирования титана можно с помощью метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Особенностью СВС является то, что процесс гидрирования протекает без внешних энергозатрат, лишь за счет собственного тепла экзотермической реакции $\text{Ti} + \text{H}_2 \rightarrow \text{TiH}_2 + Q$ (39 ккал/моль) [22]. Далее синтезированный гидрид титана проходит те же операции, что и в процессе стандартной технологии: измельчение, рассев, дегидрирование.

Важное значение для изделий, получаемых методами порошковой металлургии титана, имеют технологические характеристики (насыпная плотность, прессуемость) исходных порошков. Изготавливаемые порошки должны обладать определенными свойствами и особенностями. Изучение свойств и структуры частиц порошков, применяемых при изготовлении изделий путем твердофазного спекания, является актуальной задачей для развития технологий порошковой металлургии титана. Параметры качества порошков должны быть стабильными и не изменяться в течение времени хранения [23–25].

Целью настоящей работы являлось комплексное исследование порошков титана, полученных из гидрида титана термическим дегидрированием в вакууме. Изучалось влияние фракционного состава исходного порошка на параметры дегидрирования, структуру, химические свойства и технологические показатели дегидрированных Ті-порошков. Фракционный состав исследуемых порошков подобран с перспективой дальнейшего практического применения и соответствует маркам ПТК, ПТС, ПТМ и ПТОМ.

Материалы и методы

В качестве исходных использовали порошки гидрида титана, которые отличались фракционным составом. Каждый образец гидрида соответствовал гранулометрическому составу марок порошка титана ПТК, ПТС, ПТМ и ПТОМ. Все порошки гидрида титана были получены по технологии СВС-гидрирования, описанной в работе [26].

Термическое разложение (дегидрирование) порошков гидрида титана проводили на установке для дегидрирования собственного производства. Ее схематическое изображение представлено на рис. 1.

Устройство включает герметичный цилиндрический контейнер из нержавеющей стали (дегидратор), который размещается внутри электропечи ПТГР-1,0-140. Управление нагревом осуществляется цифровым термоконтроллером, погрешность измерения составляет ±5 °C. К контейнеру с двух сторон подходят трубопроводы – для подачи аргона и к вакуумному насосу.





Рис. 1. Схематическое изображение установки для термического дегидрирования *Fig.* 1. Schematic view of facility for thermal dehydration

Для дегидрирования порошковый образец гидрида титана массой 0,02 кг размещали на молибденовой подложке (лодочке), которую устанавливали в дегидратор на специальной подставке. Для создания разряжения использовали масляный пластинчато-роторный двухступенчатый вакуумный насос 2HBP-5ДМ, который обеспечивает остаточное давление 2,6 Па. С целью снижения содержания остаточного воздуха в системе в контейнер подавали аргон до давления 0,1 МПа и затем вакуумировали – данную процедуру проводили 2 раза, что обеспечивает минимальное содержание остаточного воздуха в дегидраторе.

Режим дегидрирования (рис. 2) состоял из этапов сушки в вакууме при температуре 300 °С в течение 60 мин. Далее температуру нагрева повышали до 750 °С с выдержкой 40 мин. Термическое разложение гидрида титана проводили путем нагрева порошка до прекращения изменения давления в системе. Время начала и конца выделения водорода





Fig. 2. Dehydration regime of powdered titanium samples

8

определяли по показаниям вакуумметра (начало и конец роста давления). Параметры дегидрирования были подобраны таким образом, чтобы не происходило спекание частиц. Охлаждение порошков осуществляли вместе с печью, после полного охлаждения реактор дополнительно продувался аргоном. Изменение массы дегидрированного порошка определяли по формуле

$$\Delta m = \frac{m_{\rm r} - m_{\rm a}}{m_{\rm a}} \cdot 100 \ \%,\tag{1}$$

где $m_{\rm r}$ – масса исходного порошка гидрида титана, $m_{\rm g}$ – масса порошка после дегидрирования. Погрешность измерения составляла ±0,1 г.

Размер частиц полученных порошков исследовали на лазерном анализаторе частиц «MicroSizer 201» (ООО «ВА Инсалт», г. Санкт-Петербург). Погрешность измерений не превышала 1,2 %.

Морфологию частиц полученного порошка титана изучали на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения «Zeiss Ultra plus» (Carl Zeiss, Германия) на базе «Ultra 55». Его увеличение составляет 12–10⁶, ускоряющее напряжение 0,02 В – 30 кВ, ток зонда 4–20 нА.

Химический состав исследуемых материалов определяли методами аналитической химии: кислород и азот – восстановительным плавлением в графитовом тигле в токе гелия; углерод – окислительным плавлением в керамическом тигле; водород – по ГОСТ 24956-81. Детектирование кислорода и углерода устанавливали по количеству выделившегося СО₂ методом инфракрасной абсорбции, азота – по теплопроводности. Содержание железа в титане

определяли фотоколориметрическим методом. Были использованы следующие средства измерения: анализатор кислорода и азота TC-600 (Leco, CША); анализатор водорода RHEN-602 (Leco); анализатор углерода CS-600 (Leco); фотометр КФК-3-01 (АО «ЗОМЗ», г. Загорск) для определения содержания железа.

Насыпную плотность полученных порошков определяли согласно ГОСТ 19440-94, их прессуемость (уплотняемость) – по ГОСТ 25280-90, пикнометрическую плотность – по ГОСТ 2211-2020 (исходя из массы аналитической пробы и ее истинного объема, измеряемого при помощи пикнометра с использованием толуола как насыщающей жидкости).

Удельную поверхность измеряли по методике низкотемпературной адсорбции азота на приборе для определения удельной поверхности пористых материалов «Sorbi-M» (ЗАО «МЕТА», г. Новосибирск). Текучесть порошков оценивали с помощью калиброванной воронки (прибора Холла) по ГОСТ 20899-98.

Результаты и их обсуждение

Были получены 4 порошковых образца дегидрированного титана с различным гранулометрическим составом, обозначенные как ДГ-ПТК, ДГ-ПТС, ДГ-ПТМ и ДГ-ПТОМ.

Исходные порошки гидрида титана содержали 4,2 мас. % водорода и отличались только гранулометрическим составом. При нагреве до температур 300–400 °С начинается процесс разложения гидрида титана с выделением водорода. Однако дегидрирование в этом случае не проходит полностью даже при более высоких температурах (1000–1100 °С). С целью снижения температуры процесса дегидрирования применяют вакуумирование. Допустимое для технического титана содержание водорода (<0,10 %) может быть достигнуто в вакууме уже при t = 700÷800 °С. На первой стадии дегидрирования, когда содержание водорода в титане велико, скорость выделения водорода весьма значительна [27].

В ходе проведения дегидрирования было обнаружено, что размер частиц влияет на кинетику выделения водорода (табл. 1). Начало десорбции водорода образца ПТОМ, который обладает наименьшим размером частиц, наблюдается уже при $t_{\rm нач} = 520$ °C. В случае более крупных порошков ПТС и ПТМ температура начала выделения водорода составляет 550 и 540 °C соответственно. Можно предположить, что с увеличением размера частиц требуется больше тепла для запуска этого процесса – так, у образца ПТК с наибольшими частицами выделение водорода происходит при $t_{\rm нач} = 555$ °C.

Также для изучаемых порошков различен и интервал времени от момента начала выделения водорода

Таблица 1. Кинетика процесса дегидрирования порошковых образцов гидрида титана

Table 1. Kinetics	of dehydration	of powdered sample	S
	of titanium hyd	lride	

Образец	Средний размер	Выде. водо	ление рода	Изменение
	частиц, мкм	$t_{_{\rm HAY}}, ^{\rm o}{ m C}$	τ, мин	массы, 70
ДГ-ПТК	82	555	25	-3,1
ДГ-ПТС	48	550	27	-3,6
ДГ-ПТМ	36	540	29	-4,7
ДГ-ПТОМ	33	520	30	-5,8

из образцов до его окончания. С уменьшением размера частиц данное время возрастает – предположительно, это вызвано неполным дегидрированием крупных частиц.

Для оценки полноты дегидрирования образцы до и после дегидрирования взвешивали. Отмечается, что с уменьшением размеров их частиц снижение массы образца после дегидрирования увеличивается. Исходя из табл. 1 становится очевидно, что крупные частицы дегидрированы не полностью, что выражается в коротком времени выделения водорода и малой потере массы.

Из гистограмм распределения частиц по размерам, приведенных на рис. 3, видно, что после термического разложения гидрида титана размер частиц в общей массе несколько уменьшается. Аналогичное изменение крупности частиц наблюдается и в работе [28], где на примере порошка гидрида скандия показано, что его термическое разложение приводит к незначительному снижению среднего линейного размера частиц (на ~4 %). Как известно из литературных данных [29], при гидрировании титана происходит увеличение объема элементарной ячейки приблизительно в 2,5 раза, что вызывает «распухание» частиц. Предположительно, после удаления водорода частицы титана под воздействием температуры стремятся обрести исходную структуру, уменьшаясь в объеме. Это явление в большей степени заметно на порошковых образцах ПТК и ПТС, чьи частицы крупнее по сравнению с ПТМ и ПТОМ. Средний линейный размер частиц после дегидрирования для образцов ПТК, ПТС, ПТМ и ПТОМ уменьшился примерно на 24, 13, 12 и 10 % соответственно. Также после дегидрирования снизилось количество частиц от 0,5 до 10 мкм – вероятнее всего, при выбранной температуре такие частицы спекаются с частицами основной фракции.

Большое влияние на свойства титанового порошка оказывает структура частиц, которая зависит от способов получения и обработки порошков, а также их химического состава. С помощью электронной чети и от известия вузов



Рис. 3. Гистограммы распределения частиц порошков титана по размерам до (□) и после (□) дегидрирования *a* – ПТК, *б* – ПТС, *в* – ПТМ, *г* – ПТОМ

Fig. 3. Histograms of particle size distribution of powdered titanium before (\square) and after (\square) dehydration a - PTK, $\delta - PTS$, $\varepsilon - PTM$, z - PTOM

микроскопии установлено, что дегидрированный порошок титана повторяет форму частиц исходного гидрида титана. На рис. 4 представлен общий вид полученных порошков дегидрированного титана. Заданная температура дегидрирования не повлияла на форму частиц порошка, и он сохранил полигональную осколочную форму.

На изображениях рис. 5 при большем увеличении можно детально рассмотреть отдельно взятые частицы порошка дегидрированного титана. частиц спекается Определенная часть мелких с крупными, образуя так называемые сателлиты. Эти дефекты порождают различные виды микронеоднородности структуры, которые могут негативно влиять на технологические свойства порошков и свойства конечных порошковых изделий. Образование сателлитов вызвано вакуумированием и заданной температурой при дегидрировании. Поскольку снижение температуры и степени разреженности вакуума нежелательно, то целесообразным является дополнительное просеивание порошка перед дегидрированием для удаления его фракций от 0,5 до 10 мкм. Следует отметить, что поверхность частиц титана после дегидрирования характеризуется отсутствием пор и не обладает развитой поверхностью.

Оценить чистоту титана в обобщенном виде можно по его твердости (*HB*), которая тем выше, чем больше примесей. Кислород и азот, образующие с титаном твердые растворы внедрения, существенно снижают пластичность титана и являются вредными примесями. Кроме них к числу основных примесей относят также углерод и железо. Влияние основных примесных элементов на твердость титана может быть выражено следующим приближенным эмпирическим уравнением, МПа [27]:

$$HB = 1960\sqrt{N, \%} + 1580\sqrt{O, \%} + + 450\sqrt{C, \%} + 200\sqrt{Fe, \%} + 57.$$
(2)

Как видно из выражения (2), наибольшее влияние на твердость титана оказывает азот, затем идут кислород, углерод и железо. Азот, стабилизируя α-фазу титана, повышает температуру полиморфного превращения, а каждая 0,01 % азота увеличивает предел прочности и твердость на 20 и 60 МПа соответственно. Кислород также стабилизирует α-фазу, и его 0,1 % повышает предел прочности и твердость на 12 и 40 МПа. Азот и кислород – атомы внедрения, которые хорошо растворимы в α-титане и располагаются в октаэдрических пустотах, что усиливает жесткость межатомных связей титана. Водород также является одной из наиболее вредных примесей в титане, поскольку сильно снижает пластичность металла и особенно ударную вязкость. Углерод мало влияет на указанные свойства титана, поскольку растворяется в α-титане незначительно. Присутствие примеси железа до 0,5 % практически не оказывает влияния на механические свойства титана.





Рис. 4. Общий вид дегидрированных порошков титана *a* – ПТК, *б* – ПТС, *в* – ПТМ, *г* – ПТОМ

Fig. 4. General view of dehydrogenated titanium powders a - PTK, $\delta - PTS$, s - PTM, z - PTOM



- **Рис. 5.** Микроструктура дегидрированных порошков титана $a \Pi TK$, $\delta \Pi TC$, $e \Pi TM$, $c \Pi TOM$
 - Fig. 5. Microstructure of dehydrogenated titanium powders a PTK, δPTS , s PTM, z PTOM

10 мкм

Качество изделий, получаемых из титановых порошков, напрямую зависит от чистоты исходных порошков, поэтому важно поддерживать концентрацию основных примесей на минимальном уровне. Из результатов химического анализа (табл. 2) дегидрированных порошков титана установлено, что образцы крупной фракции содержат большее количество остаточного водорода (0,2 мас. %) в сравнении с тонкой фракцией (0,06 мас. %). Это означает, что для образцов ПТК и ПТС выбранный режим дегидрирования менее эффективен. Видно, что в процессе дегидрирования наблюдается снижение газовых примесей азота и кислорода: вероятно, в этом случае вакуум способствует активной дегазации порошков [30]. Также водород, выделяющийся в процессе дегидрирования, может дополнительно выступать в качестве восстановителя, образуя с примесями азота и кислорода молекулы, которые впоследствии десорбируются в газовую фазу и удаляются [31; 32]. В результате порошковые образцы ПТМ и ПТОМ содержат наименьшее количество газовых примесей (0,5–0,6 мас. %).

Для практических целей важное значение имеют технические характеристики порошков титана. Размер и форма частиц – это основные факторы, определяющие технологические свойства порошков (насыпная плотность, текучесть, прессуемость). Технологические свойства дегидрированного порошка титана представлены в табл. 3.

Насыпная плотность – объемная характеристика порошка, которая представляет собой отношение массы порошка к его объему при свободной насыпке. Насыпная плотность дегидрированного порошка титана увеличилась в сравнении с гидридом ввиду большей плотности чистого титана (4,5 г/см³). Также наблюдается тенденция снижения насыпной плотности с уменьшением среднего размера частиц. Большая удельная поверхность мелких частиц повышает межчастичное трение, затрудняя их перемещение относительно друг друга, что приводит к снижению насыпной плотности.

Уплотняемость – зависимость плотности спрессованных компактов от давления прессования. Уплотняемость характеризует изменение плотности порошка при прессовании, что облегчает и удешевляет процесс холодного прессования. Порошковый образец с крупным размером частиц обладает меньшей уплотняемостью по сравнению с гидридом титана, который благодаря хрупкости ломается и заполняет пустоты. Порошок чистого титана пластичен, в связи с чем уплотняемость крупной фракции при давлении в 200 МПа затруднена. В осталь-

		U I			•		
05	Средний размер	Содержание элементов, мас. %					
Ооразец	частиц, мкм	С	N	0	Fe	Н	Σ
Исходный гидрид титана	_	$0{,}09\pm0{,}04$	$0,35 \pm 0,03$	$0{,}26\pm0{,}03$	$0,035 \pm 0,01$	$4{,}20\pm0{,}02$	4,93
ДГ-ПТК	82	$0,13 \pm 0,01$	$0,\!30 \pm 0,\!02$	$0{,}27\pm0{,}02$	$0,035 \pm 0,01$	$0{,}20\pm0{,}02$	0,93
ДГ-ПТС	48	$0,\!14 \pm 0,\!01$	$0{,}29\pm0{,}02$	$0{,}25\pm0{,}02$	$0,\!050\pm0,\!01$	$0{,}13\pm0{,}01$	0,86
ДГ-ПТМ	36	$0,13 \pm 0,01$	$0,\!15 \pm 0,\!01$	$0{,}20\pm0{,}02$	$0,\!070\pm0,\!01$	$0{,}08 \pm 0{,}01$	0,63
ДГ-ПТОМ	33	$0,16 \pm 0,01$	$0,02 \pm 0,01$	$0,\!18 \pm 0,\!01$	$0,080 \pm 0,01$	$0,06 \pm 0,01$	0,50

Таблица 2. Содержание основных примесных элементов в исследуемых порошковых образцах Table 2. Content of major impurities in the studied powder samples

Таблица З. Технологические свойства исследуемых порошковых образцов

Table 3. Technological properties of the studied powdered samples

Образец	Средний размер частиц, мкм	Насыпная плотность, г/см ³	Уплотняемость, г/см ³ , при давлении 200 МПа	Пикнометри- ческая плотность, г/см ³	Удельная поверхность, м ² /г	Текучесть, с
Гидрид ПТК	108	$1,\!38\pm0,\!04$	$2,\!83\pm0,\!04$	$3,\!79\pm0,\!01$	$0,6 \pm 0,01$	21,25
ДГ-ПТК	82	$1,74\pm0,03$	$2,66 \pm 0,01$	$4{,}43\pm0{,}01$	$0,7 \pm 0,01$	16,60
Гидрид ПТС	55	$1,\!31\pm0,\!03$	$2,\!85\pm0,\!03$	$3,81 \pm 0,01$	$0,6 \pm 0,01$	Не течет
ДГ- ПТС	48	$1{,}56\pm0{,}06$	$2,\!88\pm0,\!01$	$4{,}48\pm0{,}01$	$0,8 \pm 0,01$	Не течет
Гидрид ПТМ	41	$1,\!30\pm0,\!02$	$2,86 \pm 0,03$	$3,\!80\pm0,\!01$	$0,6 \pm 0,01$	Не течет
ДГ-ПТМ	36	$1,\!46\pm0,\!06$	$2,\!89\pm0,\!03$	$4{,}50\pm0{,}01$	$0,8\pm0,01$	Не течет
Гидрид ПТОМ	37	$1,16 \pm 0,02$	$2,88 \pm 0,03$	$3,72 \pm 0,01$	$0,7 \pm 0,01$	Не течет
ДГ-ПТОМ	33	$1,\!39\pm0,\!02$	$2,84 \pm 0,02$	$4{,}50\pm0{,}01$	$0,\!9 \pm 0,\!01$	Не течет

ном уплотняемость дегидрированных порошковых образцов совпадает с таковой у порошков исходного гидрида титана.

Пикнометрическая (истинная) плотность металлических порошков зависит от их внутренней пористости, дефектности кристаллической решетки, содержания оксидов и, как правило, отличается от теоретической плотности. Из результатов определения пикнометрической плотности дегидрированных порошковых образцов можно отметить, что порошковый образец ПТК, обладающий наибольшим содержанием примесей (в частности, водорода), имеет меньшую плотность (4,43 г/см³). В целом прослеживается такая зависимость: чем ближе пикнометрическая плотность к теоретической, тем меньше содержания примесей в образцах.

При оценке технологических свойств порошковых материалов показатель удельной поверхности их частиц имеет в ряде случаев важное значение. По ее величине можно судить о некоторых физико-химических свойствах порошковых материалов, в том числе и о степени дисперсности. В связи с тем, что в процессе дегидрирования средний размер частиц порошковых образцов уменьшился, а площадь частицы увеличилась за счет сателлитов, удельная поверхность дегидрированных порошков (0,7–0,9 м²/г) больше по сравнению с гидридом (0,6–0,7 м²/г).

Под текучестью (сыпучестью) понимают способность порошков под действием собственной силы тяжести высыпаться (течь) из отверстия какой-либо емкости. На величину текучести влияют плотность порошков, размер и форма их частиц, состояние их поверхности, влажность, характер контакта между частицами. Текучесть порошка имеет большое значение, особенно при автоматическом прессовании, когда производительность пресса зависит от скорости заполнения полости пресс-форм. Плохая текучесть способствует также получению неоднородных по плотности изделий. Текучесть полученных порошков из-за осколочной формы частиц и дефектов структуры находится на низком уровне, составляя для крупной фракции 16,6 с; тонкая фракция не течет.

Заключение

В представленной работе показано влияние фракционного состава исходных порошков гидрида титана на процесс их термического разложения. Исследованы физические, химические и технологические свойства дегидрированных порошков титана.

Установлено, что выбранный режим дегидрирования порошка гидрида титана лучше подходит для тонкой фракции со средним размером частиц 35 мкм. В этом случае происходит наиболее полное дегидрирование без спекания частиц. Отмечается, что для более крупных частиц (>60 мкм) необходима бо́льшая температура дегидрирования. Также в процессе термического разложения гидрида титана происходит значительное уменьшение среднего линейного размера частиц порошка – на 5–20 % в зависимости от образца.

Режим дегидрирования не повлиял на форму частиц: они сохранили исходную полигональную осколочную форму. При изучении микроструктуры частиц дегидрированного порошка титана на крупных частицах были обнаружены «сателлиты». Эти дефекты порождают различные виды микронеоднородности структуры, которые могут негативно влиять на технологические свойства порошков и свойства конечных порошковых изделий. Следует учитывать данный фактор при производстве и тщательно проводить сепарацию порошков.

По результатам химического анализа прослеживается зависимость, согласно которой крупные порошковые образцы содержат большее количество газовых примесей (водород, азот, кислород – $\Sigma 0,77$ мас. %) по сравнению с тонкой фракцией ($\Sigma 0,26$ мас. %). Предположительно, это связано с тем, что тонкая фракция при выбранном режиме подвергается более полному дегидрированию и дегазации порошка.

Технологические свойства дегидрированных порошков в целом отвечают требованиям по применению их в порошковой металлургии. Наличие сателлитов и осколочная форма частиц сильно снижают текучесть порошков, что может вызвать трудности при использовании их в автоматизированных процессах.

Комплексное исследование порошков титана, полученных методом CBC-гидрирования и термического дегидрирования, показало их перспективность для применения в порошковой металлургии.

Список литературы / References

- 1. Мальшин В.М., Завадовская В.Н., Пампушко Н.А. Металлургия титана. М.: Металлургия, 1991. 208 с.
- Bolzoni L., Ruiz-Navas E.M., Gordo E. Powder metallurgy CP–Ti performances: Hydride–dehydride vs. sponge. *Materials & Design*. 2014;60:226–232. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.04.005
- Грамата В.А., Петрунько А.Н., Галицкий Н.В., Олесов Ю.Г., Сандлер Р.А. Титан. М.: Металлургия, 1983. 539 с.
- Panda A., Dobránsky J., Jančík M. Pandová I., Kačalová M. Advantages and effectiveness of the powder metallurgy in manufacturing technologies. *Metalurgiya*. 2018;57(4):353–356.
- Fang Z.Z., Paramore J.D., Sun, P., Ravi Chandran K.S., Zhang Y., Xia Y., Cao F., Koopman M., Free M. Powder metallurgy of titanium – past, present, and future. *International Materials Reviews*. 2017;63(7):1–53. https://doi.org/10.1080/09506608.2017.1366003

- Анциферов В.Н., Сметкин А.А., Ярмонов А.Н., Пещеренко С.Н. Способ получения титанового порошка: Патент 2178341 (РФ). 2002.
- Рымкевич Д.А., Танкеев А.Б., Бездоля И.Н., Тетерин В.В., Пермяков А.А. Способ получения губчатого титана: Патент 2466198 (РФ). 2015.
- Withers J.C. 3 Production of titanium powder by an electrolytic method and compaction of the powder. In book: *Titanium powder metallurgy*. 2015. P. 33–49. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800054-0.00003-4
- 9. Yanko T., Brener V., Ovchinnikov O. Production of spherical titanium alloy powders used in additive manufacturing from titanium scrap. In: *MATEC Web of Conferences* (The 14th World Conference on Titanium (Ti 2019), Nantes, France, 10–14 June 2019). 2020;321(07008). https://doi.org/10.1051/matecconf/202032107008
- **10.** Goso X.C., Kale A. Production of titanium metal powder by the HDH process. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. 2011;111(3):203–210.
- 11. Heidloff A., Rieken J., Anderson I., Byrd D., Sears J., Glynn M., Ward R. Advanced gas atomization processing for Ti and Ti alloy powder manufacturing. *The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society (JOM)*. 2010;62:35–41.

https://doi.org/10.1007/s11837-010-0075-x

 Алишин М.И., Князев А.Е. Производство металлопорошковых композиций высокой чистоты титановых сплавов методом индукционной газовой атомизации для аддитивных технологий. *Труды ВИАМ*. 2017;(11):35–43.

https://dx.doi.org/ 10.18577/2307-6046-2017-0-11-5-5

Alishin M.I., Knjazev A.E. Production of metal powder compositions of high purity titanium alloys by induction gas atomization for additive technologies. *Trudy VIAM*. 2017;(11):35–43. (In Russ.).

https://dx.doi.org/ 10.18577/2307-6046-2017-0-11-5-5

- Новиков А.Н. Способ получения ультрадисперсных порошков металла или металлических сплавов: Патент 2588931 (РФ). 2016.
- Sun P., Fang Z.Z., Xia Y., Zhang Y., Zhou C. A novel method for production of spherical Ti–6Al–4V powder for additive manufacturing. *Powder Technology*. 2016;301: 331–335. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.06.022
- 15. Kasimtsev A.V., Zhigunov V.V., Tabachkova N.Y. The composition, structure, and properties of calcium-hydride powder of titanium carbide. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2009;50(3):276–280. https://doi.org/10.3103/S1067821209030171
- Xia Y., Fang Z.Z., Zhang T., Zhang Y., Sun P., Huang Z. Deoxygenation of titanium hydride with calcium hydride. In: *Proceedings of the 13th World Conference on Titanium Ti-2015* (Manchester Grand Hyatt, San Diego, California, USA, 16–20 August 2015). John Wiley & Sons, Inc., 2016. P. 135–137. https://doi.org/10.1002/9781119296126.ch20
- Neikov O.D., Gopienko V.G. Production of titanium and titanium alloy powders. In: *Handbook of non-ferrous metal powders*. Elsevier Ltd., 2009. P. 549–570. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100543-9.00018-X
- **18.** Ivasishin O., Moxson V. 8 Low-cost titanium hydride powder metallurgy. In: *Titanium powder metallurgy*. Else-

vier Inc., 2015. P. 117–148. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800054-0.00008-3

- Abakumov G., Duz V., Ivasishin O., Moxson V., Savvakin D. High performance titanium powder metallurgy components produced from hydrogenated titanium powder by low cost blended elemental approach. In: *Proceedings of the 12th World Conference on Titanium Ti-2011* (Beijing, China, 19–24 June 2011). Beijing: Science Press, 2012. Vol. 2. P. 1639–1643.
- 20. Бешкарев В.Т., Гасанов А.А., Южакова Е.А., Иванов В.В., Карцев В.Е., Котляров В.И., Козлов Р.Ю. Способ получения мелкодисперсных сферических титансодержащих порошков: Патент 2631692 (РФ). 2016.
- 21. Oh J.M., Roh K.M., Lee B.K., Suh C.Y., Kim W., Kwon H., Lim J.W. Preparation of low oxygen content alloy powder from Ti binary alloy scrap by hydrogenation-dehydrogenation and deoxidation process. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014;593:61–66. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.033
- **22.** Долуханян С.К. СВС-метод получения аккумуляторов водорода. *Альтернативная энергетика и экология*. 2005;(11):13–16.

Doluhanjan S.K. SHS is a method for producing hydrogen storages. *Al'ternativnaya energetika i ekologiya*. 2005;(11):13–16. (In Russ.).

23. Павленко Д.В. Влияние параметров порошков титана на прочность спеченных полуфабрикатов. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. 2014;(2):87–92.

Pavlenko D.V. Influence of titanium powder parameters on the strength of sintered semi-finished products. *Novi materiali i tekhnologii v metalurgii ta mashinobuduvanni*. 2014;(2):87–92. (In Russ.).

24. Князев А.Е., Неруш С.В., Алишин М.И., Куко И.С. Исследования технологических свойств металлопорошковых композиций титановых сплавов ВТ6 и ВТ20, полученных методом индукционной плавки и газовой атомизации. *Труды ВИАМ*. 2017;59(11):44–53. https://doi.org/10.18577/2307-6046-2017-0-11-6-6

Knyazev A.E., Nerush S.V., Alishin M.I., Kuko I.S. Investigations of technological properties of metal powder compositions of titanium alloys VT6 and VT20 obtained by induction melting and gas atomization. *Trudy VIAM*. 2017;59(11):44–53. (In Russ.).

https://doi.org/10.18577/2307-6046-2017-0-11-6-6

- 25. Chen B., Shen J., Ye X., Umeda J., Kondoh K. Advanced mechanical properties of powder metallurgy commercially pure titanium with a high oxygen concentration. *Journal of Materials Research*. 2017;32(19):3769–3776. https://doi.org/10.1557/jmr.2017.338
- **26.** Черезов Н.П., Алымов М.И. Структура и свойства порошка гидрида титана, полученного из титановой губки методом СВС-гидрирования. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2022;16(4):15–24.

https://dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-15-24

Cherezov N.P., Alymov M.I. Structure and properties of titanium hydride powder obtained from titanium sponge by SHS hydrogenation. *Powder Matallurgy and Functional Coatings*. 2022;16(4):15–24. (In Russ.). https://dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-15-24

27. Устинов В.С., Олесов Ю.Г., Антипин Л.Н., Дрозденко В.А. Порошковая металлургия титана. М.: Металлургия, 1973. 248 с. Ustinov V.S., Olesov Yu.G., Antipin L.N., Drozdenko V.A. Titanium powder metallurgy. Moscow: Metallurgiya, 1973. 248 p. (In Russ.).

- 28. Царев М.В., Забавин Е.В., Мокрушин В.В., Бережко П.Г. Изменение размера частиц порошковых металлов в процессе их гидрирования и дегидрирования. В сб.: Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'11 JUNIOR: Сборник докладов Седьмой Международной школы молодых ученых и специалистов им. А.А. Курдюмова (Звенигород, 24–28 октября 2011 г.). Саров: ФГУП «РФЯЦ–ВНИИЭФ», 2012. С. 379–384.
- **29.** Рудских В.В., Волкова Т.С., Левченкова О.Н., Жарков А.Ю., Светлаков С.В. Гидрирование дроби титана при пониженном давлении водорода. В сб.: *Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными*

материалами. *IHISM'14*: Сборник докладов Пятой Международной конференции и Девятой Международной школы молодых ученых и специалистов им. А.А. Курдюмова (Саров, 7–11 июля 2014 г.). Саров: ФГУП «РФЯЦ–ВНИИЭФ», 2014. С. 265–276.

30. Шаповалова О.М., Бабенко Е.П. Влияние температуры нагрева на процесс насыщения газами титановых порошков. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. 2008;(2):93–98.

Shapovalova O.M., Babenko E.P. The influence of the heating temperature on the process of gas saturation of titanium powders. *Novi materiali i tekhnologii v metalurgii ta mashinobuduvanni*. 2008;(2):93–98. (In Russ.).

- 31. Liu H., Lixian L., Liu Y. Vacuum activation assisted hydrogenation-dehydrogenation for preparing high-quality zirconium powder. *Materials and Manufacturing Proces*ses. 2019;34(6):630–636. https://dx.doi.org/ 10.1080/10426914.2019.1566610
- Park Choi, Kang Jang-Won. Oxygen reduction behavior of HDH TiH₂ powder during dehydrogenation reaction. *Metals.* 2019;9(11):1154. https://doi.org/10.3390/met9111154

Сведения об авторах 🔍 🔨	Information about the Authors
Никита Петрович Черезов – мл. науч. сотрудник лаборатории высокоэнергетических методов синтеза сверхвысокотем- пературных керамических материалов Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержа- нова РАН (ИСМАН) ОССІD: 0000-0003-4942-5520 E-mail: cherezovnikita@gmail.com	 Nikita P. Cherezov – Junior Researcher of the Laboratory of high- energy methods of synthesis of ultrahigh-temperature ceramic materials, Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Ma- terials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN) ORCID: 0000-0003-4942-5520 ■ E-mail: cherezovnikita@gmail.com
<i>Михаил Иванович Алымов</i> – д.т.н., члкорр. РАН, директор ИСМАН <i>ORCID</i> : 0000-0001-6147-5753 <i>E-mail</i> : alymov.mi@gmail.com	Mikhail I. Alymov – Dr. Sci. (Eng.), Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Director of ISMAN ORCID: 0000-0001-6147-5753 E-mail: alymoymi@gmail.com
Вклад авторов 🔍	Contribution of the Authors
<i>Н. П. Черезов</i> – формирование основной концепции, постанов- ка цели и задачи исследования, подготовка экспериментов и их проведение, анализ результатов исследований, написание текста статьи, формулировка выводов. <i>М. И. Алымов</i> – научное руководство, корректировка текста и выводов статьи.	 <i>N. P. Cherezov</i> – formulated the main concept, the goal, and objectives of the study, prepared and conducted the experiments, analyzed the research results, wrote the manuscript, formulated the conclusions. <i>M. I. Alymov</i> – provided scientific guidance, revised the manuscript, and contributed to the conclusions.

Статья поступила 05.12.2022 г.	Received 05.12.2022
Доработана 16.01.2023 г.	Revised 16.01.2023
Принята к публикации 23.01.2023 г.	Accepted 23.01.2023





Процессы получения и свойства порошков Production Processes and Properties of Powders



УДК 621.762

https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-4-16-24

Научная статья Research article



Особенности процесса затвердевания гранул при газоструйном распылении расплава бериллия

Б. В. Сырнев , Г. С. Пестова, О. В. Семилуцкая, Ф. С. Туганбаев

Восточно-Казахстанский технический университет им. Д. Серикбаева Казахстан, 070004, г. Усть-Каменогорск, ул. Д. Серикбаева, 19

💌 izusan@mail.ru

- Аннотация. Представлены результаты экспериментально-аналитических исследований процесса газоструйного диспергирования расплава и получения бериллиевых гранул. Показано влияние природы (азот, гелий), скорости подачи охлаждающего газа (300-650 м/с), температуры расплава и размера образующихся капель (<500 мкм) на скорость охлаждения и свойства гранул. Установлено, что в зависимости от регламента распыления затвердевание бериллиевых гранул может происходить по двум механизмам: кристаллизация, аморфизация (стеклование). При распылении азотом расплава бериллия гранулы диаметром менее 100 мкм затвердевают по механизму стеклования (аморфизируются), а диаметром более 300 мкм - по механизму кристаллизации. При этом определенная фракция гранул (размером от 100 до 300 мкм) затвердевает по смешанному механизму – поверхность аморфизируется, а центральная часть кристаллизуется, в результате чего происходит отслаивание «скорлупы» по поверхности перехода от механизма стеклования к механизму кристаллизации. Толщина «скорлупы» зависит от диаметра гранулы и составляет 10-15 мкм (на гранулах 300 мкм) и 20-25 мкм (на гранулах 100 мкм). Полученные результаты исследований хорошо согласуются с гипотезой о стеклокристаллическом механизме затвердевания гранул бериллия, обуславливающем расслоение их по межфазной границе. Такое затвердевание, по смешанному механизму, приводит к образованию легко отслаиваемой «корочки» на грануле, которая наиболее загрязнена примесями. Понимание изученного эффекта создает перспективы для его практического применения при получении специальных материалов из бериллия. Возможность отделения «корочки» от «ядрышка» создает условия для получения особых сортов спеченного бериллия для использования в атомных реакторах и производстве фольги, где необходима микроструктура бериллия с «чистыми» границами.
- **Ключевые слова:** бериллий, гранулы, газоструйное распыление, скорость охлаждения, кристаллизация, аморфизация, температура, теплообмен, теплопроводность
- **Для цитирования:** Сырнев Б.В., Пестова Г.С., Семилуцкая О.В., Туганбаев Ф.С. Особенности процесса затвердевания гранул при газоструйном распылении расплава бериллия. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2023;17(4):16–24. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-4-16-24

Characteristics of granule solidification in gas atomization of molten beryllium

B. V. Syrnev[®], G. S. Pestova, O. V. Semilutskaya, F. S. Tuganbaev

Serikbaev East Kazakhstan Technical University (EKTU) 19 D. Serikbaev Str., Ust-Kamenogorsk 070004, Kazakhstan

💌 izusan@mail.ru

Abstract. Experimental and analytical studies on gas atomization of the molten beryllium and the production of beryllium granules are presented. The impact of various factors, including the choice of gas (nitrogen or helium), the cooling gas flow rate (ranging from 300 to 650 m/s), melt temperature, and droplet size (<500 μm), on the cooling rate and granule properties, is demonstrated. It has been determined that the solidification of beryllium granules can occur through two distinct mechanisms depending on the atomization process. These mechanisms include crystallization and amorphization (glass transition). When beryllium melt is atomized with



nitrogen, granules with diameters less than 100 μ m solidify via the amorphization mechanism (glass transition), while those with diameters exceeding 300 μ m solidify through crystallization. In such cases, a portion of granules with sizes ranging from 100 to 300 μ m undergoes a mixed mechanism solidification. In this process, the surface becomes amorphous, while the central part crystallization mechanism. The formation of a "shell" on the surface, marking the transition from the glass transition mechanism to the crystallization mechanism. The thickness of this "shell" depends on the granule diameter, measuring 10–15 μ m for 300 μ m granules and 20–25 μ m for 100 μ m granules. The findings from this research align well with the hypothesis of a glass-crystalline mechanism of beryllium granule solidification, which leads to their separation at the interfacial boundary. Such solidification through a mixed mechanism results in the creation of a removable "crust" on the granule, which is typically more contaminated with impurities. Understanding this effect opens up possibilities for practical applications in the production of specialized materials from beryllium. The ability to separate the "crust" from the "core" provides the conditions for obtaining specialized sintered beryllium grades suitable for use in nuclear reactors and foil production, where a beryllium microstructure with "clean" boundaries is essential.

Keywords: beryllium, granules, gas atomization, cooling rate, crystallization, amorphization, temperature, heat transfer, thermal conductivity

For citation: Syrnev B.V., Pestova G.S., Semilutskaya O.V., Tuganbaev F.S. Characteristics of granule solidification in gas atomization of molten beryllium. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(4):16–24. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-4-16-24

Введение

Бериллиевая промышленность использует различные методы получения порошков бериллия. Наиболее широко применяются механические способы измельчения слитков технического бериллия, чешуек электрорафинированного и крупки дистиллированного бериллия до дисперсности менее 56 мкм. Механическое измельчение сопровождается разогревом и поверхностным окислением порошков. Оксид бериллия, находясь на поверхности частиц порошка, наследуется границами зерен компактного спеченного бериллия, выполняя роль дисперсно-упрочняющей фазы [1–6]. Указанная фаза существенно влияет на процессы структурообразования и формирование прочностных и пластических свойств спеченного бериллия.

В работах [7-9] обоснованы новые представления о механизме деградации оксидной пленки, покрывающей частицу бериллия, в процессе горячей консолидации порошков. Было показано, что первоначально аморфная пленка оксида бериллия при температуре более 700 °С кристаллизуется, причем, в зависимости от присутствия легкоплавких примесей, механизм кристаллизации может быть гомогенным или гетерогенным. Это, в свою очередь, определяет наноструктуру образующихся дискретных оксидных частиц и, соответственно, упрочняющий эффект спеченного бериллия. Полученные количественные закономерности дополняют научные основы управления механическими свойствами спеченного бериллия, что особенно важно для управления качеством «приборных» сортов бериллия [10-16].

Однако есть другие важные области применения бериллия, где присутствие оксида бериллия и других примесей на границах зерен (соответственно на поверхности частиц исходных порошков) бериллия нежелательно. Это реакторные (отражатели нейтронов в атомных реакторах) и фольговые сорта бериллия. В первом случае примеси на границах ухудшают релаксацию возникающих при работе реактора термических напряжений, что может привести к растрескиванию деталей, а во втором – присутствие оксида на границах зерен снижает показатели герметичности (вакуумплотности) тонких фольг, что недопустимо при использовании в рентгеновской технике.

Известны работы по применению дистиллированного крупнозернистого бериллия в качестве реакторного сорта [3; 6; 17] и мелкозернистого бериллия, полученного по гидридной технологии, в качестве фольгового сорта [18]. Однако использование указанных технологий имеет ограниченный характер.

В 70-х годах прошлого столетия активно стала развиваться гранульная металлургия бериллия. Были разработаны и созданы уникальные установки диспергирования расплавов применительно к бериллию: установки ротационного диспергирования (ВИАМ, Россия), центробежного распыления (Лейболд-Хереус, Германия) и газоструйного распыления «Сфера» (ХФТИ, Украина). Однако экспериментальные работы показали, что загрязнение поверхности гранул примесями в результате взаимодействия с газовой атмосферой хоть и уменьшилось, но сохранилось.

В процессе практического использования метода газоструйного распыления расплава бериллия было установлено, что после затвердевания капель расплава гранулы определенных размеров имеют «скорлупу», состоящую из бериллия, обогащенного кислородом, азотом, железом (рис. 1).

Представлялось важным выяснение причин и механизма образования «скорлупы» с целью применения этого эффекта для управления качеством гранул и компактного спеченного бериллия. Заслуживала внимание проверка гипотезы о том, что формирование и отслаивание «скорлупы» объясняются скачкообразным изменением объемной усадки при затвердевании гранулы в результате перехода от механизма стеклования к механизму кристал-





Рис. 1. Микрофотографии гранул, снятые на растровом электронном микроскопе (×200) Стрелками показана «скорлупа»

Fig. 1. Microimages of granules captured by a scanning electron microscope (×200) The "shell" is highlighted by arrows

лизации, что связано с уменьшением скорости охлаждения при передвижении фронта затвердевания от поверхности гранулы к центру. При кристаллизации расплава происходит увеличение плотности гранулы с 1,69 до 1,85 г/см³, что обуславливает сокращение объема гранулы на 8,6 % [2]. При затвердевании по механизму стеклования (аморфизации) сокращение объема гранулы значительно меньше (рис. 2).

Сведения о возможности получения бериллиевых металлических стекол в литературе ограниченны, при этом отмечается, что стеклование гранул из чистых металлов облегчается при насыщении металла газами [19; 20]. Насыщению может способствовать распыление газами (в частности, применяемым при





Fig. 2. Hypothetical curve of volumetric shrinkage during melt solidification by crystallization (*1*) and glass transition (amorphization) (*2*)

распылении бериллия азотом), имеющими дозвуковую (300 м/с) и сверхзвуковую (650 м/с) скорости. Представляли интерес экспериментально-аналитические исследования динамики изменения скорости охлаждения бериллиевых гранул по мере перемещения фронта затвердевания от поверхности к центру для определения условий реализации смешанного «стеклокристаллического» механизма затвердевания гранул.

Цель работы состояла в проведении исследований применительно к методу газоструйного распыления расплава бериллия для поиска технологических регламентов получения гранул, структура которых позволяла бы при дальнейшей обработке эффективно очищать их поверхность от примесей.

Методика работы и результаты исследований

Численные исследования процесса затвердевания капель расплава бериллия проводились двумя методами: графоаналитическим с использованием универсальных безразмерных графиков [21] и аналитическим с решением дифференциальных уравнений теплопроводности [22]. В первом случае рассматривалась задача нестационарной теплопроводности при послойном затвердевании охлаждаемого шара в результате равномерного конвективного отвода тепла от поверхности (рис. 3).

В расчетах не учитывались изменения объема капли при охлаждении и влияние на процесс охлаждения уже отвердевшего слоя капли. Температура газовой среды принималась 40 °C. В начальный момент времени ($\tau = 0$) все точки капли с радиусом $R_{\rm m}$ имеют одинаковую температуру расплава $T_{\rm p} = 1350$ °C.





Рис. 3. Схема затвердевания гранулы *T*_{пл}, *T*_p – температуры плавления и расплава бериллия соответственно; *R*_m – радиус гранулы

Fig. 3. Schematic representation of granule solidification $T_{m,p}$, T_m – melting point and beryllium melt temperature, respectively; R_g – granule radius

При заданных условиях температура для любой точки капли будет функцией только времени и радиуса. Численные исследования выполнены для капель бериллия диаметром от 50 до 400 мкм при охлаждении азотом, гелием и воздухом с дозвуковой (300 м/с) и сверхзвуковой (650 м/с) скоростями.

Режим теплообмена капли (гранулы) с потоком охладителя определяется критерием Рейнольдса (Re) (рис. 4): $Re = \frac{V_r d}{v_r},$



 Рис. 4. Критерий Рейнольдса для газового потока в зависимости от диаметра гранул, вида газа и скорости дутья
 1, 1' – аргон; 2, 2' – воздух; 3, 3' – азот; 4, 4' – гелий V_x = 650 м/с (1–4) и 300 м/с (1'–4')

Fig. 4. Reynolds criterion for gas flow as a function of granule diameter, gas type, and gas flow rate 1, 1' - argon; 2, 2' - air; 3, 3' - nitrogen; 4, 4' - helium $V_g = 650 \text{ m/s} (1-4) \text{ and } 300 \text{ m/s} (1'-4')$ где V_r – скорость газового потока, d – диаметр капли, v_r – кинематическая вязкость потока.

При теплообмене сферического тела с газовым потоком критерий Нуссельта (Nu) для ламинарного и турбулентного режимов составляет

Nu = 2 + 0,69 Re^{0,5} Pr^{0,33} =
$$\frac{\alpha d}{\lambda_r}$$

где Pr — критерий Прандтля, равный 0,67 для одноатомных газов и 0,72 для двухатомных; α — коэффициент теплоотдачи, BT/(м²·K); λ_r — коэффициент теплопроводности газа-энергоносителя, BT/(м·K).

Критерий Био (Bi) выражает меру соотношения интенсивности теплоотдачи и интенсивности теплопроводности в грануле (рис. 5):

$$\operatorname{Bi} = \frac{\alpha d}{\lambda_T},$$

где λ_T – коэффициент теплопроводности расплава, Вт/(м·К).

Удельное количество теплоты, которое отдается гранулой за время до момента отвердевания, определяется как

$$q_{\rm kp} = c_{\rm p}(T_{\rm p} - T_{\rm m}),$$

где c_p и T_p – соответственно удельная теплоемкость и температура расплава; T_{nn} – температура плавления бериллия (1285 °C).

Время и скорость охлаждения для различных условий охлаждения определялись с помощью без-



Рис. 5. Критерий Био для газового потока в зависимости от диаметра гранул, вида газа и скорости дутья *1*, *1'* – гелий; *2*, *2'* – азот; *3*, *3'* – аргон; *4*, *4'* – воздух $V_r = 650$ м/с (*1*–4) и 300 м/с (*1'*–4')

Fig. 5. Biot number for gas flow as a function of granule diameter, gas type, and gas flow rate *1*, *1'* – helium; *2*, *2'* – nitrogen; *3*, *3'* – argon; *4*, *4'* – air $V_{\rm g} = 650$ m/s (*1*–4) and 300 m/s (*I'*–4')



размерных графиков [14], представляющих собой численные решения системы уравнений:

$$\begin{split} Y \frac{\partial \theta^*}{\partial \tau^*} &= \frac{\partial^2 \theta^*}{\partial r^{*2}} + 2 \frac{\partial \theta^*}{r^* \partial r^*} \quad (\text{при } R^* < r^* < 1), \\ &- \frac{\partial \theta^*}{\partial r^*} = \frac{\theta^*}{\beta} \quad (\text{при } r^* = 1), \\ &\frac{dR^*}{d\tau^*} = \frac{\partial \theta^*}{\partial r^*} \quad (\text{при } r^* = R^*), \end{split}$$

где $Y = \frac{c_T(T_{nn} - \theta)}{q_{\kappa p}}$ – относительное теплосодержание твердой фазы; c_T – удельная теплоемкость гранулы; θ – температура гранулы; $\theta^* = \frac{\theta - 1}{T_{nn} - t}$ – безразмерная температура; t – температура газа; $\tau^* = \frac{\tau \lambda_T(T_{nn} - t)}{R_m^2 \rho_T q_{\kappa p}}$ – безразмерное время; $r^* = \frac{r}{R_m}$, $R^* = \frac{R}{R_m}$ – относительные радиусы: текущий и фронта

затвердевания; $\beta = 1/Bi -$ коэффициент (рис. 6); *r* – «текущий» радиус, изменяющийся от 0 до $R_{\rm m}$.

Время охлаждения рассчитывалось по формуле

$$\tau = \frac{\tau^* \rho_T q_{\kappa p} R_{\rm m}^2}{\lambda_T \left(T_{\rm p} - T_{\rm r}\right)},$$

где τ^* – относительное время, определяемое по графикам [14]; ρ_T – плотность расплава; $R_{\rm ur}$ – радиус гра-



- **Рис. 6.** Коэффициент β = 1/Ві для газового потока в зависимости от диаметра гранул, вида газа и скорости дутья
 - 1, 1' воздух; 2, 2' аргон; 3, 3' азот; 4, 4' гелий $V_r = 650 \text{ м/с} (1-4) \text{ и 300 м/с} (1'-4')$
 - *Fig.* 6. $\beta = 1/Bi$ as a function of granule diameter, gas type, and gas flow rate
 - 1, 1' air; 2, 2' argon; 3, 3' nitrogen; 4, 4' helium $V_{g} = 650 \text{ m/s} (1-4) \text{ and } 300 \text{ m/s} (1'-4')$

нулы; $T_{\rm r}$ – температура диспергирующего газа.

Скорость охлаждения рассчитывалась следующим образом:

$$V_{\rm oxn} = \frac{T_{\rm p} - T_{\rm nn}}{\tau}$$

Результаты численных исследований графоаналитическим методом представлены на рис. 7.

Для оценки корректности полученных данных по первому методу были проведены численные исследования вторым методом – решением дифференциального уравнения:

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \alpha \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} + \frac{2 \partial \theta}{r \partial r} \right).$$

Граничные условия:

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial r}\right)_{r=R_{\rm III}} = -\left(\frac{\alpha}{\lambda}\theta\right)_{r=R_{\rm III}}$$
 – на поверхности капли;



Рис. 7. Скорость охлаждения гранул в азоте (*a*) и гелии (*б*), рассчитанная графоаналитическим методом, в зависимости от размера гранул и скорости газового потока *d*, мкм = 50 (*1*, *1'*), 100 (*2*, *2'*), 200 (*3*, *3'*), 300 (*4*, *4'*), 400 (*5*, *5'*) V_{r} , м/с = 650 (*1*–5), 300 (*1'*–5')

- Fig. 7. Cooling rate of granules in nitrogen (a) and helium (δ), determined through graphical analysis, as a function of granule size and gas flow rate
 - $\begin{array}{l} d,\,\mu\mathrm{m}=50\;(I,\,I'),\,100\;(2,\,2'),\,200\;(3,\,3'),\,300\;(4,\,4'),\,400\;(5,\,5')\\ V_{\mathrm{g}},\,\mathrm{m/s}=650\;(I{-}5),\,300\;(I'{-}5') \end{array}$



$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial r}\right)_{r=0} = 0 - \mathbf{B}$$
 центре капли.

Начальные условия (при
 $\tau=0):$ $\theta=T_{\rm p}-T_{\rm mi}$ для $0 < r < R_{\rm m}.$

Решение дифференциального уравнения получено в работе [5] в виде

$$\theta = \frac{T_{\rm p} - T_{\rm m\pi}}{T_{\rm p} - T_{\rm r}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} B_n \exp\left(-\mu_n^2 F_0\right),$$

где $n = 1, 2, 3...; F_0$ – число Фурье; B_n – коэффициенты, определяемые из соотношения

$$B_n = \frac{6\mathrm{Bi}^2}{\mu_n^2(\mu_n^2 + \mathrm{Bi}^2 - \mathrm{Bi})};$$

μ_n – корни характеристического уравнения





Fig. 8. Cooling rate of granules in nitrogen (a) and helium (δ), analytically calculated as a function of granule size and gas flow rate d, μ m = 50 (1, 1'), 100 (2, 2'), 200 (3, 3'), 300 (4, 4'), 400 (5, 5') V_v , m/s = 650 (1–5), 300 (1'–5') Время отвердевания капли расплава равно $F_0 c_p \rho_T r^2$

$$t = \frac{10^{\circ} p P T}{\lambda_T}$$
, где $r = (1 - R^*)R$.

Результаты расчета скоростей затвердевания капель бериллия по аналитическому методу представлены на рис. 8.

Обсуждение результатов исследований

Анализ зависимостей, полученных двумя методами, показывает, что с увеличением диаметра гранулы с 50 до 400 мкм скорость затвердевания вблизи поверхности капель снижается с величин порядка 10^7 до 10^5 °C/с, а с повышением теплопроводности газа – возрастает в 2–3 раза (см. рис. 7, 8). Данные по скоростям охлаждения капель азотом и гелием, установленные двумя различными способами, при некоторых количественных различиях имеют достаточно хорошую сходимость.

Эксперименты по распылению бериллиевых гранул азотом показали, что гранулы размером 300 мкм имеют отслаивающуюся оболочку-«скорлупу» толщиной около 10 мкм ($R^* = 0.92$). Если исходить из вышесформулированной гипотезы, то наложение указанных экспериментальных данных на график (см. рис. 7, а) позволяет определить скорость охлаждения, выше которой наблюдается затвердевание бериллия по механизму стеклования. Эта скорость составляет величину порядка 10⁶ °С/с для азота, истекающего из форсунки со скоростями 300-650 м/с. Полученные значения скорости близки к значениям скорости стеклования некоторых металлов [12; 13]. Обработкой графических данных (см. рис. 7, а) можно построить кривую зависимости толщины «скорлупы», покрывающей гранулы, от размера гранул и скорости подачи диспергирующего газа-энергоносителя (рис. 9).

Таким образом, полученные результаты экспериментально-аналитических исследований хорошо согласуются с гипотезой о «стеклокристаллическом» механизме затвердевания гранул бериллия, обуславливающем расслоение их по межфазной границе. При распылении расплава бериллия азотом гранулы размером менее 100 мкм затвердевают по механизму стеклования (аморфизируются), а диаметром более 300 мкм – по механизму кристаллизации. Гранулы величиной от 100 до 300 мкм имеют смешанный механизм затвердевания, в результате чего происходит отслаивание «скорлупы» по поверхности перехода от механизма стеклования к механизму кристаллизации. Толщина «скорлупы» зависит от диаметра гранулы и составляет 10-15 мкм (d = 300 мкм) и 20-25 мкм (*d* = 100 мкм). В процессе остывания мелкой фракции





Рис. 9. Зависимость толщины поверхностной оболочки (скорлупы) от размера гранул бериллия и скорости подачи азота – газа-энергоносителя $V_r = 650 \text{ м/c} (1) \text{ и } 300 \text{ м/c} (2)$



<100 мкм и «скорлупы» аморфная структура переходит в кристаллическую. Понимание изученного эффекта может иметь практическое значение.

Известно, что поверхность гранул бериллия (а также «скорлупа») при распылении азотом обогащена азотом и кислородом, что приводит к повышенному содержанию примесей на границах компактного бериллия,

полученного из этих гранул. Присутствие примесей на границах зерен ухудшает ряд важных физико-механических характеристик: высокотемпературную пластичность, способность к релаксации напряжений, вакуумплотность фольги и некоторые другие.

Для получения сорта бериллия с пониженным содержанием примесей по границам зерен и повышенными физико-механическими характеристиками следует на стадии классификации выделять фракцию сферических порошков со «скорлупой» +100–300 мкм с последующим отделением «скорлупы» (шелушением) без их измельчения известными методами, например на ударно-центробежной мельнице по определенным режимам. Полученные гранулы возможно использовать для последующей консолидации в заготовки для изготовления реакторных отражателей-замедлителей и прокатки фольг.

Обобщая полученные результаты с материалами, изложенными в ранних наших работах [7–9], и учитывая требования к различным сортам бериллия (высокий прецизионный предел упругости – для приборного сорта, низкая релаксационная стойкость и вакуумплотность – для реакторного и фольгового сортов), может быть предложена технологическая схема получения спеченных сортов бериллия различного назначения (рис. 10). После диспергирования расплава гранулы классифицируются на три фракции: –100 мкм (аморф-



Рис. 10. Технологическая схема получения различных конструкционных сортов спеченного бериллия *Fig.* 10. Flowchart of production process for different structural grades of sintered beryllium



ные), +300 мкм (кристаллические) и +100–300 мкм (со скорлупой). Далее производится «шелушение» фракции +100–300 мкм, и из очищенных ядрышек методом горячего прессования получают фольговореакторный сорт. Остальные фракции (–100 мкм, +300 мкм и «скорлупа») после шелушения направляются на изготовление приборного сорта, содержащего повышенное количество оксида бериллия, играющего роль армирующей упрочняющей фазы.

Выводы

1. Обоснован механизм образования поверхностной оболочки (скорлупы) гранул при газоструйном распылении расплава бериллия как результат «аморфно-кристаллического» затвердевания капель расплава.

2. Установлена зависимость толщины поверхностной оболочки (скорлупы) от скорости подачи диспергирующего газа и размера гранул.

3. Предложена технологическая схема переработки гранул для получения бериллия различного применения.

Список литературы / References

- 1. Webster D. The effect of low melting phases on the elevated temperature microstructural stability of hot pressed beryllium. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 1975;6(4):803–808.
- **2.** Папиров И.И., Тихинский Г.Ф. Физическое металловедение бериллия. М.: Атомиздат, 1968. 451 с.
- **3.** Davydov D.A., Kholopova O.V., Kolbasov B.N. Inflammation and oxidation characteristics of beryllium: ITER final report. TA. No. ITA-81-06 Be Dust Explosion, July 2005.
- 4. Давыдов Д.А., Холопова О.В., Колбасов Б.Н. Образование и деградация оксидных пленок на бериллии. Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Термоядерный синтез. 2010;(2):39–48.

Davydov D.A., Kholopova O.V., Kolbasov B.N. Formation and degradation of oxide films on beryllium. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki. Ser.: Termoyadernyi sintez.* 2010;(2):39–48. (In Russ.).

- Николаенко А.А., Тузов Ю.В. Влияние зернограничных включений оксида на механические свойства горячепрессованного бериллия. Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез. 2012;(2):52—59. Nikolaenko A.A., Tuzov Yu.V. The effect of grain boundary oxide inclusions on the mechanical properties of hotpressed beryllium. Voprosy atomnoi nauki i tekhniki. Ser. Termoyadernyi sintez. 2012;(2):52—59. (In Russ.).
- 6. Taylor N., Baker D., Cattaglia S. Key issues in the safety and licensing of ITER. In: *IAEA*, 3rd TM "First generation of fusion power plants: Design and technology" (Vienna, Austria, 13–15 July 2009); 9th TM "Fusion power plant safety" (Vienna, Austria, 15–17 July 2009). CD-ROM proc., Thursday-2009-07-16.

 Ревуцкий А.В., Сырнев Б.В., Лопатин В.Ю., Семилуцкая О.В., Сегеда Т.А. Исследование формирования упрочняющей фазы на границах зерен спеченного бериллия. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2020;(3):25–33. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-25-33
 Revutskiy A.V., Syrnev B.V., Lopatin V.Yu., Semiluts-

Revutskiy A.V., Syrnev B.V., Lopatin V.Yu., Semilutskaya O.V., Segeda T.A. Study of reinforcing phase formation at the grain boundaries of sintered beryllium. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2021;62(1):125–131. https://doi.org/10.3103/S1067821221010132

 Revutskiy A.V., Syrnev B.V., Semilutskaya O.V. Study on hardening potential of isostatic pressed beryllium. *Key Engineering Materials*. 2020;842:199–204. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.842.199

 Revutsky A.V., Syrnev B.V., Semilutskaya O.V. Study of beryllium hardening obtained by powder metallurgy. Vestnik Karagandinskogo Universiteta. Ser. Fizika. 2021;2(102):40–49. https://doi.org/10.31489/2021Ph2/40-49

- Webster D., Crooks D.D. Creep mechanisms in beryllium. Metallurgical and Materials Transactions. 1976;(7A): 1307–1315.
- 11. Crawford R.F., Burns A.B. Strength efficiency and design data for beryllium structures ASD. *Technical Report* 61.692 US AIR Force. Ohio. 1962.
- Cai Y., Wu S., Xu R., Yu J. Pressure-induced phase transition and its atomistic mechanism in BeO: A theoretical calculation. *Physical Review. Letters*. 2006;73(18):184104. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.184104
- **13.** Sebahaddin A., Murat D. Pressure-induced phase transition of BeO. *Solid State Communications*. 2009; 149(9-10):345–348.
- Weisz M., Mollen J., Voron J. Possibility of the appearance of a liquid phase at 430 °C in commercial beryllium. *Journal of Nuclear Materials*. 1963;(10):56–59.
- Turner G.I., Lane R.A. The effect of powder particle size on the mechanical properties of hot pressed P1 beryllium. In: *Beryllium*: Proc. Conf. (London, October, 1977). P. 1–15.
- Webster D., Crooks D.D., Vidoz A.E. The effect of oxide dispersion on the recrystallization of beryllium. *Metallurgical and Materials Transactions*. 1974;4(12):2841–2847.
- Тузов Ю.В., Горохов В.А., Пахомов Я.Д., Пронин В.Н. Бериллий – материал ядерной и термоядерной техники. Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез. 2009;(2):124–127.

Tuzov Yu.V., Gorokhov V.A., Pakhomov Ya.D., Pronin V.N. Beryllium – material of nuclear and thermonuclear technology. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki. Ser. Termoyadernyi sintez.* 2009;(2):124–127. (In Russ.).

18. Маркушкин Ю.Е., Горлевский В.В., Забродин А.В., Тузов Ю.В. Бериллий для рентгеновской техники – новые возможности нанокристаллического материала. Вопросы атомной науки и техники. Сер. Материаловедение и новые материалы. 2012;(1):130–136.

Markushkin Yu.E., Gorlevskiy V.V., Zabrodin A.V., Tuzov Yu.V. Beryllium for X-ray technology – new possibilities of nanocrystalline material. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki. Ser. Materialovedenie i novye materialy.* 2012;(1):130–136. (In Russ.).



- **19.** Силаев А.Ф., Фишман В.Д. Диспергирование жидких металлов и сплавов. М.: Химия, 1983. 144 с.
- **20.** Металлические стекла. Под ред. Дж.Дж. Гидмана и Х.Дж. Лими. М.: Металлургия, 1984. 264 с.
- **21.** Казакова Е.А. Гранулирование и охлаждение азотсодержащих удобрений. М.: Химия, 1980. 289 с.
- **22.** Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1967. 600 с.

Information about the Authors Сведения об авторах Борис Владимирович Сырнев - д.т.н., вед. науч. сотрудник Boris V. Syrnev - Dr. Sci. (Eng.), Leading Researcher of the Scientific научного центра «Веритас» Восточно-Казахстанского техни-Center "Veritas" of the East Kazakhstan Technical University (EKTU) ческого университета (ВКТУ) D ORCID: 0000-0002-3085-3341 D ORCID: 0000-0002-3085-3341 🚾 E-mail: izusan@mail.ru 🗖 E-mail: izusan@mail.ru Галина Сергеевна Пестова – к.т.н., вед. инженер-конструктор Galina S. Pestova - Cand. Sci. (Eng.), Leading Design Engineer of the научного центра «Веритас», ВКТУ Scientific Center "Veritas", EKTU (D) ORCID: 0000-0001-6482-5106 (D) ORCID: 0000-0001-6482-5106 🖂 E-mail: g_pestova@inbox.ru E-mail: g_pestova@inbox.ru Оксана Валерьевна Семилуцкая - ст. преподаватель школы Oksana V. Semilutskaya - Senior Lecturer of the School "Metal-«Металлургия и обогащение полезных ископаемых», ВКТУ lurgy and mineral processing", EKTU D ORCID: 0000-0001-9494-9572 **ORCID**: 0000-0001-9494-9572 E-mail: 2009genius@mail.ru E-mail: 2009genius@mail.ru Farit S. Tuganbaev - Leading Process Engineer of the Scientific Фарит Сапаргалиевич Туганбаев - вед. инженер-технолог научного центра «Веритас», ВКТУ Center "Veritas", EKTU (D) ORCID: 0000-0003-2241-555X D ORCID: 0000-0003-2241-555X E-mail: 24aprel1946@mail.ru *E-mail:* 24aprel1946@mail.ru Вклад авторов **Contribution of the Authors** Б. В. Сырнев - научное руководство, постановка задач, участие B. V. Syrnev - scientific supervision, goal formulation, participaв экспериментах, обработка результатов, обоснование техноtion in experiments, data analysis, development of the technological layout, manuscript writing. логической схемы, оформление статьи. Г. С. Пестова – расчеты, численные исследования, обсуждение G. S. Pestova - calculations, numerical studies, and discussion of результатов. results О. В. Семилуцкая - обработка результатов, обсуждение резуль-O. V. Semilutskaya - data analysis, discussion of results, manuscript татов, написание раздела статьи. writing (section), development of the technological layout. Ф. С. Туганбаев - организация и проведение эксперименталь-F.S. Tuganbaev - organization and execution of experimental work, ных работ, обсуждение результатов, обоснование технологиdiscussion of results. ческой схемы.

Статья поступила 13.10.2022 г.Received 13.10.2022Доработана 12.06.2023 г.Revised 12.06.2023Принята к публикации 15.06.2023 г.Accepted 15.06.2023



Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы Refractory, Ceramic and Composite Materials



УДК 621.762

https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-4-25-33

Научная статья Research article

(i)(s)



А. Н. Васильев , С. Н. Сергеенко

Южно-Российский государственный политехнический университет им. М.И. Платова (НПИ)

Россия, 346428, Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132

💌 sasha_vasilev55@mail.ru

- Аннотация. Изучена двухэтапная обработка в высокоэнергетической мельнице в воздушной среде шихты композиционного порошкового материала РЬ-С на основе порошков свинца (ПС1) и графита (ГИСМ). Установлено влияние содержания графита (С) и времени механоактивации (т) на гранулометрический состав шихты. Показано, что распределение частиц по размерам может быть описано уравнением Розина-Раммлера. Выявлена взаимосвязь между значениями параметров этого уравнения и уровнем качества получаемых горячепрессованных материалов, а также величиной показателя, оцениваемого значениями обобщенной функции желательности. Рассмотрен механизм формирования порошковой шихты Pb-С в процессе механоактивации, связанный с образованием малосвязанных агломератов композиционных частиц, легко разрушающихся при ручной обработке шихты в ступке. Установлено, что экстремум функции распределения частиц по размерам смещается в область меньших значений средних размеров композиционных частиц Pb-C, составляющих агломераты. Выявлено, что размер образованных агломератов зависит от содержания графита в шихте и времени механической обработки. На основе многокритериальной оптимизации определены оптимальные значения технологических факторов ($\tau = 1,8$ кс, $C_{r} = 0,15$ мас. %) приготовления шихты, полученной в режиме двухэтапной механической обработки, обеспечивающие повышенный комплекс физико-механических свойств (прочность на срез о_{сп} = 6,3 МПа, твердость HRR = 109, электропроводность L = 1,812 Ом⁻¹) горячепрессованного композиционного материала Pb-C. В результате рентгеноструктурного анализа выявлено формирование оксидов свинца в процессе механоактивации шихты Pb-C, а также увеличение полуширины дифракционного профиля линий (111) и (222) и последующее ее снижение после операции горячего прессования. Получены сравнительные данные применения стружковых отходов на основе свинца и композиционных материалов на основе порошка свинца, свидетельствующие о более низком оптимальном содержании графита в случае использования порошка свинца ПС1 ($C_r = 0,15$ мас. %), чем стружковых отходов ($C_r = 0,5$ мас. %).
- **Ключевые слова:** механическая активация, порошок свинца, порошок графита, композиционный материал, сетка электрода, многокритериальная оптимизация, механическая обработка
- **Благодарности:** Исследования проведены в рамках проекта «Разработка технологии получения композиционного порошкового материала Pb–C сетки электрода свинцово-кислотного аккумулятора», реализуемого при поддержке Фонда содействия инновациям.
- **Для цитирования:** Васильев А.Н., Сергеенко С.Н. Многокритериальная оптимизация механической обработки шихты композиционного материала Pb–C. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2023;17(4):25–33. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-4-25-33



Multicriteria optimization of mechanical processing for Pb-C composite charge material

A. N. Vasiliev[®], S. N. Sergeenko

Platov South Russian State Polytechnic University (NPI)

132 Prosveshcheniya Str., Novocherkassk, Rostov Region 346428, Russia

💌 sasha_vasilev55@mail.ru

Abstract. This study investigates a two-stage processing approach for a charge of Pb-C composite powder material composed of lead (PS1) and graphite (GISM) powders in a high-energy mill under ambient air conditions. The study aims to determine the influence of graphite content (C) and mechanical activation time (τ) on the particle size distribution of the charge. The results indicate that the particle size distribution can be effectively described using the Rosin-Rammler equation. Furthermore, a correlation between the equation's parameters and the quality of the resulting hot compacted materials, as well as an index derived from the generalized desirability function, has been identified. The study delves into the mechanism behind the formation of the Pb-C powder charge during mechanical activation, which involves the creation of loosely bound agglomerates of composite particles. These agglomerates can be easily disrupted during manual processing of the charge in a mortar. Notably, the research reveals that the extremum of the particle size distribution shifts towards smaller average sizes of the Pb-C composite particles that constitute the agglomerates. The size of these formed agglomerates is shown to depend on both the graphite content in the charge and the duration of mechanical processing. Using multicriteria optimization, the study identifies the optimal values for technological factors ($\tau = 1.8$ ks, $C_r = 0.15$ wt. %) for charge preparation in the two-stage mechanical processing mode. These optimal values result in an enhanced set of physical and mechanical properties for the Pb–C hot-compacted composite material, including shear strength ($\sigma_{shear} = 6.3$ MPa), hardness (*HRR* = 109), and electrical conductivity ($L = 1.812 \ \Omega^{-1}$) of Pb–C. X-ray diffraction analysis conducted during the study reveals the formation of lead oxides during the mechanical activation of the Pb-C charge. Additionally, it indicates an increase in the half-width of the diffraction profile of lines (111) and (222), which subsequently decreases after the hot-compaction process. Comparative data involving the use of lead-based chip waste and lead powder-based composites are also presented in the study. These data suggest that a lower optimum graphite content is required for lead powder PS1 ($C_g = 0.15$ wt. %) compared to chip waste ($C_g = 0.5$ wt. %).

- Keywords: mechanical activation, lead powder, graphite powder, composite material, electrode mesh, multicriteria optimization, mechanical processing
- **Acknowledgements:** This work received support from the Innovation Promotion Fund under the project titled Development of production technology of Pb-C composite powdered material of electrode mesh of lead acid battery.

For citation: Vasiliev A.N., Sergeenko S.N. Multicriteria optimization of mechanical processing for Pb–C composite charge material. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(4):25–33. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-4-25-33

Введение

При получении порошковых композиционных материалов (КМ) на основе механоактивированных шихт нашли применение технологии спекания и горячего доуплотнения. Механические свойства порошковых материалов зависят от значений технологических параметров механической активации (МА) [1] шихты в высокоэнергетических мельницах. В результате ранее проведенных исследований установлена взаимосвязь гранулометрического и химического составов шихты со структурой и свойствами порошкового материала, а также результатами процессов холодного (ХП) и горячего (ГП) прессования [2].

В ЮРГПУ (НПИ) проведены исследования механической активации [1–3] различных порошковых смесей в сухих и жидких средах (Fe–Al, Al–Si, Al–C, Fe–Mn, стружки БрАЖ и Д-16, а также стружки Pb с добавлением графита). В процессе MA порошковой шихты наблюдаются многостадийные процессы диспергирования и агломерации, формирования композиционных частиц со структурной наследственностью, влияющей на активацию уплотнения при спекании и горячем доуплотнении заготовок [1–4]. Кинетика диспергирования и агломерации зависит от режимов МА и состава шихты. Применение жидких сред и введение графита препятствуют образованию агломератов за счет формирования межчастичной границы раздела [3–7]. В ходе предварительных исследований [3] было выявлено, что при введении графита в шихту свыше 0,5 мас. % и последующем горячем уплотнении материала возникают трещины в порошковом материале.

Для изготовления электродов свинцово-кислотных аккумуляторов используют КМ на основе свинца с добавлением графита, а также различных углеродсодержащих добавок (углеродные нанотрубки, фуллереновая сажа, графен, активированный уголь и др.) [8–20]. Помимо свинцовых аккумуляторов, композиционный материал Рb–С нашел применение в литий-ионных аккумуляторах [20]. В изученных работах показано, что максимальное количество графита в КМ не должно превышать 1 мас. % при оптимальном содержании от 0,2 до 0,5 мас. % [12; 14; 17; 18]. Доля графита свыше 1 мас. % приводит к ухудшению реологических свойств пасты активного материала. Введение графита повышает электропроводность, механические свойства и химическую эффективность композиционного материала Pb–C. При этом модифицирование состава КМ графитом, в отличие от других компонентов, характеризуется пониженной ценой и повышенной безопасностью [20].

Цель настоящей работы – многокритериальная оптимизация содержания графита в шихте и времени обработки, обеспечивающих повышенный комплекс физико-механических свойств горячепрессованного композиционного материала Pb–C.

Материалы и методы исследования

В качестве исходных материалов использовали порошки свинца (ПС1, ТУ 48-6-123-91) (рис. 1) и графита искусственного специального малозольного (ГИСМ, ГОСТ 18191-78). Двухэтапная технология приготовления шихты [1–4] в шаровой планетарной мельнице САНД-1 (Армения) заключалась в смешивании ($\tau = 1,2$ кс, n = 150 с⁻¹) и последующей механоактивации ($\tau = 0,6\div3,6$ кс, n = 290 с⁻¹). План проведения эксперимента и его результаты показаны в табл. 1. Технологическая схема получения горячепрессованных образцов включала предварительное холодное прессование (500 МПа) шихты, последующий нагрев в печи (T = 473 К, $\tau = 0,3$ кс) в воздушной атмосфере и динамическое горячее прессование с элементами экструзии (W = 36,6 МДж/м³) [4]. Фракционный состав активированных шихт (ГОСТ 18318-94) до и после ручной обработки в ступке определяли на ситовом анализаторе модели 029 (ООО «Литмашприбор», г. Усмань). Твердость (*HRR*) (по ГОСТ 24622-91) горячепрессованного композиционного порошкового материала изучали на приборе ТР 2140 (ООО «АСМА-Прибор», г. Светловодск, Украина), а прочность при испытаниях на срез (δ_{cp}) экструдированного элемента ($d_{33} = 3,1$ мм) – на универсальной машине УММ-5 (ООО «АСМА-Прибор», г. Светлогорск, Украина). Измерения физико-меха-



Рис. 1. РЭМ-изображение порошка свинца ПС1 в состоянии поставки

Fig. 1. SEM image of as delivered PS1 lead powder

<i>С</i> _г , мас. %	τ, кс	d_0 , мкм	<i>d</i> ₁ , мкм	ΠΑΓ	α	β ₀	α ₁	β1	r_0^2/r_1^2	Прим.
0,15	0.6	64	41	1,56	0,184	0,54	0,394	0,442	0,826/0,935	*
0,85	0,6	88	47	1,87	0,162	0,52	0,194	0,576	0,817/0,877	*
0,15	2.0	127	94	1,35	0,615	0,99	0,013	1,038	0,941/0,939	
0,85	3,0	221	141	1,57	0,003	1,11	0,008	1,072	0,847/0,891	*
0	1.0	101	93	1,09	0,015	1,01	0,013	1,069	0,972/0,950	*
1,00	1,8	140	54	2,59	0,027	0,81	0,196	0,554	0,891/0,940	*
	0	23	22	1,05	2,467	0,15	0,942	0,413	0,699/0,914	
0,50	3,6	165	134	1,23	0,002	1,34	0,004	1,232	0,943/0,922	
	1,8	107	92	1,16	0,002	1,42	0,027	0,892	0,942/0,939	
0,15	1,8	141	111	1,27	0,001	1,59	0,013	1,002	0,839/0,935	
0,85		148	65	2,28	0,020	0,86	0,149	0,576	0,855/0,918	*
0,50	0,6	114	67	1,70	0,138	0,51	0,173	0,542	0,819/0,899	*
	3,0	122	102	1,20	0,012	1,00	0,010	1,096	0,927/0,924	*
0	0	20	_	_	0,154	0,88	-	_	0,730/-	
* Образование трещин на внешней поверхности образца.										

Таблица 1. План проведения и результаты эксперимента Table 1. Design of experiments and results



нических и эксплуатационных свойств проводились в сравнении с литым образцом на основе свинца. Твердость литого образца из свинца составила $HRR = 60 \div 70$. Замер электропроводности проводили на основе ГОСТов 24606.3-82 и 4668-75 (U = 50 мВ, I = 10 мА) на установке, разработанной в ЮРГПУ (НПИ) [21], при нагрузке 30 ± 1 Н.

Для описания распределения частиц шихт по размерам применяли функцию Розина-Раммлера, приведенную к линейной форме [1; 22], позволяющую определить параметры α и β:

$$y = a + bx, \tag{1}$$

где $y = \ln(\ln B^{-1})$; $a = \ln \alpha$; $b = \beta$; $x = \ln X$; B – количество просеянной через сито шихты Pb–C, мас. %; X – размер частиц.

Дополнительную операцию измельчения в ступке проводили для оценки степени агломерации частиц шихты в процессе МА, характеризуемой показателем агломерации (ПАГ) [23], определяемым как отношение средних размеров частиц активированной (d_0) и обработанной в ступке (d_1) шихты:

$$\Pi A \Gamma = d_0 / d_1. \tag{2}$$

Исследование морфологии и спектральный анализ частиц шихты Pb–C выполняли на сканирующем электронном микроскопе «Quanta 200» (FEI Company, США) в ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ), а термогравиметрический анализ в гелии – на синхронном термоанализаторе STA 449C (NETZSCH, Германия).

В табл. 1 приведены следующие параметры: $C_{\rm r}$ – содержание графита в шихте, мас. %; τ – время меха-



Рис. 2. Области значений технологических параметров, обеспечивающих получение материала Рb–C без трещин (*A*) и с трещинами (*Б*) ● – без трещин, □ – с трещинами

Fig. 2. Ranges of technological parameters ensuring the production of Pb–C material without cracks (A) and with cracks (B)
● - without cracks, □ - with cracks

ноактивации шихты, кс; d_0 – средний размер частиц шихты после механоактивации, мкм; d_1 – средний размер частиц шихты после ручной обработки в ступке, мкм; α_0 , β_0 и α_1 , β_1 – параметры уравнения Розина–Раммлера для шихты соответственно после механоактивации и ручной обработки в ступке; r_0^2 , r_1^2 – коэффициенты детерминации уравнений Розина– Раммлера для шихты после механоактивации и последующей ручной обработки в ступке соответственно.

На рис. 2 показаны области значений технологических параметров, обеспечивающих получение композиционного порошкового материала Рb–С без трещин и с трещинами на торцевой поверхности образца.

Повышение времени МА шихты более 1,8 кс и содержание графита в шихте менее 0,5 мас. % обеспечивают формирование горячепрессованного материала без видимых трещин на боковой и торцевой поверхностях, так же как и при $C_r = 0,5$ мас. % и в отсутствие МА ($\tau = 0$ кс), т.е. при получении шихты смешиванием.

При больших содержаниях графита наблюдается рост неметаллических включений, снижающих пластичность материала. Увеличение продолжительности МА приводит к повышению равномерности распределения графита по всему объему шихты и к отсутствию трещин при деформировании материала.

Анализ полученных результатов и их обсуждение

Анализ влияния содержания графита в шихте и продолжительности механоактивации показал, что при повышении т увеличивается средний размер частиц активированной шихты (d₀) для всех исследуемых значений $C_{\rm r}$. При ручной обработке в ступке происходит измельчение агломератов (ПАГ > 1). При этом максимальные значения d_0 после обработки в планетарной мельнице наблюдаются при повышенных значениях С_г и т. При увеличении содержания графита в шихте до 0,5 мас. % и продолжительности обработки до 1,8 кс отмечается стабилизация размеров d_0 (см. табл. 1). Процесс ручной обработки способствует разрушению агломератов для всего исследованного диапазона C_г и т. Повышенные значения среднего размера частиц, составляющих агломераты (d_1) , наблюдаются при содержании графита в шихте 0,15 мас. %.

Введение в шихту повышенного содержания графита (1 мас. %) приводит к увеличению значений показателя агломерации ПАГ, равного отношению $d_0 \kappa d_1$ [1; 2]. При содержании графита в шихте 0,5 мас. % и продолжительности МА 1,8 кс формируются трудноразрушимые агломераты ($d_0 \approx d_1$, ПАГ = 1,16).



Таблица 2. Результаты многокритериальной оптимизации технологических факторов получения композиционного материала Pb–C

$C_{\Gamma},$	с Средний размер частиц т, кс шихты Рb-С, мкм		Физ	ико-механич ГП КМ	ческие свой 1 Pb–C	Функция желательности	Уровень		
мас. %		d_0	d_1	HRR	$\sigma_{\rm cp},$ МПа	П, %	$L, \operatorname{Om}^{-1}$	D	качества
0.15	1,8	141,4	111,4	109	6,3	18,9	1,812	0,81	Превосходный
0,15	3,0	126,9	94,3	101	3,8	13,8	0,371	0,67	Допустимый
0,50	1,8	106,8	92,1	87	15,2	24,1	0,142	0,64	Допустимый

Table 2. Results of multicriteria optimization of technological factors for producing Pb–C composite material

Увеличение т до 1,8 кс обусловливает повышение коэффициента детерминации r_0^2 уравнения Розина– Раммлера, приведенного к линейному виду (1). При этом снижаются расчетные значения параметра α_0 . Зависимость $\alpha_0(\tau)$ носит экстремальный характер. После ручной обработки в ступке при увеличении времени МА наблюдается повышение значений β_1 .

Многокритериальная оптимизация технологических параметров

С целью многокритериальной оптимизации (МКО) технологических факторов механоактивации (C_r , τ), обеспечивающих повышенный комплекс физикомеханических свойств (предела прочности на срез σ_{cp} , твердости *HRR*, электропроводности *L*, пористости *П*) композиционного материала Pb–C, определили обобщенную функцию желательности *D* [3; 24], используя следующую шкалу: $D = 0.75 \div 1.0$ – превосходный уровень качества; $0.68 \div 0.74$ – высокий; $0.6 \div 0.67$ – допустимый; $0.5 \div 0.59$ – достаточный; менее 0.5 – недопустимый.



Рис. 3. РЭМ-изображение шихты после процесса механической активации и ручной обработки ($C_r = 0.15$ мас. %, $\tau = 1.8$ кс)



Результаты МКО значений C_{Γ} и τ , обеспечивающих получение композиционного материала Pb–C с высоким уровнем качества, представлены в табл. 2 в порядке убывания значений *D*. Анализ результатов МКО показал, что превосходный уровень качества (D = 0.81) обеспечивается при содержании графита в шихте 0,15 мас. % и продолжительности обработки 1,8 кс. Полученные экспериментальные результаты и оптимальные значения параметров МА относятся только к исследуемому диапазону варьирования содержаний графита и времени обработки в шаровой планетарной мельнице САНД-1.

Для оптимального состава композиционного материала (см. табл. 2) был выполнен рентгенофазовый анализ механоактивированной шихты и изучена морфология ее частиц (рис. 3).

Экспериментально установлено, что в процессе МА в высокоэнергетической мельнице образуются агломераты, разрушающиеся при последующем измельчении в ступке (рис. 4). В процессе ручной обработки в ступке экстремум функции распределения частиц по размерам смещается в область меньших значений средних размеров композиционных частиц Рb–C.

Уменьшение времени обработки шихты с 3,0 до 1,8 кс приводит к снижению интенсивности линий PbO за счет меньшей степени окисляемости порошкового материала (рис. 5). Увеличение содержания графита до 0,5 мас. % при небольшом времени обработки ($\tau = 1,8$ кс) позволяет уменьшить окисляемость материала в процессе MA.

Анализ дифрактрограммы показал, что частицы механоактивированной шихты Pb–C содержат PbO (рис. 5). Механическая активация порошковой шихты приводит к уширению профиля линий (111) и (222) свинца вследствие повышения микронапряжений и уменьшения размеров блоков мозаики. Последующие операции кратковременного нагрева и ГП обусловливают снижение полуширины дифракционного профиля линий (табл. 3).

При замене свинцовой стружки и графита ГК-3, используемых в работах [3], на порошки свинца ПС-1 и ГИСМ значение оптимального содержания графита

четия вузов





Fig. 4. Particle size distribution, plotted according to the Rosin-Rammler equation, after MA (a) and manual processing in a mortar (δ) Y(X) – differential particle size distribution function (a); $Y_1(X)$ – integral function (δ)

снижается от 0,5 до 0,15 мас. % при продолжительности обработки в высокоэнергетической мельнице 1,8 кс.

На рис. 6 показана микроструктура горячепрессованного (T = 473 К, $\tau = 0,3$ кс, среда – воздух, W = 36,6 МДж/м³) композиционного порошкового материала на основе шихты Pb–C ($C_r = 0,15$ мас. %), обработанной в высокоэнергетической мельнице ($\tau = 1,8$ кс), с повышенным комплексом физико-механических свойств (твердость, прочность, электропроводность, пористость). Шихта Pb–C (0,15 мас. %),



Рис. 5. Дифрактограммы порошка свинца в состоянии поставки (*a*) и шихты после процесса механической активации и ручной обработки (δ) ($C_r = 0,15$ мас. %, $\tau = 1,8$ кс)

Fig. 5. Diffraction patterns of lead powder in the as-delivered state (*a*) and the charge after mechanical activation and manual processing (δ) ($C_g = 0.15$ wt. %, $\tau = 1.8$ ks)

обеспечивающая получение горячепрессованного материала с повышенными значениями твердости и электропроводности, характеризуется экстремальными значениями параметров уравнения Розина–Раммлера ($\alpha_0 = \alpha_{0\min} = 0,001$; $\beta_0 = \beta_{0\max} = 1,59$). При этом показатель агломерации ПАГ = 1,16 свидетельствует о формировании трудноразрушимых агломератов ($d_0 \approx d_1$). В результате термического анализа материала шихты установлено смещение (от 598 до 543 К) пика кривой начала плавления материала

Таблица 3. Расчетные значения полуширины дифракционного профиля линий Pb при оптимальных значениях $C_{_{\Gamma}}$ и τ

Table 3. Calculated half-widths of the diffraction profile of Pb lines at optimal values of C_g and τ

Ининанала	2	θ, град		Полуширина дифракционного профиля линий, град		
индексы hkl	Порошок в состоянии поставки	После МА	После ГП	Порошок в состоянии поставки	После МА	После ГП
111	31,3048	31,3048	31,3829	0,087	0,142	0,096
222	65,2358	65,2358	65,4920	0,094	0,132	0,093



Рис. 6. РЭМ-изображение горячепрессованного композиционного порошкового материала



по сравнению с порошком ПС1 в исходном состоянии за счет аккумулирования энергии материала в процессе механоактивации (рис. 7).

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что при увеличении продолжительности механоактивации до оптимальных значений ($\tau = 1,8$ кс) наблюдается повышение степени соответствия распределения частиц шихты по размерам уравнению Розина–Раммлера. Оптимальные показатели механоактивации шихты ($\tau \sim 1,8$ кс, $C_r = 0,15$ мас. %), соответствующие экстремальным значениям параметров уравнения Розина–Раммлера ($\alpha_0 = \alpha_{0min} = 0,001$; $\beta_0 = \beta_{0max} = 1,59$), обеспечивают повышенные значения обобщенной функции желательности для горячепрессованного композиционного порошкового материала (КПМ).

Экспериментально показано, что в процессе механической обработки в высокоэнергетической мельнице образуются агломераты, разрушающиеся в процессе ручной обработки в ступке. При этом экстремум функции распределения частиц по размерам смещается в область меньших значений средних размеров композиционных частиц Pb–C, составляющих агломераты.

При использовании оптимальных значений технологических факторов ($\tau = 1,8$ кс, $C_r = 0,15$ мас. %) формируется структура горячепрессованных КПМ Рb–C, обеспечивающая повышенное качество консолидации композиционного материала, характеризующееся отсутствием выявленных границ раздела на межчастичных поверхностях сращивания и



Рис. **7**. Термогравиметрический анализ горячепрессованного композиционного порошкового материала Pb–C

Fig. 7. Thermogravimetric analysis of hot-compacted Pb–C composite powder material

повышенными значениями механических свойств (HRR = 109, $\sigma_{cp} = 6,3 \text{ M}\Pi a$) и электропроводности ($L = 1,812 \text{ Om}^{-1}$).

Список литературы / References

 Слабкий Д.В., Сергеенко С.Н., Попов Ю.В., Салиев А.Н. Рентгеноструктурный анализ порошковых материалов на основе механохимически активированной стружки Д-16 с добавлением порошка никеля. *Технологии обработки материалов*. 2021;19(3):61–67. https://doi.org/10.18503/1995-2732-2021-19-3-61-67

Slabkii D.V., Sergeenko S.N., Popov Yu.V., Saliev A.N. X-ray diffraction analysis of powder materials based on mechanochemically activated D-16 chips with the addition of nickel powder. *Tekhnologii obrabotki materialov*. 2021;19(3):61–67. (In Russ.).

https://doi.org/10.18503/1995-2732-2021-19-3-61-67

 Сергеенко С.Н. Кинетика дисперсионно-агломерационных процессов при механоактивации шихты порошковой стали 110Г13. Черные металлы. 2019;(7):47–52.

Sergeenko S.N. Kinetics of dispersion-agglomeration processes during mechanical activation of the charge of 110G13 powder steel. *Chernye Metally*. 2019;(7):47–52. (In Russ.).

 Сергеенко С.Н., Васильев А.Н., Яценко А.Н., Мараховский М.А. Многокритериальная оптимизация получения горячекомпактированных композиционных материалов Pb–C на основе стружки утилизированных электродов аккумуляторных батарей. Цветные металлы. 2020;(11):63–69.

https://doi.org/10.17580/tsm.2020.11.09

Sergeenko S.N., Vasiliev A.N., Yatsenko A.N., Marakhovskii M.A. Multicriteria optimization of obtaining hot-compacted Pb–C composite materials based on shavings from recycled battery electrodes. *Tsvetnye Metally*. 2020;(11):63–69. (In Russ.). https://doi.org/10.17580/tsm.2020.11.09 Streletskii A.N., Kolbanev I.V., Borunova A.B., Leonov A.V., Nishchak O.Yu., Permenov D.G., Ivanova O.P. Mechanochemical preparation of highly dispersed MeO/C composites as materials for supercapacitors and ion batteries. *Colloid Journal*. 2021;(83):763–773.

https://doi.org/10.1134/S1061933X21060132

 Костиков В.И., Дорофеев Ю.Г., Еремеева Ж.В., Жердицкая Н.Н., Ульяновский А.П., Шарипзянова Г.Х. Особенности применения нетрадиционных углеродсодержащих компонентов в технологии порошковых сталей. Сообщение 2. Влияние нетрадиционных углеродсодержащих компонентов на процессы спекания в технологии порошковой стали. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2008;(4):5–8.

Kostikov V.I., Dorofeev Yu.G., Eremeeva Zh.V., Zherditskaya N.N., Ulyanovskii A.P., Sharipzyanova G.Kh. Features of the use of non-traditional carbon-containing components in the technology of powder steels. Message 2. Influence of non-traditional carbon-containing components on sintering processes in powder steel technology. *Izvestiya Vuzov. Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2008;(4):5–8. (In Russ.).

6. Shial S.R., Masanta M., Chairab D. Recycling of waste Ti machining chips by planetary milling: Generation of Ti powder and development of in situ TiC reinforced Ti–TiC composite powder mixture. *Powder Technology*. 2018;(15):232–240.

https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.01.080

- Xiaopeng H., Ying H., Suhua Z., Xu S., Xuanyi P., Xuefang C. Effects of graphene content on thermal and mechanical properties of chromium-coated graphite flakes/ Si/Al composites. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2018;(29):4179–4189. https://doi.org/10.1007/s10854-017-8363-7
- Jian Gu, Jing Zhong, Kai-da Zhu, Xin-ru Wang, Sen-lin Wang. In-situ synthesis of novel nanostructured Pb–C composites for improving the performance of lead-acid batteries under high-rate partial-state-of-charge operation. *Journal of Energy Storage*. 2021;(33):102082. https://doi.org/10.1016/j.est.2020.102082
- Zhang W., Lin H., Lu H., Liu D., Yin J., Lin Z. On the electrochemical origin of the enhanced charge acceptance of the lead-carbon electrode. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015;(3):4399–4404. https://doi.org/10.1039/C4TA05891G
- Cheng F., Liang J., Tao Z., Chen J. Functional materials for rechargeable batteries. *Advanced Materials*. 2011;(23): 1695–1715. https://doi.org/10.1002/adma.201003587
- Marom R., Ziv B., Anerjee A., Cahana B., Luski S., Aurbach D. Enhanced performance of starter lighting ignition type lead-acid batteries with carbon nanotubes as an additive to the active mass. *Journal of Power Sources*. 2015;(296):78–85.

https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.07.007

12. Pavlov D., Nikolov P., Rogachev T. Influence of carbons on the structure of the negative active material of lead-acid batteries and on battery performance. *Journal of Power Sources*. 2011;(196):5155–5167.

https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.02.014

- 13. Fernández M., Valenciano J., Trinidad F., Muñoz N. The use of activated carbon and graphite for the development of lead-acid batteries for hybrid vehicle applications. *Journal of Power Sources*. 2010;(195):4458–4469. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.12.131
- Zou X., Kang Z., Shu D., Liao Y., Gong Y., He C., Hao J., Zhong Y. Effects of carbon additives on the performance of negative electrode of lead-carbon battery. *Electrochimica Acta*. 2014;(151):89–98. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.11.027
- Kumar S.M., Ambalavanan S., Mayavan S. Effect of graphene and carbon nanotubes on the negative active materials of lead acid batteries operating under high-rate partial-state-of-charge operation. *RSC Advances*. 2014;(4): 36517. https://doi.org/10.1039/C4RA06920J
- 16. Zhao L., Zhou W., Shao Y., Wang D. Hydrogen evolution behavior of electrochemically active carbon modified with indium and its effects on the cycle performance of valveregulated lead-acid batteries. *RSC Advances*. 2014;(4): 44152–44157. https://doi.org/10.1039/C4RA04670F
- 17. Long Q., Ma G., Xu Q., Ma C., Nan J., Li A., Chen H. Improving the cycle life of lead-acid batteries using threedimensional reduced graphene oxide under the high-rate partial-state-of-charge condition. *Journal of Power Sources.* 2017;(343):188–196.

https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.01.056

Swogger S.W., Everill P., Dubey D.P., Sugumaran N. Discrete carbon nanotubes increase lead acid battery charge acceptance and performance. *Journal of Power Sources*. 2014;(261):55–63.

https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.049

- Sugumaran N., Everill P., Swogger S.W., Dubey D.P. Lead acid battery performance and cycle life increased through addition of discrete carbon nanotubes to both electrodes. *Journal of Power Sources*. 2015;(279):281–293. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.12.117
- **20.** Li Q., Xu C., Yang L., Pei K., Zhao Y., Liu X., Che R. Pb/C Composite with spherical Pb nanoparticles encapsulated in carbon microspheres as a high-performance anode for lithium-ion batteries. *ACS Applied Energy Materials*. 2020;(3):7416–7426.

https://doi.org/10.1021/acsaem.0c00812

 Дорофеев Ю.Г., Науменко А.А., Радикайнен Л.М., Гриценко С.И., Сергеенко С.Н. Измерение удельного электрического сопротивления спеченных изделий. Заводская лаборатория (диагностика материалов). 1995;(8):41–43.

Dorofeev Yu.G., Naumenko A.A., Radikainen L.M., Gritsenko S.I., Sergeenko S.N. Measurement of electrical resistivity of sintered products. *Zavodskaya Laboratoriya (Diagnostika Materialov)*. 1995;(8):41–43. (In Russ.).

- Ходаков Г.С. Физика измельчения. М.: Наука, 1972. 307 с.
- 23. Дюжечкин М.К., Сергеенко С.Н., Попов Ю.В. Особенности формирования структуры и свойств горячедеформированных материалов систем Al–Si и Al–Si–C на основе механохимически активированных шихт. *Металлург.* 2015;(9):86–91.

Dyuzhechkin M.K., Sergeenko S.N., Popov Y.V. Features of structure and property formation for hot-de-



formed materials of the Al–Si and Al–Si–C systems based on mechanochemically activated charges. *Metallurg*. 2015;(9):86–91. (In Russ.).

24. Новик Ф.С. Оптимизация процессов технологии металлов методами планирования экспериментов. М.: Машиностроение, 1980. 304 с.

Сведения об авторах	Information about the Authors
Александр Николаевич Васильев – аспирант кафедры техно- логии машиностроения, технологических машин и оборудова- ния Южно-Российского государственного политехнического университета им. М.И. Платова (ЮРГПУ (НПИ)) 0 ORCID : 0000-0002-7172-6090 2 E-mail: sasha_vasilev55@mail.ru	 Aleksandr N. Vasiliev – Postgraduate Student of the Department of Engineering Technology, Technological Machines and Equipment, Platov South Russian State Polytechnical University (NPI) ORCID: 0000-0002-7172-6090 ∠ E-mail: sasha_vasilev55@mail.ru
Сергей Николаевич Сергеенко – к.т.н., доцент кафедры техно- логии машиностроения, технологических машин и оборудова- ния ЮРГПУ (НПИ) ORCID: 0000-0002-6718-4591 E-mail: sergeenko@gmail.com	 Sergey N. Sergeenko – Cand. Sci. (Eng.), Associate Prof. of the Department of Engineering Technology, Technological Machines and Equipment, NPI ORCID: 0000-0002-6718-4591 ∠ E-mail: sergeenko@gmail.com
Вклад авторов	Contribution of the Authors
<i>А. Н. Васильев</i> – определение цели работы, проведение экспериментов, описание закономерностей, написание статьи. <i>С. Н. Сергеенко</i> – научный руководитель, описание значений полуширины дифракционного профиля линий Pb.	 A. N. Vasiliev – formulated the research objectives, conducted experiments, described patterns, authored the manuscript. S. N. Sergeenko – supervision, described the values of the halfwidth of the diffraction profile of Pb lines.

Статья поступила 16.10.2022 г. Доработана 13.05.2023 г. Принята к публикации 17.05.2023 г. Received 16.10.2022 Revised 13.05.2023 Accepted 17.05.2023



Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы Refractory, Ceramic and Composite <u>Materials</u>



УДК 661.66

https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-4-34-40

Научная статья Research article



Исследования свойств высокопрочных волокон методами физико-химического анализа

Е. Г. Чеблакова, Б. С. Клеусов[®], В. И. Сапожников, В. А. Горина, Ю. А. Малинина, А. Р. Гареев

Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита им. С.Е. Вяткина (АО «НИИграфит») Россия, 111524, г. Москва, ул. Электродная, 2, стр. 1

💌 BSKleusov@rosatom.ru

- **Аннотация.** Проведено исследование углеволокна (УВ) марки UMT 49-12К-ЕР ООО «Алабута-Волокно» (АО «Юматекс»). Изучены его физико-химические свойства. С помощью рентгеновской дифракции и атомно-эмиссионной спектроскопии определены межплоскостные размеры и химический состав УВ. Исследования поверхностных свойств углеволокна (удельной поверхности и распределения пор по размерам) проведены по адсорбции азота. Удельная поверхность рассчитана по методу БЭТ и составила 0,29 м²/г. Объем мезопор и их распределение по размерам рассчитывали по методу Баррета, Джойнера и Халенды. Методом обратного титрования проведен анализ содержания поверхностных функциональных групп. Наличие карбоксильных, фенольных и карбонильных групп не обнаружено. Обработку дифрактограмм осуществляли посредством двухкомпонентной модели описания профиля. По результатам атомно-эмиссионного спектрального анализа установлено, что в примесном химическом составе углеволокна преобладают соединения кремния. Подтверждено, что в инертной среде эпоксидный аппрет, которым пропитано данное УВ для улучшения эксплуатационных свойств, подвергается термической деструкции при температурах 300–400 °С, в то время как само углеволокно не теряет массу при нагревании до 950 °С. Установлено, что данное УВ сгорает на воздухе при температуре свыше 550 °С, что превышает температуру, указанную в литературе для углеволокна без специальных добавок. По результатам проведенных исследований предложены методики исследования углеволокна.
- **Ключевые слова:** углеволокно, рентгенофазовый структурный анализ (РФСА), синхронный термический анализ (СТА), атомный эмиссионный спектральный анализ (АЭСА), удельная поверхность, метод БЭТ, функциональные группы
- **Для цитирования:** Чеблакова Е.Г., Клеусов Б.С., Сапожников В.И., Горина В.А., Малинина Ю.А., Гареев А.Р. Исследования свойств высокопрочных волокон методами физико-химического анализа. *Известия вузов. Порошковая металлургия* и функциональные покрытия. 2023;17(4):34–40. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-4-34-40

Investigation of the properties of high-strength fibers by methods of physico-chemical analysis

E. G. Cheblakova, B. S. Kleusov^a, V. I. Sapozhnikov, V. A. Gorina, Yu. A. Malinina, A. R. Gareev

Vyatkin R&D Institute of Graphite-Based Structural Materials (JSC "NIIgraphit") 2 Bld. 1, Electrodnaya Str., Moscow 111524, Russia

BSKleusov@rosatom.ru

Abstract. The carbon fiber (CF) of UMT 49-12K-ER grade, manufactured by Alabuga-Volokno LLC (Umatex JSC), was the subject of an extensive study. This investigation encompassed an analysis of its physico-chemical properties. The interplanar dimensions and chemical composition of the CF were determined using X-ray diffraction and atomic emission spectroscopy. Surface properties of the CF, including specific surface area and pore size distribution, were investigated through nitrogen adsorption. The BET specific

surface area was measured at 0.29 m²/g. The volume of mesopores and their size distribution were calculated using the Barrett, Joyner, and Halenda method. Additionally, an analysis of surface functional groups was conducted through a back titration method. It was observed that there was no presence of carboxyl, phenolic, or carbonyl groups. The diffraction patterns were processed with a two-component profile description model. The results of atomic emission spectral analysis revealed that silicon compounds were the dominant impurities in the chemical composition of the CF. Further investigations determined that, in an inert environment, the epoxy coupling agent used to enhance the performance properties of this CF undergoes thermal decomposition at temperatures of 300–400 °C. The CF itself does not experience weight loss when heated up to 950 °C. It was also discovered that this CF ignites in the presence of oxygen at temperatures exceeding 550 °C, surpassing the thresholds noted in previous publications for carbon fibers without such specialized additives. The results of this research have suggested new methodologies for studying carbon fibers.

Keywords: carbon fiber, *X*-ray phase structural analysis (XPSA), synchronous thermal analysis (STA), atomic emission spectral analysis (AESA), specific surface area, BET method, functional groups

For citation: Cheblakova E.G., Kleusov B.S., Sapozhnikov V.I., Gorina V.A., Malinina Yu.A., Gareev A.R. Investigation of the properties of high-strength fibers by methods of physico-chemical analysis. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(4): 34–40. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-4-34-40

Введение

В настоящее время сфера применения высокопрочных углеродных волокон (УВ) весьма широка. Развитие техники, транспорта, строительства сегодня невозможно без использования волокнистых материалов. УВ являются одним из основных видов армирующих элементов, применяемых при создании композиционных материалов. Для их производства используются различные полимерные волокна, чаще всего полиакрилонитрильные (ПАН-волокна). Эти волокна обладают высокой прочностью, достаточно высоким модулем упругости, низким удельным весом, не теряют свою массу при высоких температурах, что позволяет использовать их во многих областях. В научно-технической литературе этому вопросу в последние десятилетия посвящено значительное количество работ [1-18]. В то же время влияние некоторых физико-химических параметров на конечные свойства УВ недостаточно полно изучено.

Целью данной работы являлось комплексное исследование углеволокна посредством рентгенофазового структурного анализа (РФСА), синхронного термического анализа (СТА), атомно-эмиссионного спектрального анализа (АЭСА), томографических исследований, изучения поверхностных свойств волокна. Проведено обобщение полученных результатов.

В качестве исходного материала для экспериментальных исследований было выбрано волокно марки UMT 49-12К-ЕР, представленное ООО «Алабуга-Волокно» (АО «Юматекс»).

Использование полученных результатов физикохимических аналитических исследований позволяет разработать и предложить методики дальнейшего изучения УВ.

Методики исследования

Изображение волокон было получено на микротомографе высокого разрешения «SkyScan 1272» (Bruker, Германия). Режим съемки: без использования фильтра, 50 кВ, 200 мА, шаг вращения – 0,1°, размер пикселя – 3,81 мкм. Реконструкция по сечениям выполнена в программах «NRecon» и «CTvox».

Рентгенофазовый структурный анализ проводили на дифрактометре «D8 Advance» (Bruker, Германия). В качестве источника рентгеновского излучения использовалась медная рентгеновская трубка с максимальной мощностью 2200 Вт, излучением Cu K_{α} (длина волны $\lambda = 0,15418$ нм) в геометрии Брегга-Брентано (на отражение). Рентгеновскую съемку выполняли в диапазоне углов 20 = 10÷90°. Экспозиция съемки составляла порядка 10 мин. Волокна помещались на кремниевую кювету с низким фоном при равномерном распределении их по ее площади. Перед каждым измерением проводилась инициализация трубки и детектора. Для расшифровки дифрактограмм применяли специализированную программу TOPAS. Абсолютная погрешность при измерении угловых положений дифракционных максимумов не превышала $\pm 0,026^{\circ}$.

Атомно-эмиссионный спектральный анализ УВ проводили на ДФС-8 (компания «ЛОМО», г. Санкт-Петербург) в диапазоне длин волн 220–330 нм. Масса образца составляла 7 мг. В качестве нижнего электрода использовался электрод «с рюмкой» (тип IV), а в качестве верхнего – электрод, заточенный под конус (тип I). Волокна помещались в кратер нижнего электрода и присыпались графитом ОСЧ. Время экспозиции – 10 с. Применялась дуга постоянного тока 17 А. Спектры регистрировались посредством фотоэлектронной кассеты. Обсчет спектров выполнялся с помощью программы SM 2008 (ООО «МОРС», г. Троицк).

Образец УВ также был исследован методом синхронного термического анализа с помощью прибора «STA 449 F1 Jupiter» (Netzsch, Германия). Анализ углеволокна проводился в следующих условиях:

1) среда – аргон (40 мл/мин), масса образца – 5 мг, равномерный нагрев со скоростью 5 °С/мин в темпе-
ратурном интервале 25–955 °C с выдержкой 10 мин при максимальной температуре;

2) среда – воздух (40 мл/мин), масса образца – 5 мг, равномерный нагрев со скоростью 5 °С/мин в температурном интервале 25–950 °С.

Для обработки полученных результатов использовали программное обеспечение «Proteus Thermal Analysis v.5.1.0» (Netzsch, Германия).

Обработка экспериментальных данных заключалась в определении температур начала потери массы, остаточной массы образца при конечной температуре, температурных интервалов протекания процессов с тепловыми эффектами (экзо- или эндотермических процессов), температур пиковых значений тепловых эффектов и т.д.

Результаты и их обсуждение

Внешний вид исходного волокна представлен на рис. 1.

Обработку дифрактограмм осуществляли посредством двухкомпонентной модели описания профиля. На рис. 2 приведена дифрактограмма углеволокна UMT 49-12К-ЕР. Видно, что оно представляет собой аморфный материал. Углеродные волокна относятся к неграфитирующимся материалам, т.е. стопки из кристаллитов расположены хаотически и имеют малый размер по сравнению с графитирующимися материалами. При этом присутствует асимметрия в сторону малых углов, что традиционно объясняется наличием нескольких структурных компонентов (СК). В данной работе выбрана двухкомпонентная модель описания профиля (рис. 3). Компонент с большим межплоскостным расстоянием принято считать ядром, а с меньшим - оболочкой. Примерное содержание компонентов, оцененное по площади пиков, составляет: для СК 1 – 57 мас. %, а для СК 2 – 47 мас. %.



Рис. 1. Фрагмент волокна UMT 49-12К-ЕР (3D-реконструкция)

Fig. 1. UMT 49-12K-EP fiber fragment (3D reconstruction)

Из таблицы видно, что УВ обладает большим межплоскостным расстоянием и малыми размерами кристаллитов – говорит о том, что данное волокно

Данные рентгенофазового анализа углеволокна UMT 49-12K-EP

Data from X-ray phase analysis of UMT 49-12K-EP carbon fiber

Структурный компонент	<i>d</i> ₀₀₂ , нм	L_c , нм
СК 1	0,3523	2,2
СК 2	0,3894	1,4
Примечание. d_{002} – межплоскост кристаллитов (перпендикулярно слою) Погрешность измерений для d_{00} $L_2 - 4,1\%$.	ное расстояние). ₂ составляла (; <i>L_c</i> – размер 0,05 %, для



Рис. 2. Дифрактограмма углеволокна *Fig. 2.* Carbon fiber diffraction pattern

POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS. 2023;17(4):34–40 Cheblakova E.G., Kleusov B.S., etc. Investigation of the properties of high-strength fibers by methods...





относится больше к аморфным неграфитирующимся материалам.

🎐 PM & FC

Содержание примесей в углеволокне определяли по МИ00200851-323-2009 (методика АО «НИИграфит»). Абсолютная погрешность АЭСА составляла 70–0,5 ppm.

Результаты атомно-эмиссионного спектрального анализа образца UMT 49-12К-ЕР представлены ниже, ppm:

	$\Sigma_{\text{примес}}$	сей – 909	
Si 420	Cr 3	Cu 6	V 4
Fe 73	Co 40	Mn <0,1	$Pb \dots 4$
B 5	Ca 230	Ti 26	Ni 7
Al 41	Mg 30	Mo 17	Cd 3

Видно, что наибольший вклад в общую сумму примесей вносит кремний, за присутствие которого отвечает добавка элементоорганического соединения, содержащего кремний, на стадии получения прекурсора для последующей каталитической графитации УВ. Причина наличия Si в высокопрочных УВ подробно описана в работе [19].

Результаты термического анализа УВ представлены в виде графиков зависимостей сигналов ТГ и ДСК от температуры (рис. 4).

Видно, что в инертной среде (рис. 4, а) при повышении температуры от <100 °С образец УВ начинает терять массу. По достижении 300 °С наблюдается ее потеря в 0,3 % за счет постепенного удаления незначительного количества остаточной влаги и некоторой части летучих веществ. При дальнейшем росте температуры скорость потери массы значительно увеличивается в результате протекания термической деструкции эпоксидного аппрета, наносимого на углеволокно для улучшения смачиваемости и адгезии полимерных связующих к поверхности УВ при создании композиционных материалов. Уменьшение массы на 1,5 % в интервале $t = 300 \div 400$ °C соотносится с содержанием аппрета в УВ, заявленным производителем (1,2-1,7 мас. %). При последующем нагревании в аргоне потеря массы практически прекращается (<0,1 мас. %



Рис. 4. Результаты синхронного термического анализа углеволокна UMT 49-12K-EP в инертной среде (аргон) (*a*) и на воздухе (*б*)

Fig. 4. Results of simultaneous thermal analysis of UMT 49-12K-EP carbon fiber in an inert environment (argon) (a) and in air (δ)

при $t = 400 \div 955$ °C). Остаточная масса УВ при конечной температуре составляет 98,15 мас. %, что соответствует литературным данным, согласно которым в инертной среде углеродное волокно способно выдержать нагревание свыше 1000 °C без изменения механических показателей [3]. Высокая термическая стойкость достигается благодаря этапу высокотемпературной термической обработки при производстве углеродного волокна.

В присутствии кислорода воздуха при достижении t = 550 °C образец УВ теряет более 5 % своей массы. При дальнейшем увеличении температуры происходит активное окисление (сгорание) образца, сопровождающееся значительным экзотермическим эффектом (пик на кривой ДСК при t = 781,5 °С). В работах [1; 3] указано, что в воздушной среде предельная температура эксплуатации углеволокна без добавок, после которой начинается термоокисление, составляет 300-370 °С. Учитывая, что остаточная масса при t = 950 °C примерно равна 0,09 мас. % (900 ррт) от исходной и соотносится с вышеприведенными результатами АЭСА (Σ_{примесей} = 909 ppm), можно сделать вывод, что несгоревший остаток составляют примеси соединений кремния, кальция и других элементов, содержащихся в незначительном количестве в составе углеволокна. Эти соединения, по всей видимости, способствуют росту термоокислительной стабильности УВ на воздухе.

Исследования поверхностных свойств волокна UMT 49-12К-ЕР проведены по адсорбции азота на приборе ASAP 2020 (Micromeritics, США). Удельную поверхность рассчитывали по методу БЭТ, объем мезопор (диаметром <900 Å) и их распределение по размерам – по методу Баррета, Джойнера и Халенды (ВЈН) в интервале давлений 0,35–0,95 *p*/*p*_e.

Результаты измерения поверхностных свойств УВ:

$S_{\rm var}, {\rm M}^2/\Gamma \ldots \ldots$	0,29
$V_{\pi}^{y_{\pi}}, \mathrm{cm}^{3/\Gamma} \dots \dots$	0,0002
$D_{\pi}^{"}, Å \dots \dots$	255

Здесь S_{yg} – удельная поверхность, V_{n} – относительный объем мезопор, D_{n} – их средний диаметр.

На рис. 5 показано распределение мезопор по размерам. Кривая зависимости относительного объема пор от их диаметра имеет выраженные пики, соответствующие присутствию групп пор одинакового размера.

На рис. 6 представлена изотерма исследованного образца УВ. Она относится к 4-му типу изотерм по международной классификации БДДТ и характерна для непористых материалов, в частности ПАН волокна. На адсорбционной ветви с увеличением относительного показателя p/p_s наблюдаются равномерный рост значений удельной сорбции ($V_{\rm anc}$) и их



Рис. 5. Интегральная зависимость относительного объема мезопор от их диаметра

Fig. 5. Relative volume of mesopores as an integral function of their diameter



Рис. 6. Изотерма адсорбции-десорбции азота

Fig. 6. Nitrogen adsorption-desorption isotherm

резкий подъем около $p/p_s = 1$. Изотерма имеет протяженный необратимый гистерезис.

Определение содержания поверхностных функциональных групп в углеволокне выполнено согласно методике МИ-00200851-331-2010 (АО «НИИграфит»). В результате анализа наличие карбоксильных, фенольных и карбонильных групп не обнаружено.

Из полученных данных можно сделать вывод, что поверхность волокна не активирована и не имеет кислотно-основных центров. В целом, по своим поверхностным свойствам, волокно соответствует классу углеродных волокон на основе ПАН-прекурсора [20–22] и является адсорбционно и химически неактивным, что может в дальнейшем определять области его применения.

Выводы

1. Определены и оценены структурные характеристики углеволокна, показан его химический состав. Установлено, что углеволокно имеет неразвитую поверхность и не содержит поверхностных карбоксильных, фенольных и карбонильных групп.

2. Выявлено, что в примесном химическом составе углеволокна преобладают соединения кремния.

3. Определены температуры протекания термической деструкции аппрета углеродного волокна в инертной среде (300–400 °C). Показано, что само углеродное волокно выдерживает нагрев до 950 °C без потери массы.

4. Установлено, что наличие элементоорганических соединений в составе УВ способствует росту термоокислительной стабильности: окисление (сгорание) начинается при температурах свыше 550 °С вместо 350 °С для УВ без добавок.

5. Предложены физико-химические методики исследования углеволокна.

Список литературы / References

- 1. Фиалков А.С. Углеграфитовые материалы. М.: Энергия, 1979. 320 с.
- **2.** Айзенштейн Э.М., Клепиков Д.Н. Полиэфирные волокна: сегодня и завтра. *Вестник химической промышленности.* 2016;91(4):6–10

Aizenshtein E.M., Klepikov D.N. Polyester fibers: today and tomorrow. *Vestnik Khimicheskoi Promyshlennosti*. 2016;91(4):6–10. (In Russ.).

- **3.** Симамура С. (ред.). Углеродные волокна. М.: Мир, 1987. 304 с.
- 4. 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;34(1):3–33. https://doi.org/10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33

Kablov E.N. Innovative developments of FSUE "VIAM" SSC of RF on realization of "Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030". *Aviatsionnye Materialy i Tekhnologii*. 2015;34(1):3–33. (In Russ.). https://doi.org/10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33

- 5. Мелешко А.И., Семенов В.И., Шайдуров В.С. Производство углеродных волокон и пластиков на их основе. Под ред. С.П. Половникова. ГОНТИ-25. 1992;VIII(60):49.
- 6. Тюменцев В.А., Фазлитдинова А.Г. Исследование волокнистых углеродных материалов методом рентгеновской дифрактометрии. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019;85(11):31–36.

Tyumentsev V.A., Fazlitdinova A.G. Study of fibrous carbon materials using X-ray diffractometry. *Zavodskaya laboratoriya*. *Diagnostika materialov*. 2019;85(11):31–36. (In Russ.).

 Мелешко А.И., Половников С.П. Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты. М.: Сайнс-Пресс, 2007. 192 с. 8. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра. *Металлы Евразии*. 2015;1:36–39.

Kablov E.N. Composites: today and tomorrow. *Metally Evrazii*. 2015;1:36–39. (In Russ.).

9. Сидорина А.И., Гуняева А.Г. Рынок углеродных волокон и композитов на их основе. *Химические волокна*. 2016;4:48–53.

Sidorina A.I., Gunyaeva A.G. Market of carbon products and composites based on them. *Khimicheskie Volokna*. 2016;4:48–53. (In Russ.).

- Bennett S.C., Johnson D.J., Johnson W.J. Strength-structure relationships in PAN-based carbon fibres. *Journal of Materials Science*. 1983;18:3337–3347.
- 11. Huang X. Fabrication and properties of carbon fibers. *Materials*. 2009;2:2369–2403.
- Hu X., Wang L., Xu F., Xiao T., Zhang Z. *In situ* observations of fractures in short carbon fiber/epoxy composites. *Carbon*. 2014;67:368–376. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.10.007
- Goodhew P.J., Clarke A.J., Bailey J.E. Review of fabrication and properties of carbon-fibers. *Materials Science and Engineering*. 1975;17(1):3–30. https://doi.org/10.1016/0025-5416(75)90026-9
- 14. Панин М.И., Капустин В.М., Цимбалюк А.Е. Об использовании комплексных нитей для армирования волокнистых композиционных материалов, применяемых в нефтегазовой отрасли. Известия вузов. Технология текстильной промышленности. 2021;(6):103–106.

Panin M.I., Kapustin V.M., Tsymbalyuk A.E. The use of complex filaments for reinforcement of fibrous composite materials used in the oil and gas industry. *Izvestiya Vuzov. Tekhnologiya Tekstilnoi Promyshlennosti.* 2021;(6):103–106. (In Russ.).

15. Гуняева А.Г., Сидорина А.И., Курносов А.О., Клименко О.Н. Полимерные композиционные материалы нового поколения на основе связующего ВСЭ-1212 и наполнителей, альтернативных наполнителям фирм Porcher Ind. и Toho Tenax. Авиационные материалы и технологии. 2018;3(52):18–26.

https://doi.org/10.18577/2071-9140-2018-0-3-18-26

Gunyaeva A.G., Sidorina A.I., Kurnosov A.O., Klimenko O.N. Polymeric composite materials of new generation on the basis of binder VSE-1212 and the filling agents alternative to ones of Porcher Ind. and Toho Tenax. *Aviatsionnye Materialy i Tekhnologii*. 2018;3(52):18–26. (In Russ.).

https://doi.org/10.18577/2071-9140-2018-0-3-18-26

- Morgan P. Carbon fibers and their composites. London: Taylor and Francis. 2005. 1200 p.
- 17. Park S.-J. Carbon fibers. 2nd ed. Springer, 2018. 366 p. (Springer Series in Materials Science, Vol. 210).
- Frank E., Steudle L.M., Ingildeev D., Spörl J.M., Buchmeiser M.R. Carbon fibers: Precursor systems, processing, structure, and properties. *Angewandte Chemie International Edition in English.* 2014;53(21):5262–5298. https://doi.org/10.1002/anie.201306129
- 19. Вербец Д.Б., Самойлов В.М., Бубненков И.А., Бучнев Л.М., Находнова А.В., Степарева Н.Н. Изменение



структуры и свойств углеродных волокон при графитации с использованием вытяжки или галогенсодержащей среды. В сб.: *Научно-исследовательскому институту конструкционных материалов на основе графита* – 60 лет. М.: Научные технологии, 2020. С. 86–102.

- 20. Beck N.V., Meech S.E., Norman P.R., Pears L.A. Characterisation of surface oxides on carbon and their influence on dynamic adsorbtion. *Carbon*. 2002;40:531–540. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00144-0
- 21. Ho K., Qian H., Bismarck A. Carbon fiber: Surface properties. In: Wiley Encyclopedia of Composites. John Wiley & Sons, Inc., 2011. P. 1–11. https://doi.org/10.1002/9781118097298.weoc024
- 22. Martínez-Alonso A., Jamond M., Montes-Morán M.A., Tascón J.M.D. Microporous texture of activated carbon fibers prepared from aramid fiber pulp. *Microporous and Mesoporous Materials*. 1997;11:303–311. https://doi.org/10.1016/S0927-6513(97)00050-3

Сведения об авторах

Елена Геннадьевна Чеблакова – к.т.н., ст. науч. сотрудник, начальник Испытательного центра углеродных материалов АО «НИИграфит»

(D) ORCID: 0000-0003-4921-095X

🐱 E-mail: EGCheblakova@rosatom.ru

Борис Сергеевич Клеусов – науч. сотрудник Испытательного центра углеродных материалов АО «НИИграфит» **ОССИР:** 0000-0003-3924-2616

E-mail: BSKleusov@rosatom.ru

Вадим Игоревич Сапожников – науч. сотрудник Испытательного центра углеродных материалов АО «НИИграфит» (D ORCID: 0000-0003-3433-3631 E E-mail: ValSapozhnikov@rosatom.ru

E-mail: VAGorina@rosatom.ru

Юлия Алексеевна Малинина – науч. сотрудник Испытательного центра углеродных материалов АО «НИИграфит» *ОRCID*: 0000-0002-7677-2803

E-mail: YAMalinina@rosatom.ru

Артур Радикович Гареев – к.т.н., заместитель директора по науке и инновациям АО «НИИграфит» **ОССИР:** 0000-0001-5934-8456

D URCID: 0000-0001-5934-8456

E-mail: ARGareev@rosatom.ru

Вклад авторов

Е. Г. Чеблакова – определение цели работы, первоначальная редакция, написание статьи.

Б. С. Клеусов – проведение рентгенофазового анализа и атомно-эмиссионного спектрального анализа, участие в обсуждении результатов.

В. И. Сапожников – проведение синхронного термического анализа, участие в обсуждении результатов.

В. А. Горина – проведение компьютерной томографии и определение поверхностных свойств, участие в обсуждении результатов.

Ю. А. Малинина – определение функциональных групп, участие в обсуждении результатов.

А. Р. Гареев – постановка задачи исследования, общая редакция статьи, участие в обсуждении результатов.

Статья поступила 27.09.2022 г. Доработана 01.12.2022 г. Принята к публикации 09.12.2022 г.

Information about the Authors

Elena G. Cheblakova – Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Head of Testing Center of Carbon Materials of NIIgraphite JSC *ORCID*: 0000-0003-4921-095X *E-mail:* EGCheblakova@rosatom.ru

Boris S. Kleusov – Researcher of Testing Center of Carbon Materials of NIIgraphite JSC

D ORCID: 0000-0003-3924-2616 E-mail: BSKleusov@rosatom.ru

Vadim I. Sapozhnikov – Researcher of Testing Center of Carbon Materials of NIIgraphite JSC

(D) ORCID: 0000-0003-3433-3631

E-mail: VaISapozhnikov@rosatom.ru

Valentina A. Gorina – Researcher of Testing Center of Carbon Materials of NIIgraphite JSC

D ORCID: 0000-0002-7470-5578

E-mail: VAGorina@rosatom.ru

Yuliya A. Malinina – Researcher of Testing Center of Carbon Materials of NIIgraphite JSC

(D) ORCID: 0000-0002-7677-2803

📨 **E-mail:** YAMalinina@rosatom.ru

Artur R. Gareev – Cand. Sci. (Eng.), Deputy Director for Science and Innovation of NIIgraphite JSC

ORCID: 0000-0001-5934-8456

🗖 **E-mail:** ARGareev@rosatom.ru

Contribution of the Authors

E. G. Cheblakova – formulated the research objectives, carried out the initial draft of the article, and authored the manuscript.

B. S. Kleusov – conducted X-ray phase analysis and atomic emission spectral analysis, contributed to result discussions.

V. I. Sapozhnikov – performed synchronous thermal analysis, participated in result discussions.

V. A. Gorina – carried out computer tomography and assessed surface properties, contributed to result discussions.

Yu. A. Malinina – identified functional groups, participated in result discussions.

A. R. Gareev – framed the research objectives, oversaw general article editing, and participated in result discussions.

Received 27.09.2022 Revised 01.12.2022 Accepted 09.12.2022



Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы Refractory, Ceramic and Composite Materials



УДК 621.762

https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-4-41-50

Научная статья Research article



In situ исследование механических свойств и структурных превращений при нагреве твердых сплавов WC-TaC-Co в колонне просвечивающего электронного микроскопа

А. А. Зайцев , П. А. Логинов, Е. А. Левашов

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

💌 aazaitsev@bk.ru

- Аннотация. Методом пикоиндентирования изучена твердость ламели переменной толщины, вырезанной из массивного мелкозернистого твердого сплава WC-6 %Co-0,2 %TaC с размером зерна около 0,5 мкм. Пикоиндентирование проводилось алмазным индентором Берковича с радиусом закругления около 50 нм, а обработка экспериментальных кривых выполнена по модели Оливера-Фарра. Показано, что значения твердости, получаемые при пикоиндентировании ламели, существенно зависят от ее толщины. Твердость электронно-прозрачного участка (толщина менее 100 нм) ламели составляет 11,3 ± 2,8 ГПа, а электронно-непрозрачного (толщина более 200 нм) – 20,8 ± 1,2 ГПа. Пониженные значения твердости в электроннопрозрачных объектах (толщина ~100 нм) предположительно связаны с комбинацией нескольких факторов: возможным изгибом тонких кобальтовых прослоек, наличием краевого эффекта и близко расположенных стоков дефектов структуры, в роли которых выступает поверхность ламели. Выполнены *in situ* ПЭМ-исследования структурных превращений при нагреве ламели WC-6 %Co-0,2 %TaC, в том числе в присутствии оксидных фаз (WO). Оксидные фазы на поверхности ламели были получены в результате окисления ламели при температуре 200 °С в воздушной атмосфере. Показано, что при нагреве до 500 °С существенных изменений структуры не наблюдается, а при температуре 600 °С начинается быстрое утонение кобальтовых прослоек за счет интенсивной поверхностной диффузии кобальта. Одновременно с этим зафиксировано образование в связке наноразмерных частиц фазы Со₂W₂C дисперсностью от 5 до 20 нм, которые появляются по причине смещения равновесного фазового состава твердого сплава из двухфазной области WC + ү в трехфазную WC + ү + Co₃W₃C в результате окисления ламели.
- **Ключевые слова:** твердые сплавы, *in situ* испытания, пикоиндентирование, твердость, деформация, карбид тантала, окисление твердых сплавов
- **Благодарности:** Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (проект № 0718-2020-0034).
- **Для цитирования:** Зайцев А.А., Логинов П.А., Левашов Е.А. *In situ* исследование механических свойств и структурных превращений при нагреве твердых сплавов WC–TaC–Co в колонне просвечивающего электронного микроскопа. *Известия вузов.* Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2023;17(4):41–50. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-4-41-50



In situ study of mechanical properties and structural transformations during heating of WC-TaC-Co cemented carbides in a transmission electron microscope column

A. A. Zaitsev[®], P. A. Loginov, E. A. Levashov

National University of Science and Technology "MISIS" 4 Bld. 1 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russia

🖂 aazaitsev@bk.ru

Abstract. This study investigated the hardness of lamella with varying thickness, obtained from a massive, fine-grained cemented carbide comprising WC–6 %Co–0.2 %TaC, characterized by an average grain size of approximately 5 μ m. The picoindentation method was employed for this analysis. Picoindentation was carried out using a Berkovich diamond indenter with a radius of curvature around 50 nm, and the experimental data were analyzed using the Oliver–Pharr model. The results revealed a significant correlation between hardness and lamella thickness. The hardness of the electron transparent section (thickness less than 100 nm) of the lamella measured 11.3±2.8 GPa, while the electron nontransparent section (thickness more than 200 nm) exhibited a hardness of 20.8±1.2 GPa. The lower hardness in electron transparent objects (thickness ~100 nm) is likely attributed to a combination of factors, including the potential bending of thin cobalt layers, the presence of edge effect, and closely spaced structural defect dislocations on the lamella surface. *In situ* TEM studies were conducted to examine structural transformations during the heating of WC–6 %Co–0.2 %TaC lamella, including in the presence of oxide phases (WO_x). Oxide phases on the lamella's surface were generated by oxidizing the lamella at 200 °C in an air atmosphere. The results indicated that heating up to 500 °C did not bring about significant changes in the structure. However, at 600 °C, there was a notable thinning of cobalt layers due to intense surface diffusion of cobalt. Simultaneously, the formation of nanosized particles of the Co₃W₃C phase, ranging in size from 5 to 20 nm, was observed in the binder. These particles resulted from a shift in the equilibrium phase composition of the carbide, changing from a two phase region (WC + γ) to a three phase region (WC + γ + Co₃W₃C) as a consequence of the lamella's oxidation.

Keywords: hardmetals, in situ testing, picoindentation, hardness, deformation, tantalum carbide, oxidation of hardmetals

- **Acknowledgements:** This research was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. 0718-2020-0034).
- For citation: Zaitsev A.A., Loginov P.A., Levashov E.A. In situ study of mechanical properties and structural transformations during heating of WC-TaC-Co cemented carbides in a transmission electron microscope column. Powder Metallurgy and Functional Coatings. 2023;17(4):41–50. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-4-41-50

Введение

Твердые сплавы представляют собой композиционный материал, состоящий из твердого карбидного скелета и пластичной металлической связки на основе металлов группы железа. Благодаря своим уникальным эксплуатационным характеристикам твердосплавный инструмент широко используется в металлообрабатывающей и горнодобывающей отраслях промышленности, а также при строительных работах и в машиностроении.

В металлообрабатывающей и горнодобывающей отраслях промышленности наибольшая экономия обычно достигается за счет увеличения скорости резания металлов и бурения горных пород, что приводит к повышенным нагрузкам на инструмент и высоким температурам, которые могут достигать на поверхности инструмента 1000 °С и более. Высокие контактные напряжения могут вызвать существенную пластическую деформацию режущих кромок

твердых сплавов, и зачастую именно пластическая деформация определяет срок службы инструмента. Исследование пластической деформации твердых сплавов при повышенных температурах [1] показало, что карбидный скелет разрушается при высокотемпературной деформации, что ведет к образованию прослоек связующей фазы между зернами WC и облегчает процесс зернограничного скольжения.

На протяжении последних лет предпринимались попытки повысить сопротивление пластической деформации твердых сплавов за счет легирования карбидами тугоплавких металлов [2–5]. В различных работах использовались добавки Mo_2C [6–11], TiC и TaC [12–19]. Было установлено, что небольшие добавки TaC существенно увеличивают сопротивление пластической деформации твердых сплавов при повышенных температурах. Выдвинута гипотеза, что тантал влияет на величину межфазной энергии на границах WC/Co и WC/WC, приводя в результате к упрочнению карбидного скелета [18]. Вместе с тем

механизм влияния карбида тантала на механические и высокотемпературные свойства твердых сплавов недостаточно изучен, о чем свидетельствуют данные работы [20].

Последние несколько десятков лет интенсивно развиваются новые подходы к исследованию механических свойств и структурных характеристик материалов; в частности, к таким подходам относятся микромеханические испытания [21; 22], а также изучение структурных превращений при нагреве электронно-прозрачных объектов непосредственно в колонне просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) [23–25]. Подобные исследования дают большие массивы фундаментальной информации, позволяющие глубже понимать механизмы деформации и разрушения массивных материалов, а также предсказывать их эксплуатационные свойства.

Целью настоящей работы являлось изучение механических свойств при комнатной температуре и структурных превращений при повышенных температурах твердых сплавов, содержащих добавки ТаС. Исследования проводились *in situ* непосредственно в колонне просвечивающего электронного микроскопа при комнатных и повышенных температурах.

Методика эксперимента

Объектом исследования в данной работе являлся мелкозернистый твердый сплав WC–6 %Co–0,2 %TaC, полученный из смеси порошков WC, Co и TaC. Из массивного образца твердого сплава методом фокусированного ионного пучка на установке «FEI Quanta 200 3D» (FEI Company, CША) для проведения эксперимента по пикоиндентированию была вырезана ламель и напаяна на специальный держатель, как показано на рис. 1.

Пикоиндентирование [26] проводили *in situ* в колонне ПЭМ с помощью держателя «Hysitron PI 95 ТЕМ Picoindenter» (Bruker, США), предназначенного для механических испытаний и оснащенного алмазным индентором Берковича. Сьемку процесса индентирования осуществляли *in situ* в колонне ПЭМ JEM-2100 (JEOL Ltd., Япония). Ламель имела длину около 11 мкм и включала два участка с переменной толщиной: один из них был электронно-прозрачный (т.е. толщина лежала в диапазоне от 70 до 120 нм), а другой – не прозрачный для электронного пучка (толщина более 200 нм).

Согласно известной модели Оливера–Фарра [27], применимой для обработки результатов пикоиндентирования, твердость определяется по уравнению

$$H = F_{\rm max}/A,\tag{1}$$

где F_{max} – максимальная нагрузка, Н; A – площадь контакта индентора с образцом, м².

Площадь контакта с учетом радиуса закругления реального индентора Берковича (около 50 нм) определялась из выражения

$$A = 24,5h_c^2 + 1,65 \cdot 10^{-6}h_c.$$
 (2)

Глубину контакта индентора с образцом (h_c , м) вычисляли по формуле

$$h_c = h_{\max} - 0,75F_{\max} \left(\frac{dh}{dF}\right)_{F_{\max}},$$
(3)

где h_{max} – максимальная глубина проникновения индентора, м.

Нагрев ламели был выполнен в держателе «Gatan heating holder 652» (Gatan, США) посредством про-



Рис. **1**. Внешний вид ламели перед началом испытаний по пикоиндентированию *Fig.* **1**. Appearance of the lamella before picoindentation tests

пускания электрического тока через опоясывающий ламель танталовый нагреватель кольцевой формы. Скорость нагрева составляла 50 ± 5 К/мин; для изучения структуры сплава были выбраны температуры 300, 400, 500 и 600 °С. Съемку структуры проводили *in situ* в колонне ПЭМ JEM-2100 (JEOL Ltd., Япония) при фиксированных температурах после выдержки в несколько минут, необходимой для выравнивания приводящих к дрейфу образца температурных градиентов. Продолжительность съемки составляла от 15 до 20 мин, после чего включался нагрев.

Результаты и их обсуждение

Средний размер зерна изученного твердого сплава состава WC-6 %Co-0,2 %TaC составлял около 0,5 мкм (рис. 2), толщины кобальтовых прослоек



Рис. 2. Карты распределения элементов в электронно-прозрачной части ламели твердого сплава WC-6 %Co-0,2 %TaC *a* – изображение, полученное в режиме СТЭМ; *б*-*д* – изображения, полученные в характеристическом излучении W, Ta, Co, C, соответственно

Fig. 2. EDS maps of electron-transparent part of the WC–6 %Co–0.2 %TaC lamella *a* – STEM image; *δ*−*∂* – W, Ta, Co and C EDS maps, respectively находились в диапазоне от 100 до 200 нм. Таким образом, соотношение размеров индентора и структурных составляющих сплава позволяет утверждать, что при пикоиндентировании одновременно деформировались несколько зерен карбидной фазы и кобальтовых прослоек, а полученные значения пикотвердости характеризуют значение твердости всего композита, а не отдельных структурных составляющих.

На рис. 3 приведены две характерные кривые, полученные при пикоиндентировании твердого сплава. Была проведена серия измерений из 12 отдельных уколов в различных частях ламели при максимальной нагрузке испытания 900 мкН; выдержка при максимальной нагрузке составляла 5 с. Полученные кривые можно сгруппировать по величине максимального проникновения индентора (h_{max}). К первой группе относятся уколы с глубиной проникновения от 100 до 115 нм, ко второй – от 50 до 60 нм, причем все уколы первой группы были сделаны с тонкого (электронно-прозрачного) участка ламели, а уколы второй группы – с толстого участка ламели. Из рис. 3 видно, что при максимальной нагрузке наблюдается слабое смещение испытательной системы (дрейф) на величины от 1 нм (рис. 3, a) до 2 нм (рис. 3, δ), что составляет от 2 до 4 % максимальной глубины про-



Рис. 3. Характерные кривые индентирования в координатах «нагрузка–перемещение» *а* – для электронно-непрозрачного участка ламели *б* – для электронно-прозрачного участка ламели

 Fig. 3. Typical indentation curves in "load–displacement" coordinates
 a – electron-nontransparent part of the lamella
 b – electron-transparent part of the lamella никновения индентора. Таким образом, смещение испытательной системы оказывает слабое влияние на форму кривой «перемещение–нагрузка». Скорость дрейфа составляет от 0,2 до 0,4 нм/с при нагрузке 900 мкН, но поскольку зависимость скорости дрейфа от нагрузки не известна, то корректировка экспериментальных данных не проводилась.

На рис. 4 показана видеограмма процесса индентирования тонкого участка ламели. Видно, что в процессе испытания индентор контактировал с несколькими зернами WC и кобальтовыми прослойками между ними. После индентирования электронно-прозрачной части ламели образование трещин и дефектов не зафиксировано (рис. 4, *г*).

Результаты пикоиндентирования были обработаны по модели Оливера–Фарра [22], рассчитанные значения твердости обобщены в таблице.

Твердость электронно-прозрачного участка ламели составляет $11,3 \pm 2,8$ ГПа, а электронно-непрозрачного – $20,8 \pm 1,2$ ГПа. Индентирование электронно-прозрачной части ламели сопровождается существенно большими деформациями, что занижает значения твердости и приводит к большей дисперсии результатов. Вероятная причина такого снижения – краевые эффекты и близость стоков дефектов структуры, в роли которых часто выступает поверхность образца. Близость стоков объясняет в том числе большую пластичность объектов нанометрового диапазона при *in situ* микромеханических испытаниях.

Результаты обработки кривых пикоиндентирования по модели Оливера–Фарра

Picoindentation curve results analized
using the Oliver–Pharr model

№ измерения	Место индентирования	<i>Н_i</i> , ГПа	<i>Н</i> , ГПа
1		13,2	
2		6,7	
3	Электронно-	8,9	112 ± 28
4	прозрачная часть ламели	13,3	$11,5 \pm 2,6$
5		12,4	
6		13,0	
7		19,6	
8	_	22,1	
9	Электронно- непрозрачная часть ламели	19,3	20.8 ± 1.2
10		21,3	$20,0 \pm 1,2$
11		20,8	
12		21,9	

Другой возможной причиной, искажающей результаты пикоиндентирования, может быть изгиб кобальтовых прослоек. Вероятно, при пикоиндентировании происходит переход от чисто сжимающих к смешанным изгибающе-сжимающим нагрузкам.

Значения твердости с электронно-непрозрачного участка хорошо коррелируют с литературными дан-



Рис. 4. Видеограмма процесса пикоиндентирования электронно-прозрачной части ламели *F*, мкН: 0 (*a*, до начала индентирования); 450 (*b*); 900 (*b*); 0 (*c*, после индентирования, индентор отведен)

Fig. 4. Videogram of the picoindentation of electron-transparent section of the lamella *F*, μ N: 0 (*a*, before indentation); 450 (δ); 900 (ϵ); 0 (*z* after indentation, the indenter is pulled back)

ными, согласно которым для массивных образцов субмикронных сплавов WC–6 %Со твердость варьируется от 18 до 20 ГПа [28].

Как уже было отмечено, при эксплуатации твердых сплавов и для резания металлов, и для добычи полезных ископаемых наблюдается локальное повышение температуры до 1000 °С и более. Такое возрастание температуры контактирующих с воздухом поверхностных слоев инструмента приводит к образованию оксидов за счет взаимодействия с атмосферным кислородом, что добавляет к абразивному (или гидроабразивному) коррозионно-абразивное изнашивание. Поэтому изучение структурных превращений поверхностных слоев твердого сплава при нагреве в окислительной атмосфере является важным с точки зрения понимания динамики процессов, происходящих при эксплуатации твердосплавного инструмента.

Для изучения особенностей структурных превращений ламелей при нагреве в колонне просвечивающего электронного микроскопа в присутствии оксидных фаз была изготовлена ламель из мелкозернистого твердого сплава WC–6 %Co–0,2 %TaC. В колонне ПЭМ поддерживается глубокий вакуум (менее 10^{-5} Па), и создание окислительной атмосферы, пусть даже сильно разреженной, не представляется возможным. Поэтому ламель была подвергнута окислению при t = 200 °C в течение 4 ч в воздушной атмосфере. Такие мягкие условия окисления позволили создать на поверхности ламели окисленный слой, который при дальнейшем повышении температуры должен служить источником кислорода.

ПЭМ-изображения структуры ламели после окисления приведены на рис. 5. Образец имел традиционную структуру твердого сплава с ограненными зернами WC размером от 0,2 до 0,6 мкм, окруженными матрицей γ -фазы (твердый раствор на основе кобальта), с толщиной прослоек от 50 до 250 нм. Как видно из рис. 5, δ , в связующей γ -фазе присутствуют игловидные частицы диаметром около 5 нм, состав которых предположительно можно описать формулой W_xTa_yCo_zC_u. Поверхность зерен WC равномерно покрыта наночастицами размером от 5 до 30 нм, которые, по данным микрорентгеноспектрального анализа (MPCA), являются оксидами вольфрама WO_x с переменной стехиометрией.

Отметим, что наличие меди, по данным МРСА (рис. 5, ∂), является артефактом и объясняется напайкой ламели на медный держатель. Оксидных частиц в кобальтовой фазе не обнаружено, что подтверждает большее сродство к кислороду вольфрама, чем кобальта.

Для изучения поведения окисленного твердого сплава после нагрева ламель была нагрета в колонне ПЭМ до температур 400, 500 и 600 °С – изображе-

ния структуры сплава после нагревов приведены на рис. 6, 7 и 8 соответственно.

До температуры 500 °С существенных изменений в структуре ламели не наблюдается. Зафиксировано некоторое утонение кобальтовых прослоек, что усиливает контраст фазы $W_x Ta_y Co_z C_u$. При t = 600 °С начинается быстрое утонение кобальтовых прослоек, ведущее к образованию дырок (рис. 8, δ). Перераспределение кобальта по поверхности образца (включая поверхность зерен карбида вольфрама) происходит, по-видимому, по механизму поверхностной диффузии. Данный эффект был установлен при нагреве ламели из твердого сплава, не подвергнутого окислению, в работе [29]. В случае зерен, покрытых наночастицами WO_x , капельные скопления кобальтовой фазы не образуются, что объясняется низкой смачиваемостью кобальтом оксидных частиц.



Рис. 5. ПЭМ-изображения ламели из мелкозернистого твердого сплава WC-6 %Co-0,2 %TaC после окисления *a* – общий вид ламели; *δ* – структура γ-фазы с наночастицами, состоящими из W_xTa_yCo_zC_u; *в*, *г* – участки ламели с хорошо видимыми наночастицами оксидной фазы на поверхности зерен WC; *д* – спектр ЭДС с области, показанной на рис. 5, *в*

Fig. 5. TEM images of the fine-grained WC–6 %Co–0.2 %TaC lamella after oxidation

a – general view of the lamella; *δ* – γ-phase structure with of W_xTa_yCo_zC_u nanoparticles; *σ*, *z* – lamella areas with clearly visible nanoparticles of the oxide phase on the surface of WC grains; *∂* – EDS spectrum from the region depicted in Fig. 5, *σ*





Рис. **6**. ПЭМ-изображения ламели из твердого сплава WC–6 %Co–0,2 %TaC после нагрева до 400 °C *Fig.* **6**. TEM images of the WC–6 %Co–0.2 %TaC lamella after heating to 400 °C



Рис. **7**. ПЭМ-изображения ламели из твердого сплава WC–6 %Co–0,2 %TaC после нагрева до 500 °C *Fig.* **7**. TEM images of the WC–6 %Co–0.2 %TaC lamella after heating to 500 °C

Другим явлением, происходящим в γ -фазе при *t* = 600 °C, является формирование равноосных наночастиц с размерами от 5 до 20 нм, которые хорошо видны на рис. 8, *г*. По результатам расшифровки микродифракции (см. вставку рис. 8, *в*) от этой фазы были найдены следующие межплоскостные расстояния, нм: 0,239, 0,205 и 0,1846, что соответствует отражениям от плоскостей с кристаллографическими индексами (422), (440) и (620) фазы Co₃W₃C (табличные межплоскостные расстояния 0,2269, 0,1965





Рис. 8. ПЭМ-изображения ламели из твердого сплава WC–6 %Co–0,2 %TaC после нагрева до 600 °C *Fig. 8.* TEM images of the WC–6 %Co–0.2 %TaC lamella after heating to 600 °C

и 0,1758 нм соответственно). Заметное расхождение экспериментальных и табличных значений межплоскостных расстояний может быть объяснено температурным расширением кристаллической решетки. Пренебрегая анизотропией линейного коэффициента расширения фазы Co₃W₃C (около 9·10⁻⁶ K⁻¹) при 600 °C, табличные периоды решетки увеличатся до 0,23212, 0,20172 и 0,18102 нм, что гораздо лучше совпадает с экспериментальными данными. Формирование фазы Со₃W₃C является следствием смещения баланса углерода из-за окисления ламели, приводящего к смещению равновесного фазового состава твердого сплава из двухфазной области $WC + \gamma$ в трехфазную $WC + \gamma + Co_3W_3C$. Помимо поверхностной диффузии кобальта и формирования фазы Co₃W₃C зафиксировано появление частиц WO₂

на краях ламели. Некоторые из этих частиц имели форму нановолокон с диаметром около 30 нм и длиной порядка 0,8 мкм. Состав этих частиц был изучен MPCA и, как показано на рис. 9, соответствует оксиду вольфрама со стехиометрией, близкой WO₂.

Заключение

Методом пикоиндентирования проведены исследования твердости ламели переменной толщины, изготовленной из сплава WC-6 %Co-0,2 %TaC. Показано, что значения твердости, получаемые при пикоиндентировании ламели, существенно зависят от ее толщины. Твердость электронно-прозрачного участка ламели составляет 11,3 ± 2,8 ГПа, а электронно-непрозрачного – 20,8 ± 1,2 ГПа. Пониженные



Рис. 9. Результаты МРСА оксидных частиц, сформировавшихся на краях ламели из твердого сплава WC–6 %Co–0,2 %TaC после нагрева до 600 °C

Fig. 9. EPMA results of oxide particles formed at the edge of the WC-6 %Co-0.2 %TaC lamella after heating to 600 °C

значения твердости в электронно-прозрачных объектах (толщина ~100 нм) предположительно связаны с комбинацией нескольких факторов: возможным изгибом тонких кобальтовых прослоек, наличием краевого эффекта и близко расположенных стоков дефектов структуры, в роли которых выступает поверхность ламели.

Выполнены *in situ* ПЭМ-исследования структурных превращений при нагреве сплава WC–Co–TaC, в том числе в присутствии оксидных фаз. Показано, что при нагреве до 500 °C существенных изменений структуры не наблюдается, а при температуре 600 °C начинается быстрое утонение кобальтовых прослоек за счет интенсивной поверхностной диффузии кобальта. Одновременно с этим зафиксировано образование в связке наноразмерных частиц фазы Co_3W_3C дисперсностью от 5 до 20 нм, которые появляются по причине смещения фазового состояния твердого сплава из двухфазной в трехфазную область в результате окисления ламели.

Список литературы / References

- Östberg G., Buss K., Christensen M., Norgren S., Andrén H.-O., Mari D., Wahnström G., Reineck I. Mechanisms of plastic deformation of WC–Co and Ti(C, N)– WC–Co. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2006;4(1-2):135–144. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2005.04.009
- Lay S., Hamar-Thibault S., Lackner A. Location of VC in VC, Cr₃C₂ codoped WC–Co cermets by HREM and EELS. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2002;20(1):61–69. https://doi.org/10.1016/S0263-4368(01)00071-3
- Yamamoto T., Ikuhara Y., Watanabe T., Sakuma T., Taniuchi Y., Okada K., Tanase T. High resolution microscopy study in Cr₃C₂-doped WC–Co. *Journal of Materials Science*. 2001;36:3885–3890.
- https://doi.org/10.1023/A:1017953701641
 Jaroenwald A., Yamamoto T., Ikuhara Y., Sakuma T., Taniuchi T., Okada K., Tanase T. Segregation of vanadium at the WC/Co interface in VC-doped WC-Co. *Journal of Materials Research*. 1998;13(9):2450-2452. https://doi.org/10.1557/JMR.1998.0341
- Roebuck B., Gee M.G. TiC and Ti(C,N) cermet microstructures. In: *Proc. 12th Int. Plansee Seminar*. Eds. H. Bildstein, H.M. Ortner. Innsbruck, Tirol, 1989. Vol. 2. P. 1–29.
- Viatte T., Bolognini S., Cutard T., Feusier G., Mari D., Benoit W. Investigation into the potential of a composite combining toughness and plastic deformation resistance. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 1999;17(1-3):79–89. https://doi.org/10.1016/S0263-4368(98)00044-4
- Cutard T., Bolognini S., Feusier G., Verdon C., Viatte T., Benoit W. Microstructure and mechanical properties of Ti(C, N)–Mo₂C–(Ni, Co) cermets as a function of their initial chemical composition. *Key Engineering Materials*.

1997;132–136:747–750. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM. 132-136.747

- Feusier G., Cutard T., Verdon C., Viatte T., Benoit W. High temperature properties of TiCN–Mo₂C–Co cermets studied by mechanical spectroscopy. *Journal de Physique IV*. 1996;6:C8-751–C8-754. https://doi.org/10.1051/jp4:19968163
- Bolognini S., Feusier G., Mari D., Viatte T., Benoit W. High temperature mechanical behaviour of Ti(C, N)–Mo– Co cermets. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 1998;16(4-6):257–268. https://doi.org/10.1016/S0263-4368(98)00033-X
- Viatte T., Cutard T., Feusier G., Benoit W. High temperature mechanical properties of Ti(C, N)–Mo₂C–Ni cermets studied by internal friction measurements. *Journal de Physique IV*.1996;6:C8-743–C8-746. https://doi.org/10.1051/jp4:19968161
- Qiu H., Li X., Pan C., Fan J., Qu S. Effect of Mo₂C addition on the formation of core-rim structure and mechanical properties of Ti(C, N)–WC–Mo₂C–(Ni, Co) cermet. *Journal of Materials Research and Technology*. 2023;25:750–762. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.05.224
- Östberg G., Buss K., Christensen M. Norgren S., Andrén H.-O., Mari D., Wahnström G., Reineck I. Effect of TaC on plastic deformation of WC–Co and Ti(C, N)–WC–Co. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2006;24(1-2):145–154. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2005.04.010
- 13. Mahmoodan M., Aliakbarzadeh H., Gholamipour R. Microstructural and mechanical characterization of high energy ball milled and sintered WC–10 wt.%Co–xTaC nano powders. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2009;27:801–805. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2009.02.001
- 14. Zaitsev A.A., Korotitskiy A.V., Levashov E.A., Avdeenko E.N. Compressive creep of coarse-grain WC–Co and WC–TaC–Co hardmetals with uniform microstructure comprising rounded WC grains. *Materials Science and Engineering: A.* 2020;795:139998. https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139998
- Buitrago J.D.R., Plazas A.F.G., Quintero L.K.H. Influence of TiC and Cr₃C₂ additions on the mechanical properties of a (W–Ti–Cr)C–Co sintered hardmetal. *Journal of Materials Research and Technology*. 2019;8(6):5736–5744. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.09.042
- Exner H.E. Physical and chemical nature of cemented carbides. *International Metals Reviews*. 1979;24(1):149–173. https://doi.org/10.1179/imtr.1979.24.1.149
- Rolander U., Weinl G., Zwinkels M. Effect of Ta on structure and mechanical properties of (Ti,Ta,W)(C,N)–Co cermets. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2001;19(4-6):325–328. https://doi.org/10.1016/S0263-4368(01)00042-7
- Upadhyaya G.S. Materials science of cemented carbides An overview. *Materials and Design*. 2001;22(6):483–489. https://doi.org/10.1016/S0261-3069(01)00007-3
- **19.** Farag S., Konyashin I., Ries. B. The influence of grain growth inhibitors on the microstructure and properties of submicron, ultrafine and nano-structured hardmetals A review. *International Journal of Refractory Metals and*



Hard Materials. 2017;77:12–30. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.07.003

- 20. Li N., Zhang W., Du Y., Xie W., Wen G., Wang S. A new approach to control the segregation of (Ta, W)C cubic phase in ultrafine WC–10Co–0.5Ta cemented carbides. *Scripta Materialia*. 2015;100:48–50. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.12.009
- Nili H., Kalantar-zadeh K., Bhaskaran M., Sriram S. *In* situ nanoindentation: Probing nanoscale multifunctionality. Progress in Materials Science. 2013;58(1):1–29. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.08.001
- 22. Taheri M.L., Stach E.A., Arslan I., Crozier P.A., Kabius B.C., LaGrange T., Minor A.M., Takeda S., Tanase M., Wagner J.B., Sharma R. Current status and future directions for *in situ* transmission electron microscopy. *Ultramicroscopy*. 2016;170:86-95.

https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2016.08.007

- **23.** Yoreo J.J.De. In-situ liquid phase TEM observations of nucleation and growth processes. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 2016;62(2):69–88. https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2016.04.003
- 24. Song Z., Xie Z.-H. A literature review of in situ transmission electron microscopy technique in corrosion studies. *Micron.* 2018;112:9–83. https://doi.org/10.1016/j.micron.2018.04.011

- 25. Chen L.J., Wu W.W. In situ TEM investigation of dynamical changes of nanostructures. *Materials Science and Engineering: R: Reports.* 2010;70(3-6):303–319. https://doi.org/10.1016/j.mser.2010.06.014
- 26. Bhushan B., Kulkarni A.V., Bonin W., Wyrobek J.T. Nanoindentation and picoindentation measurements using a capacitive transducer system in atomic force microscopy. *Philosophical Magazine A*. 1996;74(5): 1117–1128. https://doi.org/10.1080/01418619608239712
- 27. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*. 1992;7:1564–1583. https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564
- 28. Konyashin I., Ries B., Lachmann F. Near-nano WC–Co hardmetals: will they substitute conventional coarsegrained mining grades? *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2010;28(4):489–497. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2010.02.001
- 29. Zaitsev A.A., Konyashin I., Loginov P.A., Levashov E.A., Orekhov A.S. Radiation-enhanced high-temperature cobalt diffusion at grain boundaries of nanostructured hardmetal. *Materials Letters*. 2021;294:129746. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129746

Сведения об авторах

Александр Анатольевич Зайцев – к.т.н., ст. науч. сотрудник лаборатории «In situ диагностика структурных превращений» Национального исследовательского технологического университета «МИСИС» (НИТУ МИСИС)

ORCID: 0000-0001-6934-9137

📨 **E-mail:** aazaitsev@bk.ru

Павел Александрович Логинов – к.т.н., ст. науч. сотрудник лаборатории «*In situ* диагностика структурных превращений» НИТУ МИСИС

(D) ORCID: 0000-0003-2505-2918 **∞** E-mail: pavel.loginov.misis@list.ru

Евгений Александрович Левашов – д.т.н., проф., акад. РАЕН, заведующий кафедрой порошковой металлургии и функциональных покрытий НИТУ МИСИС, директор Научно-учебного центра СВС МИСИС-ИСМАН

D ORCID: 0000-0002-0623-0013 Section 2007 Se

Вклад авторов

А. А. Зайцев – формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, подготовка текста, формулировка выводов.

П. А. Логинов – осуществление расчетов, проведение испытаний образцов.

Е. А. Левашов – формирование основной концепции, подготовка текста, формулировка выводов.

> Статья поступила 24.05.2023 г. Доработана 19.09.2023 г. Принята к публикации 28.09.2023 г.

Information about the Authors

Alexander A. Zaitsev – Cand. Sci. (Eng.), Senior Research Scientist of the Laboratory "*In situ* diagnostics of structural transformations", National University of Science and Technology "MISIS" (NUST MISIS)

ORCID: 0000-0001-6934-9137 **E-mail:** aazaitsev@bk.ru

Pavel A. Loginov – Cand. Sci. (Eng.), Senior Research Scientist of the Laboratory "*In situ* diagnostics of structural transformations", NUST MISIS

D **ORCID**: 0000-0003-2505-2918 **E-mail:** pavel.loginov.misis@list.ru

Evgeny A. Levashov – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Acad. of the Russian Academy of Natural Science, Head of the Department of Powder Metallurgy and Functional Coatings of NUST MISIS, Head of the Scientific-Educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN

D ORCID: 0000-0002-0623-0013

E-mail: levashov@shs.misis.ru

Contribution of the Authors

A. A. Zaitsev – conceptualization of the research, defining study objectives, writing the article, and formulating conclusion.

P.A. Loginov – conducted calculations and performed sample testing.

E. A. Levashov – contributed to the conceptualization of the research, defining study objectives, writing the article, and formulating conclusion.

Received 24.05.2023 Revised 19.09.2023 Accepted 28.09.2023







УДК 621.762; 62-408.2

https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-4-51-58

Научная статья Research article

(1)(5)



А. А. Бурков , М. А. Кулик

Институт материаловедения Хабаровского федерального исследовательского центра Дальневосточного отделения РАН

Россия, 680042, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 153

💌 burkovalex@mail.ru

- Аннотация. Известно, что хром в составе металлических композиций формирует плотные пассивирующие пленки, замедляющие коррозию. Новое Fe–Cr–Cu-покрытие осаждено на сталь Cr3 электроискровой обработкой в анодной смеси, состоящей из медных и титановых гранул с добавлением порошка хрома в количестве от 4,85 до 13,26 мас. %. Привес катода увеличивался почти двукратно с ростом добавки порошка хрома в анодную смесь. Структуру покрытий исследовали методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектрометрии. Фазовый состав покрытий представлен феррохромом и медью. Показано, что предложенная методика электроискровой обработки позволяет получать Fe–Cr–Cu-покрытия со средней концентрацией хрома от 55 до 83 аг. %. Среднее содержание меди в приготовленных покрытиях находилось в диапазоне от 5 до 16 аг. %. Наибольшая концентрация хрома наблюдалась в покрытии, приготовленном с добавкой 13,26 мас. % Cr в анодную смесь. Коррозионное поведение покрытий исследовали методами потенциодинамической поляризации и импедансной спектроскопии в 3,5 %-ном растворе NaCl. Поляризационные испытания показали, что нанесение Fe–Cr–Cu-покрытий на сталь Cr3 позволяет повысить ее коррозионный потенциал от 12 до 19 % и снизить ток коррозии от 1,5 до 3,4 раза. Микротвердость поверхности покрытий составляла от 3,08 до 4,37 ГПа, а коэффициент трения от 0,75 до 0,91. Максимальная твердость и наименьший коэффициент трения наблюдались у покрытия с наибольшим содержанием хрома. Показано, что Fe–Cr–Cu-покрытия позволяют улучшить износостойкость поверхности стали Cr3 от 1,5 до 3,8 раз.
- **Ключевые слова:** покрытия Fe–Cr–Cu, электроискровое легирование, сталь Ст3, плотность тока коррозии, коэффициент трения, твердость, износ
- Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-01108-23-02 (тема № 123020700174-7 «Создание и исследование новых металлических, керамических, интерметаллидных, композиционных материалов и наноструктурных покрытий с высокими физико-химическими и эксплуатационными свойствами»).
- **Для цитирования:** Бурков А.А., Кулик М.А. Электроискровое осаждение покрытий Fe–Cr–Cu на сталь Ct 3. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2023;17(4):51–58. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-4-51-58

Electrospark deposition of Fe-Cr-Cu coatings on St3 steel

A. A. Burkov^a, M. A. Kulik

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

🖂 burkovalex@mail.ru

Abstract. It is well-known that chromium in metallic compositions forms dense passivating films that slow down corrosion. The new Fe-Cr-Cu coating was applied on St3 steel through electrospark deposition in an anode mixture consisting of copper and titanium granules, with the addition of chromium powder ranging from 4.85 to 13.26 wt. %. The weight gain of the cathode increased



nearly twofold with the addition of chromium powder to the anode mixture. The structure of the coatings was analyzed through *X*-ray phase analysis, scanning electron microscopy, and energy dispersive spectrometry. The phase composition of the coatings consists of ferrochrome and copper. It is demonstrated that the proposed method of electrospark processing allows for the creation of Fe–Cr–Cu coatings with an average chromium concentration ranging from 55 to 83 at. %. The average copper content in the prepared coatings varied from 5 to 16 at. %. The highest concentration of chromium was observed in the coating prepared with the addition of 13.26 wt. % Cr to the anodic mixture. The corrosion behavior of the coatings was investigated using potentiodynamic polarization and impedance spectroscopy in a 3.5 % NaCl solution. Polarization tests have shown that applying Fe–Cr–Cu coatings to St3 steel can increase its corrosion potential by 12 to 19 % and reduce the corrosion current by 1.5 to 3.4 times. The microhardness of the coating surface ranged from 3.08 to 4.37 GPa, and the coefficient of friction ranged from 0.75 to 0.91. The maximum hardness and the lowest coefficient of friction were observed in the coating with the highest chromium content. It has been demonstrated that Fe–Cr–Cu coatings can enhance the wear resistance of the surface of St3 steel by 1.5 to 3.8 times.

Keywords: Fe-Cr-Cu coatings, electrospark deposition, St3 steel, corrosion current density, coefficient of friction, hardness, wear

- **Acknowledgements:** This research has received support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, Governmental contract No. 075-01108-23-02 "Development and study of innovative metallic, ceramic, intermetallic, composite materials and nanostructural coatings with superior physicochemical and operational properties").
- For citation: Burkov A.A., Kulik M.A. Electrospark deposition of Fe–Cr–Cu coatings on St3 steel. Powder Metallurgy and Functional Coatings. 2023;17(4):51–58. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-4-51-58

Введение

Ежегодный ущерб, наносимый экономике коррозией, составляет приблизительно 2,5 трлн долл. США, что эквивалентно 3,4 % мирового валового внутреннего продукта [1]. При этом не учитываются косвенные потери, связанные с негативными последствиями для окружающей среды и угрозой чрезвычайных происшествий [2]. По данным на 2014 г., общие затраты Китая в борьбе с коррозией достигли 152 млрд долл. США, из которых бо́льшая часть приходится на нанесение покрытий (66,15 %) и обработку поверхности (13,24 %) [3]. В Российской Федерации ежегодные потери металлов из-за их коррозии составляют до 12 % общей массы металлофонда, что соответствует утрате до 30 % ежегодно производимого металла [4; 5].

Хорошо известно, что коррозионная стойкость сталей может быть значительно улучшена путем нанесения защитных покрытий [6]. На сегодняшний день наиболее широко используются гальванические методы нанесения хрома или никель-хромовых композиций. Однако гальванические покрытия обладают слабой адгезией, и в суровых условиях эксплуатации на границе раздела покрытия с подложкой легко возникают повреждения, приводящие к местному отслаиванию хромового покрытия вдоль границы раздела [7]. Более того, шестивалентный хром, применяемый в гальванике, относится к I классу опасности. Загрязненный им воздух вызывает смертельные заболевания у сотрудников таких предприятий, а серьезные загрязнения сточных вод представляют опасность для экологии, из-за чего несколько правительств уже ограничили использование гальваники [8].

Широко распространенные методы магнетронного напыления плохо применимы к ферромагнитным материалам из-за слабой стабильности плазмы. В отличие от гальваники, электроискровое легирование (ЭИЛ) обеспечивает более высокую адгезию покрытий благодаря металлургической связи осажденного материала с подложкой. В качестве покрытий на сталях используют хром из-за образования на его поверхности пассивного оксида Cr₂O₂ [9; 10]. Более того, композиционные Cr-Ti-покрытия показывают более высокую коррозионную стойкость по сравнению с чистыми хромовым или титановым покрытиями [11]. Однако известно, что даже коррозионно-устойчивые хромовые сплавы могут подвергаться локальной коррозии, вызванной микробным облагораживанием [12]. С другой стороны, установлено, что добавление в сплав более 5 мас. % меди придает ему устойчивую антибактериальную активность [13]. Таким образом, добавление меди в Cr-Ті-композицию должно придать ей антимикробную активность и уменьшить риск коррозии, вызванной микробным облагораживанием. Ранее нами была разработана методика автоматизированного электроискрового легирования нелокализованным электродом, потенциально не уступающая хромированию по производительности и энергоэффективности [14; 15].

Цель настоящей работы заключалась в исследовании применимости электроискрового легирования нелокализованным электродом для нанесения защитных Fe–Cr–Cu-покрытий на сталь Cт3 и изучении влияния концентрации порошка хрома в анодной смеси на структуру, коррозионные и трибологические характеристики покрытий.

Методика исследований

В качестве анодной смеси применяли медные и титановые гранулы с молярным соотношением 3:2 ($Cu_{60}Ti_{40}$) и порошок хрома марки ПХ чистотой 98,5 %. Смесь гранул $Cu_{60}Ti_{40}$ была выбрана



в качестве источников меди и титана. Гранулы изготавливались путем нарезания медной (M0) и титановой (BT-00) проволок диаметром 4 мм на отрезки длиной 4 ± 0,5 мм. Порошок хрома предварительно измельчался с использованием планетарной мельницы «Retsch PM400» (Retsch GmbH, Германия) в спирте и атмосфере аргона при скорости 250 мин⁻¹ в течение 80 мин. Средний размер частиц хрома после измельчения составил 1,90 ± 0,98 мкм. Количество хрома, добавляемого в анодную смесь, варьировалось от 4,85 до 13,26 мас. % (табл. 1). Подложка (катод) была изготовлена из стали Ст3 в форме цилиндра диаметром 12 мм и высотой 10 мм. Схема установки для осаждения покрытий нелокализованным анодом с добавлением порошка Cr₂C₂ подробно описана в работе [16]. Генератор разрядных импульсов IMES-40 (Институт материаловедения ХНЦ РАН, г. Хабаровск) вырабатывал импульсы тока прямоугольной формы амплитудой 110 А, длительностью 100 мкс и частотой 1000 Гц при напряжении 40 В. Для предотвращения окисления поверхности образцов в рабочий объем контейнера подавался аргон со скоростью 5 л/мин.

Кинетику массопереноса исследовали поочередным взвешиванием катода через каждые 2 мин ЭИЛ на аналитических весах «Vibra HT120» (Shinko Denshi, Япония) с точностью 0,1 мг. Общее время обработки одного образца составляло 8 мин. Для обеспечения воспроизводимости результатов привес катода был изучен для трех образцов из каждой серии.

Фазовый состав приготовленных покрытий исследовали с применением рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 (НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург) в Си K_{α} -излучении в диапазоне углов $2\theta = 20.90^{\circ}$. Микроструктуру покрытий изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) «Vega 3 LMH» (Теscan, Чехия), оснащенного энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) «Х-тах 80» (Oxford Instruments, Великобритания).

Шероховатость покрытий была измерена на профилометре TR 200 (TIME GROUP Inc., Китай).

Поляризационные испытания проводились в трехэлектродной ячейке с 3,5 %-ным раствором NaCl

Таблица 1. Состав анодной смеси и обозначение покрытий

Table 1. The composition of the anode mixture and the designation of coatings

Обозначение образцов	Соотношение металлических гранул, ат.%		Порошок хрома,
	Cu	Ti	мас. %
Cr5			4,85
Cr9	60	40	9,25
Cr13			13,26

с использованием гальваностата P-2X (Electro Chemical Instruments, г. Черноголовка) со скоростью сканирования 4 мВ/с. Стандартный хлорсеребряный электрод выступал электродом сравнения, а в качестве контрэлектрода применялся спаренный платиновый электрод ЭТП-02. Перед съемкой образцы выдерживались 30 мин для стабилизации тока разомкнутой цепи. Плотность коррозионного тока была извлечена из графиков методом экстраполяции Тафеля. Импедансные исследования выполнялись на приборе Z2000 (ООО «Элинс», г. Москва) в диапазоне частот от 100 000 до 1 Гц.

Твердость покрытий измеряли на микротвердомере ПМТ-3М (ОАО «ЛОМО», г. Санкт-Петербург) при нагрузке 0,5 Н по методу Виккерса. Износостойкость и коэффициент трения образцов определяли, следуя процедуре ASTM G99-17, при сухом трении скольжения на скорости 0,47 мс⁻¹ при нагрузке 25 Н. Время тестирования составляло 10 мин. В качестве контртела использовались диски из быстрорежущей стали М45 с твердостью 60 HRC. Износ оценивали гравиметрическим способом. Образец каждого типа испытывался по меньшей мере трехкратно.

Результаты и их обсуждение

С ростом времени электроискровой обработки катод из стали Ст3 непрерывно набирал массу, причем скорость привеса значительно повышалась с увеличением содержания порошка хрома в анодной смеси от 4,85 до 9,25 мас. % (рис. 1, *a*). При большем количестве Сг-порошка (от 9,25 до 13,26 мас. %) привес подложек возрастал слабо с учетом планок погрешностей. Это может свидетельствовать о приближении содержания порошка хрома в анодной смеси к оптимальной величине. В целом, данные по привесу катода свидетельствуют о том, что порошок хрома может осаждаться на сталь Ст3 методом ЭИЛ с использованием анодной смеси С u_{60}

Рентгеновские дифрактограммы приготовленных покрытий показаны на рис. 1, б. На рентгеновских спектрах покрытий наблюдаются рефлексы феррохрома Fe–Cr (#34-396 базы PDWin) и меди (#4-836). Судя по интенсивностям рефлексов, в составе покрытий преобладал феррохром, представляющий собой твердый раствор замещения хрома в железе. Это согласуется с данными работы [17], где обрабатывали сталь М50 методом ЭИЛ, используя хромовый электрод. Относительная интенсивность рефлексов меди на рентгеновских спектрах снижалась с ростом добавки хрома в анодную смесь, что свидетельствует об уменьшении концентрации меди в покрытиях.

Средняя толщина покрытий возрастала в диапазоне от 38,1 до 48,6 мкм с увеличением добавки хрома в анодную смесь (табл. 2). На рис. 2, *а* пока-





Рис. 1. Кинетика привеса катода при электроискровом нанесении покрытий (*a*) и рентгеновские дифрактограммы осажденных покрытий (*б*)



зано электронное изображение поперечного сечения покрытия Cr5 в режиме обратно отраженных электронов. В микроструктуре покрытия наблюдаются светлые включения, богатые медью (рис. 2, δ). Вероятно, это именно они зафиксированы на рентгеновской дифрактограмме. Покрытие имеет плотную структуру с малым количеством мелких пор и включений оксидов меди. Оксиды меди формировались из-за высокого сродства меди к кислороду, даже несмотря на подачу аргона в контейнер с гранулами. На границе раздела между покрытием и подложкой обнаружено крупное скопление меди (рис. 2, ϵ). Вероятно, оно сформировалось при возникновении разряда между подложкой и медной гранулой в самом начале ЭИЛ.

Средняя концентрация хрома в составе покрытий находилась в диапазоне от 55 до 83 ат. %. С ростом содержания хрома в анодной смеси его концентрация в покрытии увеличивалась немонотонно с минимумом у образца Сг9 и максимумом у Cr13 (рис. 3). Соответственно, средняя концентрация меди в покрытиях снижалась с 16 до 5 ат. % с максимумом у образца Сг9.

Несоответствие данных рентгенофазового и энергодисперсионного анализов, по тенденции изменения содержания меди в зависимости от добавки хрома в анодную смесь, может объясняться тем, что концентрация хрома в фазе феррохрома может варьироваться в широких пределах. Кроме того, результаты

Таблица 2. Характеристики покрытий Table 2. Characteristics of coatings

Образец	Толщина, мкм	Шероховатость R_a , мкм	Микро- твердость, ГПа
Cr5	$38,1 \pm 12,2$	$3,\!82\pm0,\!79$	$3,\!46 \pm 0,\!44$
Cr9	$47{,}9\pm{6{,}0}$	$4{,}63\pm0{,}85$	$3,08 \pm 0,26$
Cr13	$48,6 \pm 5,4$	$4,04 \pm 1,24$	$4,37 \pm 0,46$





Fig. 2. The SEM images of the Cr5 coating sample cross-section (a), its microstructure (δ), and the EDS spectrum of a light inclusion (a)



Рис. 3. Типичное распределение элементов по поперечному сечению покрытий Cr5 (*a*), Cr9 (*б*), Cr13 (*в*) согласно ЭДС-анализу *1* – Cr, 2 – Fe, 3 – Ti, 4 – Cu

Fig. 3. The EDS analysis of elemental distribution along the coating cross-sections of samples Cr5 (a), Cr9 (δ), and Cr13 (s)
I - Cr, 2 - Fe, 3 - Ti, 4 - Cu

ЭДС-метода являются более точными по сравнению с рентгенофазовым исследованием. Среднее содержание титана в покрытиях находилось в интервале от 0,6 до 4 ат. %. Сопоставление данных по меди и титану показывает, что медь из гранул гораздо активнее переходит в покрытие в процессе ЭИЛ, чем титан. Это может быть обусловлено более высокой температурой плавления титана (1660 °C) по сравнению с медью (1083 °C).

PM & FC

Повышение коррозионного потенциала стали Ст3 после нанесения покрытий означает снижение склонности к самопроизвольной коррозии (рис. 4, *a*). Для детального описания коррозионного поведения образцов была рассчитана плотность тока коррозии $I_{\rm согг}$ (табл. 3). Из табл. 3 следует, что ее значения находятся в диапазоне от 43,7 до 101,1 мкА/см². Ток коррозии изменялся в обратной зависимости от концентрации хрома в покрытиях с минимумом у образца Cr9 и максимумом у образца Cr13, подобно коррозионному потенциалу. Плотность тока коррозии покрытий была ниже от 1,47 до 3,39 раз по сравнению со сталью Cr3, даже несмотря на более высокую реальную границу раздела металл/электролит, образованную шероховатостью покрытий (см. табл. 2), по сравнению со сталью.

Спектры электрического импеданса в 3,5 %-ном растворе NaCl при комнатной температуре показаны на рис. 4, б. Оси Im и Re – это мнимая и действи-



Рис. 4. Потенциодинамические поляризационные кривые (*a*) и импедансные графики в координатах Найквиста (*б*) Fe–Cr–Cu-покрытий и стали Cr3 *I* – сталь Cr3, *2* – Cr5, *3* – Cr9, *4* – Cr13

Fig. **4**. The potentiodynamic polarization curves (*a*) and Nyquist plot (δ) of Fe–Cr–Cu coatings and St3 steel 1 – steel St3, 2 – Cr5, 3 – Cr9, 4 – Cr13

Таблица З. Коррозионный потенциал и ток коррозии покрытий

Table 3. Corrosion potential and corrosion current density of coatings

Образец	$E_{\rm corr}, {\rm B}$	$I_{\rm corr}$, мкА/см ²
Ст3	-0,80	148,3
Cr5	-0,69	64,9
Cr9	-0,65	43,7
Cr13	-0,70	101,1

тельная составляющие электрического импеданса соответственно. Диаграммы Найквиста для всех покрытий характеризуются сходными полукруглыми емкостными контурами в высокочастотной области. Как правило, чем больше радиус емкостной дуги, тем выше коррозионная стойкость материала [18]. Радиус емкостного контура всех покрытий был близким, однако наблюдалась тенденция к его увеличению с ростом добавки хрома в анодную смесь. Таким образом, коррозионная стойкость покрытий Fe–Cr–Cu повышалась с увеличением концентрации хрома. Радиус емкостного контура стали Ст3 был значительно меньше, чем у покрытий, что согласуется с данными потенциодинамической поляризации.

Микротвердость, измеренная с поверхности покрытий, была близкой для всех образцов и составляла 3,08–4,37 ГПа (см. табл. 2). Как известно, микротвердость покрытия определяется фазовым составом и распределением остаточных напряжений [19]. Хром обладает большей твердостью по сравнению с железом или медью, поэтому наименьшей твердостью обладало покрытие Cr9 с малой концентрацией хрома, а наибольшей – Cr13 с самым высоким содержанием хрома (см. рис. 3). Кроме того, некоторый вклад в повышенную твердость покрытий внесло измельчение структуры из-за высоких скоростей охлаждения материала после завершения разряда при ЭИЛ [20]. Учитывая, что твердость стали Ст3 составила 1,09 ± 0,2 ГПа, электроискровое нанесение хрома позволяет повысить твердость ее поверхности до 4 раз.

Средние значения коэффициента трения ($K_{\rm rp}$) покрытий находились в диапазоне от 0,75 до 0,91 (рис. 5, *a*). Высокие значения $K_{\rm rp}$ согласуются с данными работы по покрытию Fe–Cr, приготовленному индукционной наплавкой, где $K_{\rm rp} = 0,9$ [21]. Коэффициент трения покрытий был выше, чем у стали СтЗ ($K_{\rm rp} = 0,63$). Несмотря на относительно высокий уровень $K_{\rm rp}$, интенсивность изнашивания Fe–Cr–Cu-покрытий была от 1,5 до 3,8 раз ниже, чем у стали без покрытия (рис. 5, *б*). С ростом концентрации хрома в анодной смеси износ электроискровых покрытий монотонно возрастал с $1,88 \cdot 10^{-5}$





Рис. 5. Коэффициент трения (*a*) и износ (*б*) покрытий по сравнению со сталью СтЗ при нагрузке 25 Н *I* – Cr2, *2* – Cr4, *3* – Cr6, *4* – сталь СтЗ

Fig. 5. The coefficient of friction (a) and wear (δ) of coatings in comparison with St3 steel at a load of 25 N I - Cr2, 2 - Cr4, 3 - Cr6, 4 - steel St3

до 4,61·10⁻⁵ мм³/(Н·м). Вероятно, это связано с охрупчиванием покрытий при обогащении хромом, что отражено в усилении колебаний силы трения на кривых коэффициента трения для образца Cr6 (рис. 5, *a*).

Заключение

Предложена методика осаждения покрытий Fe–Cr–Cu на стали Ct3 электроискровой обработкой нелокализованным электродом в анодной смеси, состоящей из медных и титановых гранул с добавлением порошка хрома от 4,85 до 13,26 мас. %, позволяющая получать покрытия с концентрацией хрома от 55 до 83 ат. %. Наибольшее содержание хрома наблюдалось в покрытии, приготовленном с добавкой 13 мас. % хрома в анодную смесь. Средняя концентрация меди в приготовленных покрытиях находилась в диапазоне от 5 до 16 ат. %. Поляризационные испытания показали, что нанесение покрытий Fe-Cr-Cu на сталь Ст3 позволяет повысить ее коррозионный потенциал от 12 до 19 % и снизить ток коррозии от 1,5 до 3,4 раза. Микротвердость поверхности покрытий составляла 3,08-4,37 ГПа, а коэффициент трения - 0,75-0,91. Максимальная твердость и наименьший коэффициент трения наблюдались у покрытия с наибольшим содержанием хрома. Износ покрытий возрастал с увеличением добавки порошка хрома в анодную смесь.

Список литературы / References

- Lazorenko G., Kasprzhitskii A., Nazdracheva T. Anticorrosion coatings for protection of steel railway structures exposed to atmospheric environments: A review. *Construction and Building Materials*. 2021;288:123115. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123115
- Kirchgeorg T., Weinberg I., Hörnig M., Baier R., Schmid M.J., Brockmeyer B. Emissions from corrosion protection systems of offshore wind farms: Evaluation of the potential impact on the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*. 2018;136:257–268. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.08.058
- Hou B., Li X., Ma X., Cuiwei D., Zhang D., Zheng M., Xu W., Lu D., Ma F. The cost of corrosion in China. *npj Materials Degradation*. 2017;1(1):1–10. https://doi.org/10.1038/s41529-017-0005-2
- Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. М.: Физматлит, 2002. 336 с.

Semenova I.V., Florianovich G.M., Khoroshilov A.V. Corrosion and corrosion protection. Moscow: Fizmatlit, 2002. 336 p. (In Russ.).

 Елизарьев А.Н., Аксенов С.Г., Сарваров Т.М., Михайлов С.А., Синагатуллин Ф.К., Елизарьева Е.Н., Эпимахов Н.Л. Обеспечение экологической и промышленной безопасности на резервуарных парках нефтеперерабатывающих предприятий. Международный научно-исследовательский журнал. 2022;117(3-1):32–37. https://doi.org/10.23670/IRJ.2022.117.3.005

Elizar'ev A.N., Aksenov S.G., Sarvarov T.M., Mikhailov S.A., Sinagatullin F.K., Elizar'eva E.N., Epimakhov N.L. Ensuring environmental and industrial safety at tank farms of oil refining enterprises. *International Research Journal*. 2022;117(3):32–37. (In Russ.).

6. Князева Ж.В., Юдин П.Е., Петров С.С., Максимук А.В. Применение металлизационных покрытий для защиты погружных электродвигателей насосного оборудования от воздействия осложняющих факторов в нефтяных скважинах. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2020;(1):75-86. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2020-75-86

Knyazeva Zh.V., Yudin P.E., Petrov S.S., Maksimuk A.V. Application of metallization coatings for protection of submersible electric motors of pumping equipment from influence of complicating factors in oil wells. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2020;(1):75–86. (In Russ.). https://doi.org/10.17073/1997-308X-2020-75-86

 Li H., Chen G., Zhang G., Zhang K., Luo G. Characteristics of the interface of a laser-quenched steel substrate and chromium electroplate. *Surface and Coatings Technology*. 2006;201:902–907.

https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.01.011

- Babu B.R., Bhanu S.U., Meera K.S. Waste minimization in electroplating industries: A review. *Journal of Environmental Science and Health. Part C.* 2009;27(3):155–177. https://doi.org/10.1080/10590500903124158
- Malyshev V.V., Shakhnin D.B. Titanium coating on carbon steel: direct-current and impulsive electrodeposition. Physicomechanical and chemical properties. *Materials Science*. 2014;50(1):80–91.

https://doi.org/10.1007/s11003-014-9694-7

- Ramezani-Varzaneh H.A., Allahkaram S.R., Isakhani-Zakaria M. Effects of phosphorus content on corrosion behavior of trivalent chromium coatings in 3.5 wt.% NaCl solution. *Surface and Coatings Technology*. 2014; 244:158–165. https://doi.org/10.3390/coatings9090531
- Bahrami A., Delgado A., Onofre C., Muhl S., Rodil S.E. Structure, mechanical properties and corrosion resistance of amorphous Ti–Cr–O coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2019;374:690–699. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.06.061
- 12. Trigodet F., Larché N., Morrison H.G., Maignien L., Thierry D. Influence of dissolved oxygen content on the bacteria-induced ennoblement of stainless steels in seawater and its consequence on the localized corrosion risk. *Materials and Corrosion*. 2019;70(12):2238–2246. https://doi.org/10.1002/maco.201911225
- Zhang E., Li.S., Ren J., Zhang L., Han Y. Effect of extrusion processing on the microstructure, mechanical properties, biocorrosion properties and antibacterial properties of Ti–Cu sintered alloys. *Materials Science and Engineering: C.* 2016; 69:760–768. https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.07.051
- Burkov A.A., Chigrin P.G. Effect of tungsten, molybdenum, nickel and cobalt on the corrosion and wear performance of Fe-based metallic glass coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2018;351:68–77. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.07.078
- 15. Бурков А.А., Крутикова В.О. Осаждение аморфных упрочняющих покрытий электроискровой обработкой в смеси кристаллических гранул. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2019;(2):57–67.

https://doi.org/10.17073/1997-308X-2019-2-57-67

Burkov A.A., Krutikova V.O. Deposition of amorphous hardening coatings by electrospark treatment in a crystalline granule mixture. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2019;(2):57–67. (In Russ.). https://doi.org/10.17073/1997-308X-2019-2-57-67



- 16. Burkov A.A., Kulik M.A. Wear-resistant and anticorrosive coatings based on chrome carbide Cr₇C₃ obtained by electric spark deposition. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2020;56(6):1217–1221. https://doi.org/10.1134/S2070205120060064
- 17. Cao G., Zhang X., Tang G., Ma X. Microstructure and corrosion behavior of Cr coating on M50 steel fabricated by electrospark deposition. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2019;28(7):4086–4094. https://doi.org/10.1007/s11665-019-04148-2
- 18. Li Y.C., Zhang W.W., Wang Y., Zhang X.Y., Sun L.L. Effect of spray powder particle size on the bionic hydrophobic structures and corrosion performance of Fe-based amorphous metallic coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2022;437:128377. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128377
- Wang Q.Y., Xi Y.C., Zxao Y.H., Liu S., Bai S.L., Liu Z.D. Effects of laser re-melting and annealing on microstructure, mechanical property and corrosion resistance of Febased amorphous/crystalline composite coating. *Materials Characterization*. 2017;127:239–247. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.03.011
- 20. Shafyei H., Salehi M., Bahrami A. Fabrication, microstructural characterization and mechanical properties evaluation of Ti/TiB/TiB₂ composite coatings deposited on Ti6Al4V alloy by electro-spark deposition method. *Ceramics International*. 2020;46(10):15276–15284. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.068
- 21. Yu J., Liu Y., Song B., Wang J. Microstructure and properties of Fe-based alloy coating on gray cast iron fabricated using induction cladding. *Coatings*. 2020;10(9):801. https://doi.org/10.3390/coatings10090801

Сведения об авторах

Александр Анатольевич Бурков – к.ф.-м.н., ст. науч. сотрудник, заведующий лабораторией физико-химических основ технологии материалов, Институт материаловедения Хабаровского федерального исследовательского центра Дальневосточного отлеления РАН

D ORCID: 0000-0002-5636-4669

E-mail: burkovalex@mail.ru

Мария Андреевна Кулик – мл. науч. сотрудник лаборатории физико-химических основ технологии материалов, Институт материаловедения Хабаровского федерального исследовательского центра Дальневосточного отделения РАН

D ORCID: 0000-0002-4857-1887

💌 **E-mail:** marijka80@mail.ru

Вклад авторов

А. А. Бурков – идея статьи, литературный обзор, проведение экспериментов, обработка и анализ данных, подготовка текста.

М. А. Кулик – исследование микротвердости и структуры образцов, поиск и анализ литературных данных, редактирование текста, оформление статьи.

Статья поступила 21.12.2022 г. Доработана 30.12.2022 г. Принята к публикации 13.01.2023 г.

Information about the Authors

Aleksandr A. Burkov – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Head of the Laboratory of Physical and Chemical Fundamentals of Materials and Technology, Institute of Materials Science of the Khabarovsk Federal Research Center of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences

ORCID: 0000-0002-5636-4669

E-mail: burkovalex@mail.ru

Mariya A. Kulik – Junior Researcher of the Laboratory of Physical and Chemical Fundamentals of Materials and Technology, Institute of Materials Science of the Khabarovsk Federal Research Center of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences DRCID: 0000-0002-4857-1887

E-mail: marijka80@mail.ru

Contribution of the Authors

A. A. Burkov – formulated the concept of the article, reviewed publications, conducted experiments, processed and analyzed data, wrote the manuscript, and edited the text.

M. A. Kulik – studied the microhardness and structure of samples, searched for and analyzed published data, and contributed to manuscript design.

Received 21.12.2022 Revised 30.12.2022 Accepted 13.01.2023



Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия Nanostructured Materials and Functional Coatings



УДК 621.791.927.5 : 669.017.165

https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-4-59-70



(1)(5)

Трансформация структуры сплава на основе алюминида никеля в процессе наплавки колеблющимся электродом термостойкого покрытия

И. В. Зорин В. И. Лысак, В. О. Харламов, С. А. Фастов

Волгоградский государственный технический университет Россия, 400005, г. Волгоград, пр. им. В.И. Ленина, 28

💌 kewa991@yandex.ru

- Аннотация. Работа посвящена исследованию формирования структуры легированного алюминида никеля в процессе автоматизированной электродуговой наплавки колеблющимся электродом (плавящейся композиционной проволокой), при котором дуга совершает поперечные перемещения с частотой *f* по поверхности расплава сварочной ванны. Использование такого приема в сравнении с традиционной технологией наплавки позволяет перемещать вместе с расплавом сварочной ванны фронт кристаллизации (при f = 1,3 Гц) или стабилизировать его (при $f \ge 2$ Гц) в поперечном сечении наплавляемого металла. Изучена эволюция структуры наплавленных сплавов. Установлено, что наиболее структурно чувствительной фазой являются участки сосредоточения никель-алюминиевой эвтектики, скопления частиц которой, в зависимости от условий теплоотвода вблизи фронта кристаллизации, образуют участки слоистой текстуры. Показано, что после 50 теплосмен (нагрев до 1100 °C, охлаждение до 25 °C) твердость исследуемого сплава перестает зависеть от последующего термического циклирования и сохраняется неизменной на уровне 34-35 HRC. Наибольшая стойкость наплавленного металла к появлению трещин термической усталости обеспечивается при формировании в его структуре близкого к оптимальному соотношения относительно вязкого, легированного железом и другими элементами у-твердого раствора и никель-алюминиевого мартенсита, состав которого соответствует Ni₂Al-фазе. Термические условия получения такой структуры обусловлены замедленным охлаждением закристаллизовавшегося металла с высоких температур при достижении $f \ge 2.8$ Гц. Анализ изменения сопутствующего термоусталостным испытаниям окислительного изнашивания (оцениваемого потерей массы) при температуре нагрева металла 1100 °C показал преимущества исследуемого сплава над промышленными сплавами на основе никеля и кобальта.
- **Ключевые слова:** электродуговая наплавка, колеблющийся электрод, алюминид никеля, термический цикл, структура, термическая усталость, стойкость к окислению
- Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-13-00354 (https://rscf.ru/ project/23-13-00354/).
- **Для цитирования:** Зорин И.В., Лысак В.И., Харламов В.О., Фастов С.А. Трансформация структуры сплава на основе алюминида никеля в процессе наплавки колеблющимся электродом термостойкого покрытия. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2023;17(4):59–70. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-4-59-70



Transformation of the nickel aluminide alloy structure through the application of a heat-resistant coating using oscillation electrode surfacing

I. V. Zorin, V. I. Lysak, V. O. Kharlamov, S. A. Fastov

Volgograd State Technical University

28 Lenin Prosp., Volgograd 400005, Russia

💌 kewa991@yandex.ru

Abstract. This study considers the formation of an alloyed nickel aluminide structure through automatic electric arc surfacing employing an oscillating electrode composed of composite wire. The arc transversely traverses the weld pool surface at a frequency denoted as f. In comparison to conventional surfacing techniques, this process either displaces the crystallization front alongside the weld pool (at f = 1.3 Hz) or stabilizes it (at $f \ge 2$ Hz) throughout the cross-sectional area of the coating layer. We have conducted an investigation into the evolution of alloy structures resulting from surfacing. Notably, we have observed that the regions with concentrations of eutectic nickel-aluminum are particularly susceptible to structural alterations. The formation of particle clusters, which is contingent upon heat dissipation conditions near the crystallization front, leads to the development of layered texture regions. Our findings reveal that following 50 thermal cycles (heating to 1100 °C, cooling to 25 °C), the alloy's hardness becomes independent of subsequent thermal cycles, consistently maintaining a level 34–35 HRC. The highest resistance of the surfaced metal to thermal fatigue cracks is achieved when its structure exhibits an optimal γ -solid solution (relatively ductile) to nickel-aluminum cooling martensite ratio, corresponding to the Ni₂Al phase. The thermal conditions necessary for producing such a structure are elucidated by the gradual cooling of the crystallized metal from elevated temperatures when $f \ge 2.8$ Hz. An analysis of changes in oxidative wear, estimated by mass loss, during thermal fatigue tests conducted at a metal heating temperature of 1100 °C revealed the superiority of the studied alloy over industrial alloys based on nickel and cobalt.

- *Keywords:* electric arc surfacing, oscillating electrode, nickel aluminide, thermal cycle, metal structure, thermal fatigue, oxidation resistance
- Acknowledgements: This research received support from the Russian Science Foundation, Grant No. 23-13-00354 (https://rscf.ru/ project/23-13-00354/).
- For citation: Zorin I.V., Lysak V.I., Kharlamov V.O., Fastov S.A. Transformation of the nickel aluminide alloy structure through the application of a heat-resistant coating using oscillation electrode surfacing. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(4):59–70. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-4-59-70

Введение

Эффективными способами продления срока службы изделий, эксплуатирующихся при температурах до 1000 °С, еще с середины XX века является наплавка, а традиционными материалами для повышения стойкости наплавленных сплавов к высокотемпературному изнашиванию служат сплавы на основе железа, никеля, кобальта [1–3]. В отличие от этих хорошо изученных материалов, практический интерес для формирования наплавленных покрытий представляют термостойкие сплавы на базе алюминидов никеля, наиболее перспективными из которых являются интерметаллиды Ni₃Al и NiAl [4; 5].

К важнейшим свойствам, реализованным в отечественных и зарубежных литейных сплавах со структурой алюминида никеля, относятся повышенная термическая стабильность [4; 6], высокотемпературная и усталостная прочность [7; 8] и стойкость к высокотемпературному окислению [4; 9]. Несмотря на большой потенциал этих сплавов, возможность их использования в качестве наплавленных покрытий ограничивается высокой чувствительностью алюминида никеля к скорости нагрева и охлаждения вследствие повышенного содержания в структуре γ' -Ni₃Al-фазы, что обусловливает низкий уровень пластичности и релаксации сварочных напряжений [10]. Это обстоятельство указывает на необходимость создания таких условий в сварочной ванне, при которых ее тепловое поле будет характеризоваться пониженным значением температурного градиента на фронте кристаллизации. Подобный эффект смогли получить методом послойной аргонодуговой наплавки вертикальной «стенки» из сплава Ni₃Al в условиях многократных повторных нагревов от последующих слоев и контролируемой скорости охлаждения (1–2 °C/c) [11].

В отличие от «мягкого» термодеформационного цикла аргонодуговой наплавки неплавящимся электродом, применение частично или полностью автоматизированной наплавки плавящимся электродом позволяет значительно повысить производительность процесса и качество наплавленных покрытий, но сопряжено с более жесткими условиями формирования структуры, поскольку увеличение количества вводимой теплоты и объема расплавленного металла вызывает рост уровня сварочных напряжений [12].

Известные принципы управления тепловложением основаны на дозировании выделяемого в процессе наплавки тепла, что на практике реализуется, например, при питании сварочной дуги импульсным [13] и модулированным [14] током, воздействием на электрод высокочастотных импульсов [15] или, в самом доступном и распространенном варианте, варьированием погонной энергии наплавки. Вместе с тем изменение погонной энергии хотя и позволяет управлять размером и формой сварочной ванны и, в конечном счете, свойствами наплавленного сплава, но возможно только в определенных диапазонах мощностей сварочной дуги и скорости наплавки [16], эффективных для конкретных систем легирования [17; 18]. Причем если для управления размером структурных составляющих и фазовым составом наплавленного хромоникелевого сплава скорость наплавки можно изменять в достаточно широком интервале, сохраняя бездефектное формирование наплавленного металла, то в случае наплавки высокоуглеродистых и борсодержащих износостойких сплавов эффективный диапазон скоростей сужается.

Уменьшить зависимость подводимого к фронту кристаллизации тепла от величины погонной энергии возможно путем частичного или полного исключения металлической подложки из сварочного контура [19] или приданием дуге поперечных перемещений по поверхности сварочной ванны. Такой технологически более гибкий вариант управления тепловложением впервые был исследован Г.Г. Чернышевым, Б.Н. Кушниренко, М.М. Штрикманом еще в 60-70-х годах прошлого века и успешно применяется в настоящее время при механизированной широкослойной наплавке износостойких сплавов [20]. Однако наибольшую чувствительность к колебаниям электрода, совершаемым поперек сварочной ванны с заданными частотой и амплитудой, продемонстрировали структуры доэвтектических и эвтектических износостойких сплавов с повышенным содержанием хрома и углерода [17; 21; 22]. В отдельных случаях возникающие в результате перемещений дуги повторные тепловые воздействия на кристаллизующийся металл способны привести к изменениям морфологии и размера карбидной фазы [23]. Поэтому полагали, что использование колеблющегося электрода для наплавки сплава, содержащего эвтектические фазы алюминида никеля, является более предпочтительным способом управления термическими условиями формирования структуры, обеспечивающей повышение термостойкости наплавленного покрытия.

Целью работы являлось выявление особенностей формирования структуры на основе алюминида никеля в процессе наплавки в условиях повторных тепловых воздействий на наплавленный металл.

Применяемые материалы и методы исследования

В качестве электродного материала использовали композиционную проволоку (КП) диаметром 3 мм. Ее изготавливали путем механизированного 6-кратного совместного волочения через твердосплавную фильеру оболочки проволоки из никелевой ленты и наполнителя, компонентами которого являлись металлические проволоки из алюминия, вольфрама, молибдена, а также металлического порошка тантала и хрома. Такая конструкция композиционной проволоки (рис. 1) обеспечивает однородность распределения компонентов наполнителя по длине КП, которую в порошковых проволоках можно достигнуть только послойным расположением в наполнителе компонентов с близкими физико-механическими свойствами. Характерная для композиционного строения неоднородность в распределении теплофизических свойств в поперечном сечении компенсируется наличием хорошего электрического контакта между поверхностями компонентов КП, что обеспечивает



Рис. 1. Схема формирования наплавленного покрытия *f* – частота поперечных перемещений дуги по поверхности сварочной ванны; *V*_{пп} – скорость колебаний электрода; *V*_п – скорость наплавки; *h* – шаг наплавки; *b* – размах колебаний электрода; *e* – ширина валика; *g* – высота валика; *F*_п – площадь наплавленной части валика

Fig. 1. Cladding process

f – frequency of the transverse arc oscillations over the weld pool; $V_{\rm nm}$ – electrode transverse oscillation velocity; $V_{\rm n}$ – surfacing rate; h – surfacing increment; b – electrode amplitude; e – weld bead width; g – weld bead height; $F_{\rm n}$ – area of the surfaced part of the bead быстрый нагрев. Расчетный состав КП обеспечивал, с учетом потерь элементов на окисление в сварочной дуге, стехиометрическое соотношение между массами никеля и алюминия, равное ~6,5. Выбор вводимых в наполнитель КП тугоплавких легирующих элементов (вольфрама, молибдена и тантала) направлен на упрочнение γ -твердого раствора и увеличение стабилизации γ' -фазы при повышенных до 1100 °C температурах. Содержание хрома в наплавленном сплаве от 4 мас. % в совокупности с алюминием обеспечивает высокий уровень стойкости к высокотемпературному окислению наплавленного металла. Наплавку производили на пластины с габаритами 12×80×170 мм из стали 5ХНМ.

Полученный наплавленный сплав на основе легированного алюминида никеля имел следующий химический состав, мас. %:

Ni Основа	W 3,3–3,6
С0,2–0,3	Mo 2,6–3,1
Al 8,2–8,5	Та2,3–2,5
Cr 4,0–4,2	Fe 12–15

В стальной подложке на глубине 1,5 мм от поверхности равноудаленно друг от друга предварительно устанавливали термопары из вольфраморениевого сплава ВР 5/20. Это позволяло при расплавлении основного металла измерять температуру в нижней части сварочной ванны и вблизи фронта кристаллизации. Для изготовления термопар использовали проволоки диаметром 0,6 мм. В процессе наплавки сигнал от термопар обрабатывался многоканальным аналого-цифровым преобразователем LA-20USB (ЗАО «Руднев–Шиляев», г. Москва) и поступал на компьютер. Для регистрации, визуализации и анализа сигнала в виде временной зависимости температуры использовали программу «PowerGraph».

Температура плавления исследуемого сплава была определена методом дифференциальной сканирующей калориметрии и составила ~1386 °С. Исследование структуры и элементный анализ проводили на металлографических шлифах с использованием электронно-ионного микроскопа (FEI Versa 3D, США).

Испытание наплавленных сплавов на сопротивление образованию трещин термической усталости выполняли методом периодического термического воздействия с определением количества теплосмен «нагрев–охлаждение» до появления первых усталостных трещин на образцах размером $15 \times 15 \times 4$ мм, изготовленных из наплавленного (в 1 слой) металла. Также изготавливали образцы для испытаний наплавленных промышленных сплавов «Stoodite 6» и «Hastelloy-С». Испытуемые образцы помещали в нагретую до t = 1100 °С печь, выдерживали 6 мин и в течение 7–9 с охлаждали до t = 25 °C. Длительность испытания составляла 240 теплосмен. Оценку стойкости к окислению проводили по измерению потери массы испытываемых образцов через каждые 30 теплосмен на аналитических весах VIBRA HT-124RCE (Shinko Denshi Co. LTD, Япония) с точностью до 0,1 мг.

Техника формирования наплавленных покрытий

Наплавку композиционной проволокой осуществляли на сварочном автомате «A2 Mini Master» (ESAB, Швеция), снабженным механизмом колебаний электродного узла в поперечной плоскости по отношению к направлению наплавки. Кинематическая схема колебателя основана на преобразовании вращения выходного вала мотор-редуктора в возвратно-поступательное прямолинейное движение суппорта, с которым соединен механизм, подающий электродную проволоку. Получаемые таким образом колебания электрода в поперечной плоскости могут совершаться со скоростью ($V_{\rm nr}$) от 16 до 50 мм/с и характеризуются замедлением (примерно до 0,1 от $V_{\rm nn}$) скорости движения электрода при достижении им крайних положений, определяемых выбранным размахом колебаний электрода (b).

Поскольку скорость поперечных перемещений синхронизирована с линейной скоростью наплавки $(V_{\rm H})$, то шаг наплавки (h) устанавливается системой автоматически из расчета сохранения заданной величины $V_{\rm H}$. Повышение скорости $V_{\rm nm}$ до ~50 мм/с сопровождается уменьшением шага наплавки, что соответствует достижению максимального значения поперечных перемещений дуги за 1 с, частота которых (f) приближается к 3 Гц, а снижение $V_{\rm nm}$ до 16 мм/с приводит к увеличению шага наплавки и смещает частоту f к минимальным значениям ~1 Гц (см. рис. 1).

Форму наплавленных валиков оценивали с помощью коэффициента полноты валика ($\mu_{\rm B}$), который рассчитывали как отношение площади поперечного сечения валика к площади прямоугольника, основание и высота которого равны соответственно ширине *е* и выпуклости валика *g* (см. рис. 1). При формировании наплавленного покрытия в один слой величину взаимного перекрытия смежных валиков варьировали в диапазоне 30–50 % в зависимости от коэффициента $\mu_{\rm B}$ наплавленных валиков. Доля участия стальной подложки в наплавленном металле составляла 16–20 %.

Для качественного формирования валика на поверхности стальной подложки наплавку вели со скоростью 19 см/мин. Превышение этого значения обусловливает ухудшение формирования наплавленного валика, что выражается в нестабильности его формы и размеров в поперечном и продольном сечениях. При уменьшении скорости наплавки (<10 м/ч) оттеснение расплава в хвостовую часть сварочной ванны заметно ослабляется, и объем ванны под дугой увеличивается, что приводит к уменьшению длины дуги и дестабилизирует процесс расплавления КП. Стабильное существование сварочной дуги, исключаюшее замыкание дугового промежутка тугоплавким сердечником, обеспечивается при $U_{\pi} = 27$ В. Выбор величины сварочного тока $I_{_{CB}} = 280 \pm 15$ A был обусловлен достижением тепловой мощности сварочной дуги, необходимой для расплавления тугоплавкого сердечника в наполнителе композиционной проволоки, и предотвращением перегрева образующейся на ее торце капли. На первых стадиях тепло, необходимое для поддержания процесса расплавления компонентов наполнителя, поступает от анодного пятна, расположенного на торце тугоплавкого вольфрамомолибденового сердечника. В момент, когда расплав полностью покрывает тугоплавкий сердечник, анодное пятно перемещается на торцевую поверхность формирующейся капли. Отделение капли происходит при ее стекании по поверхности частично расплавленного сердечника, после чего вокруг него начинает формироваться новый объем расплавленного металла, поступающего из наполнителя [24].

Источником сварочного тока (ток постоянный, полярность обратная) служил тиристорный выпрямитель LAF 1001 (ESAB, Швеция). Основные технологические параметры режима наплавки были следующие:

Величина сварочного тока (I), А	280 ± 15
Напряжение на дуге (U), В	27 ± 1
Размах колебаний (b), мм	10
Частота поперечных перемещений	
(колебаний) дуги (f), Гц	1,3; 2,0; 2,8
Скорость наплавки (V_{μ}), см/мин	19 ± 1
Расход защитного газа (аргона), л/мин	25-30

Результаты и их обсуждение

Анализируя изменение температуры на стадии нагрева и охлаждения металла при дуговой наплавке без поперечных перемещений композиционной проволоки, можно отметить, что термические циклы характеризуются единственными пиками (рис. 2, a), которые соответствуют достижению максимальной температуры в момент касания расплавом поверхности спая термопар. Для стадии охлаждения свойственна довольно высокая скорость (~100 °C/с) вблизи температур кристаллизации, а затем, начиная с 1300 °C, падение температуры замедляется до



Рис. 2. Термические циклы процесса наплавки без колебаний электрода (*a*) и с перемещениями дуги по поверхности сварочной ванны (*δ*-*г*) с частотой *f* = 1,3 Гц (*δ*), 2 Гц (*в*), 2,8 Гц (*г*)

1, 2, 3 – кривые изменения температуры, соответствующие местам

расположения спаев термопар в основном металле

Fig. 2. Thermal cycles of the surfacing process without (*a*) and with electrode oscillations (δ -*z*) at *f* = 1.3 Hz (δ), 2 Hz (ϵ), and 2.8 Hz (*z*)

I, *2*, *3* are the temperature curves as recorded by the thermocouple junctions within the base metal

~20 °C/с. Формирующаяся в таких неравновесных условиях структура наплавленного сплава (рис. 3, *a*) содержит две области с приблизительно равными объемными долями. Одна из них относится к легированному γ -твердому раствору (первично кристаллизуемые дендриты), а вторая сосредотачивает в себе дисперсные частицы γ' -фазы пластинчатой формы, которые, согласно устоявшимся в литературе представлениям о структурно-фазовом состоянии сплавов на основе Ni₃Al [4], образуются по эвтектической реакции $L \leftrightarrow \gamma + \gamma'$.

Анализ участков сосредоточения эвтектики выявил заметную неравномерность в распределении железа и алюминия между двумя основными фазами. Наибольшее содержание алюминия и никеля соответствует областям сосредоточения никель-алюминиевой эвтектики (рис. 4, a, δ), а железо как элемент, образующий непрерывный твердый раствор с никелем, преимущественно растворяется в γ -фазе. Наличие железа в γ' -фазе объясняется способностью его атомов к замещению в соединении Ni₃Al как никеля, так и алюминия.

Придание электродной КП поперечных перемещений (f = 1,3 Гц) формирует на кривой охлаждения термического цикла пики (см. рис. 2, δ),

колебаниям соответствующие кратковременным температуры от повторного нагрева дугой ранее охлажденного металла. Характер температурных пиков циклов 1, 2, 3 указывает на ограниченное время нахождения кристаллизующегося металла под действием высоких температур, что обусловлено регулярным перераспределением горячей и холодной областей сварочной ванны при ее перемещениях вслед за дугой в поперечных направлениях. Однако перемещающаяся вслед за источником тепла, т.е. дугой, сварочная ванна подплавляет ранее охлажденный металл, и далее процесс кристаллизации этих участков возобновляется. Периодичность этого процесса вызывает дезориентацию направления роста кристаллитов и их переплетение, что характерно для нижней и частично средней частей наплавленного валика. Структура, формирующаяся в верхней (рабочей) части наплавленного валика (рис. 3, б), обладает высокой степенью дисперсности участков, содержащих ү'-эвтектику, размер которых не превышает 20 мкм. Области у-твердого раствора содержат небольшую долю сегрегаций предположительно т.п.у.-фаз.

Морфологические изменения ү'-фазы проявляются в трансформировании скоплений частиц плас-



Рис. 3. Структуры сплавов, наплавленных без колебаний электрода (*a*) и с перемещениями дуги по поверхности сварочной ванны (*б*-г) с частотой *f* = 1,3 Гц (*б*), 2 Гц (*в*), 2,8 Гц (г)

Fig. 3. Structures of the alloys surfaced without (a) and with electrode oscillations (δ -2) at f = 1.3 Hz (δ), 2 Hz (θ), and 2.8 Hz (2)

PM & FC



Рис. 4. Строение и элементный анализ участков сосредоточения эвтектики после ионного «травления» в сплавах, наплавленных без колебаний электрода (*a*) и с перемещениями дуги по поверхности сварочной ванны (*б*-г) с частотой *f* = 1,3 Гц (*b*), 2 Гц (*b*), 2,8 Гц (*z*)

Fig. 4. Structure and elemental composition of the eutectic concentration areas after ion "etching" in the alloys surfaced without (*a*) and with electrode oscillations (δ -*z*) at *f* = 1.3 Hz (δ), 2 Hz (θ), and 2.8 Hz (*z*)

тинчатой и остроугольной форм (характерных для структур, полученных без колебания электрода, – рис. 3, *a* и 4, *a*) в участки слоистой текстуры (при $f = 1,3 \Gamma$ ц), каждый слой которой отличается кристаллографической ориентацией. Валик, наплавленный с колебаниями электрода, отличается заметно возросшей (в 1,5–1,7 раза) шириной (рис. 2, δ), но меньшим значением показателя $\mu_{\rm B}$ (0,72 < 0,88) по сравнению с валиком, наплавленным без колебаний.

Увеличение частоты f до 2 Гц приводит к ожидаемому сокращению протяженности сварочной ванны и фронта кристаллизации, что выражается в близком характере формирования кривых нагрева и охлаждения в контролируемых точках. Скорость охлаждения замедляется, а температурные пики повторных тепловых воздействий от перемещений дуги становятся менее выраженными (рис. 2, e). Такие изменения обусловливают доминирование в структуре γ -твердого раствора, разделенного участками фрагментированной никель-алюминиевой эвтектики (рис. 3, e и рис. 4, e). Соотношение никеля и алюминия в этих участках не достигает стехиометрического, необходимого для образования γ' -Ni₃Al-фазы (рис. 4, *в*). Формирующийся при f = 2 Гц валик наплавленного металла при сопоставимой ширине характеризуется несколько большим (0,75) значением коэффициента полноты.

Дальнейшее увеличение частоты колебаний дуги до f = 2,8 Гц сглаживает температурные пики от повторных нагревов на кривых охлаждения (рис. 2, *г*), а также сокращает интервалы времени между пиковыми значениями температур. Это свидетельствует о выравнивании градиента температуры по ширине сварочной ванны, протяженность которой под влиянием быстродвижущейся в поперечном направлении (со скоростью ~44 мм/с) сварочной дуги сокращается одновременно с возрастанием объема расплава. Именно поэтому профиль наплавленного валика характеризуется еще большей «полнотой» ($\mu_{\rm B} = 0,82$) (рис. 2, *г*) по сравнению с валиками, полученными при меньших значениях *f*.

Изменившиеся при f = 2,8 Гц условия подвода тепла к фронту кристаллизации увеличивают длительность нахождения кристаллизующегося металла при температуре плавления алюминида никеля (рис. 3, ϵ). В этих условиях формирование структуры начинается



с образования дендритов легированного у-твердого раствора, а завершается – образованием никель-алюминиевого мартенсита (решетка типа $L1_0$) на участке фазовой диаграммы между γ'-фазой и β-(NiAl)-фазой. Наиболее вероятная причина его образования - замедленное охлаждение никель-алюминиевого сплава с температур ниже 1200 °С по сравнению со скоростью охлаждения, характерной при использовании малых значений f и при наплавке без колебаний, на возможность чего указывается в работе [25]. Более длительное нахождение металла при повышенных температурах служит эффектом «отжига» и позволяет перед образованием мартенсита охлаждения произойти модуляции состава сплава с пресыщением его атомами алюминия, обладающего, по данным [26], наибольшим коэффициентом диффузии в никеле (в рассматриваемой системе легирования) при температурах выше 900 °C, что сдвигает состав сплава к области существования β-фазы. Изучение мартенситной области после ее ионного травления с поверхности в глубь металла показало, что она состоит из относительно тонких пластинок (300-600 нм), находящихся в двойниковой ориентации с каждой второй пластиной в пакете (рис. 4, г). Соотношение в пакете между атомными массами никеля и алюминия соответствует Ni₂Al-фазе.

Изменение структуры исследуемого металла под влиянием поперечных перемещений дуги оказало влияние на его твердость, которая в зависимости от частоты колебаний варьируется в диапазоне 27–35 HRC. Показательно, что после ~50 теплосмен (рис. 5) твердость сплава, наплавленного с f = 2,8 Гц, перестает зависеть от последующего термического циклирования и сохраняется неизменной, что может быть связано с общей высокой термической стабильностью структуры рассматриваемого сплава.



Рис. 5. Зависимость твердости исследуемых сплавов от количества теплосмен ○ – обозначение момента, соответствующего образованию первых трещин термической усталости

Fig. 5. Alloy hardness vs. number of thermal cycles \bigcirc – indicates the formation of the first thermal fatigue cracks

Наибольшее значение твердости (~35 HRC) соответствует сплаву, наплавленному при f = 2,8 Гц, а наименьшее (27 HRC) – наплавке без поперечных перемещений дуги (см. рис. 5). В тех же условиях испытаний промышленный сплав на основе никеля (Hastelloy-C) демонстрирует тенденцию к монотонному снижению твердости, что связано с его разупрочнением и потерей структурой термической стабильности.

Имея несколько бо́льшую исходную твердость (42 HRC), сплав на основе кобальта (Stoodite 6) показывает хорошее сопротивление процессам разупрочнения, сохраняя значения твердости практически до 100 термоциклов. С дальнейшим увеличением количества теплосмен твердость плавно уменьшается и приближается к уровню значений (~35 HRC) исследуемого сплава, полученных при f = 2,8 Гц.

Анализ результатов термоусталостных испытаний показал, что наибольшие значения стойкости (200 теплосмен) имеет сплав, наплавленный с частотой 2,8 Гц (рис. 5). Такой результат объясняется достижением близкого к оптимальному соотношения в структуре относительно вязкого, высоколегированного (до 18 мас. %) железом и другими элементами у-твердого раствора и никель-алюминиевого мартенсита охлаждения, способного, согласно сведениям [27], к термоупругому превращению. Повторный нагрев такого мартенсита в процессе термоиспытаний позволяет восстановить обратимость мартенситного превращения. Но последующее многократное термическое циклирование сопровождается дисперсионным распадом метастабильной Ni,Al-фазы на частицы Ni,Al,-фазы и снижением критических температур мартенситного превращения. Содержание вольфрама и тантала в исследуемых участках структуры принципиально не отличается, а хром и молибден преимущественно растворены в у-твердом растворе.

Оценка сопутствующего термоусталостным испытаниям окислительного изнашивания указывает о достижении преимущества исследуемого сплава (наплавленного при $f = 2,8 \Gamma \mu$) над известными термостойкими материалами после 125 теплосмен (рис. 6). В наибольшей степени оно заметно при сравнении со сплавом «Hastelloy-C», у которого низкий показатель стойкости к окислению, очевидно, объясняется повышенной диффузией кислорода из окислительной атмосферы через образовавшийся слой оксида Cr₂O₃. Повышенное содержание хрома в данном сплаве способствует на начальном этапе испытаний формированию барьера, препятствующего диффузии кислорода, рост толщины которого продолжается до 100-110 теплосмен (рис. 6). Далее происходит частичное разрушение зашитного слоя.







Характер изменения показателя Δm (потери массы при окислении) исследуемого сплава, наплавленного без колебаний, показывает монотонное его уменьшение. При наплавке с колебаниями потеря массы изучаемого сплава после 120 теплосмен практически не изменяется, что связано с формированием оксидного слоя на основе (не менее 70 об. %) Al₂O₃ (остальное – оксид Cr₂O₃ и 5 об. % NiO). Достаточно высокий уровень стойкости к окислению кобальтового сплава «Stoodite 6» обусловлен формированием оксида со структурой CoCr₂O₄ и уступает исследуемому сплаву только после 125 теплосмен, когда интенсифицируются процессы образования микротрещин окисления на участках, склонных к окислению карбидов Cr₇C₃ [28]. Однако с учетом погрешности измерения можно полагать, что исследуемый сплав сопоставим по стойкости к окислению со сплавом «Stoodite 6».

Таким образом, рассмотренные особенности процесса наплавки с перемещениями дуги по поверхности расплава сварочной ванны дают возможность регулировать подвод тепла к фронту кристаллизации, создавая условия для формирования наплавленных покрытий с наибольшей стойкостью к образованию термоусталостных трещин.

Выводы

1. Придание дуге поперечных перемещений по поверхности сварочной ванны позволяет изменять форму фронта кристаллизации наплавленного металла и термические условия формирования структуры сплава на основе легированного алюминида никеля. Малая частота колебаний электрода ($f = 1,3 \Gamma$ ц) обусловливает формирование структуры, в которой скопление частиц γ' -Ni₃Al-фазы пластинчатой и остроугольной формы трансформируется в участки слоистой структуры, что способствует

повышению стойкости сплава к образованию трещин термической усталости по сравнению со сплавом, наплавленным без колебаний электрода.

2. Достижение наилучшей стойкости к образованию термоусталостных трещин обусловлено созданием при наплавке (с частотой 2,8 Гц) термических условий, способствующих замедленному охлаждению никель-алюминиевого сплава и формированию сбалансированной структуры, состоящей из высоколегированного (до 18 мас. %) железом и другими элементами γ-твердого раствора и никель-алюминиевого мартенсита. Состав такого мартенсита соответствует метастабильной Ni₂Al-фазе, а его повторные нагревы не приводят к охрупчиванию структуры.

3. Эффект стабилизации теплового поля сварочной ванны (при f = 2,8 Гц), сопровождаемый уменьшением ее протяженности и достижением наибольшего значения коэффициента полноты наплавленного валика ($\mu_{\rm B} = 0,82$), позволяет формировать слой покрытия с меньшей величиной (20–30 %) взаимного перекрытия соседних валиков. Это также дает возможность сократить расход относительно дорогостоящего наплавочного материала.

Список литературы / References

- Соколов Г.Н., Лысак В.И. Наплавка износостойких сплавов на прессовые штампы и инструмент для горячего деформирования сталей. Волгоград: Политехник, 2005. 284 с.
- Mendez P.F., Barnes N., Bell K., Borle S.D., Gajapathi S.S., Guest S.D., Izadi H., Gol A.K., Wood G. Welding processes for wear resistant overlays. *Journal of Manufacturing Processes*. 2014;16(1):4–25. https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2013.06.011
- Росерт Р. Сплавы на кобальтовой основе для наплавки. *Автоматическая сварка*. 2015;(5–6):108–113. Rosert R. Cobalt-based alloys for surfacing. *The Paton Welding Journal*. 2015;(5–6):101–106. https://doi.org/10.15407/tpwj2015.06.23
- Колобов Ю.Р., Каблов Е.Н., Козлов Э.В., Конева Н.А., Поварова К.Б., Грабовецкая Г.П., Бунтушкин В.П., Базылева О.А., Мубояджян С.А., Будиновский С.А. Структура и свойства интерметаллидных материалов с нанофазным упрочнением. М.: МИСиС, 2008. 328 с.
- Бондаренко Ю.А., Кузьмина Н.А., Базылева О.А., Раевских А.Н. Исследование структуры и фазового состава интерметаллидного сплава системы NiAl– Ni₃Al, полученного методом высокоградиентной направленной кристаллизации. Вопросы материаловедения. 2018;2(94):52–60.

https://doi.org/10.22349/1994-6716-2018-94-2-52-60

Bondarenko Yu.A., Kuzmina N.A., Bazyleva O.A., Raevskikh A.N. On structure and phase composition of NiAl–Ni₃Al-based intermetallic alloys obtained by highgradient directional crystallization. *Voprosy Materialove*- *deniya*. 2018; 2(94):52–60. (In Russ.). https://doi.org/10.22349/1994-6716-2018-94-2-52-60

6. Tsao Te-Kang, Yeh An-Chou. The thermal stability and strength of highly alloyed Ni₃Al. *Materials Transactions*. 2015;56(11):1905–1910.

https://doi.org/10.2320/matertrans.M2015298

🎐 ПМ и ФП

- Lei Wang, Chengli Yao, Jun Shen, Yunpeng Zhang, Tao Wang, Hengxin Xu, Luhan Gao, Guojun Zhang. Microstructures and compressive properties of NiAl–Cr(Mo) and NiAl–Cr eutectic alloys with different Fe contents. *Materials Science and Engineering: A.* 2019;744:593–603. https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.12.085
- Поварова К.Б., Базылева О.А., Дроздов А.А., Аладьев Н.А., Самсонова М.А. Исследование малоцикловой усталости при комнатной температуре сплава на основе интерметаллида Ni₃Al типа BKHA-25. *Металлы*. 2012;(6):70–82.

Povarova K.B., Bazyleva O.A., Drozdov A.A., Alad'ev N.A., Samsonova M.A. Low-cycle fatigue of an Ni₃Al-based VKNA-25 alloy at room temperature. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2012;2012:975–984. https://doi.org/10.1134/S0036029512110134

9. Shang-ping Li, Di Feng, He-li Luo, Xi-e Zhang, Xu Cao. Development of new wear-resistant surface coating at elevated temperature. *Journal of Iron and Steel Research*. 2006;13:37–40.

https://doi.org/10.1016/S1006-706X(06)60092-7

 Лукин В.И., Базылева О.А., Ковальчук В.Г., Голев Е.В., Ходакова Е.А. Исследование свойств отливок из интерметаллидного сплава ВКНА-1ВР после исправления дефектов методом сварки. *Сварочное производство*. 2014;(10):5–12.

Lukin V.I., Bazyleva O.A., Kovalchuk V., Golev E.V., Khodakova E.A. Investigation of the properties of castings of VKNA-1VR intermetallic alloy after repairing defects by welding. *Welding International*. 2015;29(10):795–800. https://doi.org/10.1080/09507116.2014.986883

 Meng Zhang, Ying Wang, Zhenwen Yang, Zongqing Ma, Zhijiang Wang, Dongpo Wang. Microstructure and mechanical properties of twin wire and arc additive manufactured Ni₃Al-based alloy. *Journal of Materials Processing Technology*. 2022;303:117529.

```
https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2022.117529
```

12. Сорокин Л.И. Напряжения и трещины при сварке и термической обработке жаропрочных никелевых сплавов. *Сварочное производство*. 1999;(12):11–17.

Sorokin L.I. Stresses and cracks in welding and heat treatment of creep-resisting nickel alloys. *Welding International.* 2000;14(6):478–484.

https://doi.org/10.1080/09507110009549215

13. Сараев Ю.Н., Полетика И.М., Козлов А.В., Хомченко Е.Г. Формирование структуры и свойств сварных соединений в условиях регулируемого тепловложения при импульсно-дуговой сварке. *Физическая мезомеха*ника. 2005;8(S):137–140.

Saraev Yu.N., Poletika I.M., Kozlov A.V., Khomchenko E.G. Formation of the structure and properties of welded joints under conditions of controlled heat input in pulsed arc welding. *Fizicheskaya mezomekhanika*. 2005;8(S):137–140. (In Russ.).

14. Душина А.Ю., Ольшанская Т.В., Неулыбин С.Д., Щицын Ю.Д., Никулин Р.Г. Влияние частоты тока в процессе импульсной послойной плазменной наплавки на структуру и свойства высоколегированной стали при аддитивном формировании изделий. Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. 2021;23(2):20–26.

https://doi.org/10.15593/2224-9877/2021.2.03

Dushina A.Yu., Olshanskaya T.V., Neulybin S.D., Shchitsyn Yu.D., Nikulin R.G. Influence of the current frequency in the process of pulsed layer-by-layer plasma surfacing on the structure and properties of high-alloy steel during additive forming of products. *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Mashinostroenie, materialovedenie.* 2021;23(2):20–26. (In Russ.).

https://doi.org/10.15593/2224-9877/2021.2.03

15. Лебедев В.А., Драган С.В., Симутенков И.В. Влияние высокочастотных колебаний электродной проволоки при автоматической наплавке под флюсом на свойства наплавленного слоя. Упрочняющие технологии и покрытия. 2016;(5):17–21.

Lebedev V.A., Dragan S.V., Simutenkov I.V. Influence of high-frequency oscillations of the electrode wire during automatic submerged arc surfacing on the properties of the deposited layer. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya*. 2016;(5):17–21. (In Russ.).

16. Gualco A., Svoboda H.G., Surian E.S. Effect of heat input on the Fe-based nanostructured weld overlay. *Soldagem & Inspecao.* 2013;18(4):329–338.

https://doi.org/10.1590/S0104-92242013000400005

17. Дегтерев А.С., Советченко Б.Ф., Трущенко Е.А., Гнюсов С.В. Влияние технологических параметров плазменной порошковой наплавки на формируемую структуру покрытий системы Fe–Cr–V–Mo–C. Сварка и диагностика. 2011;(4):14–20.

Degterev A.S., Sovetchenko B.F., Trushchenko E.A., Gnyusov S.V. Influence of technological parameters of plasma powder surfacing on the formed structure of coatings of the Fe–Cr–V–Mo–C system. *Svarka i diagnostika*. 2011;(4):14–20. (In Russ.).

- Luchtenberg P., Campos P.T., Soares P., Laurindo C.A., Maranho O., Torres R.D. Effect of welding energy on the corrosion and tribological properties of duplex stainless steel weld overlay deposited by GMAW/CMT process. *Surface and Coatings Technology*. 2019;375:688–693. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.07.072
- **19.** Wu Dongting, An Qi, Matsuda Kenji, Zhang Yongang, Yu Baojun, Zou Yong Characteristics of bypass coupling twin-wire indirect arc welding with high-speed welding. *Journal of Materials Processing Technology*. 2021;291:116995.

https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2020.116995

20. Leitnera M., Pichlera P., Steinwendera F., Gusterb C. Wear and fatigue resistance of mild steel components reinforced by arc welded hard layers. *Surface & Coatings Technology*. 2017;330:140–148.

http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.09.046

- 21. Gnyusov S.F., Degterev A.S., Tarasov S. Yu. The effect of plasma torch weaving on microstructural evolution in multiplepass plasma-transferred arc Fe–Cr–V–Mo–C coating. *Surface & Coatings Technology*. 2018;344:75–84. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.03.002
- 22. Chieh Fan, Ming-Che Chen, Chia-Ming Chang, Weite Wu. Microstructure change caused by (Cr,Fe)₂₃C₆ carbides in high chromium Fe–Cr–C hardfacing alloys. *Surface & Coatings Technology*. 2006;201(3-4):908–912. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.01.010
- **23.** Lai Hsuan-Han, Hsieh Chih-Chun, Lin Chi-Ming, Wu Weite. Effect of oscillating traverse welding on microstructure evolution and characteristic of hypoeutectic hardfacing alloy. *Surface & Coatings Technology*. 2014;239:233–239.

http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.11.048

24. Зорин И.В., Соколов Г.Н., Дубцов Ю.Н., Лысак В.И., Бобков А.С. Наплавка трубопрошивных оправок сплавом на основе Ni₃Al с использованием композиционной проволоки. *Сварка и диагностика*. 2016;(2):20–23.

Zorin I.V., Sokolov G.N., Dubczov Yu.N., Lysak V.I., Bobkov An.S. Surfacing of pipe-piercing mandrels with Ni₃Al-based alloy using composite wire. 2016;(2):20–23. *Svarka i diagnostika*. (In Russ.).

25. Косицын С.В., Валиуллин А.И., Катаева Н.В., Косицына И.И. Исследование микрокристаллических сплавов на основе моноалюминида никеля с высоко-

Сведения об авторах

температурным термоупругим мартенситным превращением. І. Резистометрия сплавов Ni–Al и Ni–Al–X (X = Co, Si, Cr). Физика металлов и металловедение. 2006;102(4):418–432.

Kositsyn S.V., Valiullin A.I., Kataeva N.V. Kositsyna I.I. Investigation of microcrystalline NiAl-based alloys with high-temperature thermoelastic martensitic transformation: I. Resistometry of the Ni–Al and Ni–Al–X (X = Co, Si, or Cr) alloys. *The Physics of Metals and Metallography*. 2006;102(4):391–405.

https://doi.org/10.1134/S0031918X06100073

26. Каблов Д.Е., Сидоров В.В., Пучков Ю.А. Особенности диффузионного поведения примесей и рафинирующих добавок в никеле и монокристаллических жаропрочных сплавах. Авиационные материалы и технологии. 2016;1(40):24–31.

https://doi.org/10.18577/2071-9140-2016-0-1-24-31

Kablov D.E., Sidorov V.V., Puchkov Y.A. Diffusion behavior features of impurities and microalloying additives in nickel and single crystal superalloys. *Aviation Materials and Technologies*. 2016;1(40):24–31. (In Russ.). https://doi.org/10.18577/2071-9140-2016-0-1-24-31

- 27. Au Y.K., Wayman C.M. Thermoelastic behavior of the martensitic transformation in β' NiAl alloys. *Scripta Metallurgica*. 1972;6(12):1209–1214. https://doi.org/10.1016/0036-9748(72)90233-5
- 28. Cao R., Zhang H.Y., Liu G.H., Che H.Y., Chen J.H. Effect of thermal cycle shocking on microstructure and mechanical properties of Stellite 12 (Co-29Cr-2.3C-3W) cobalt based alloy. *Materials Science & Engineering A*. 2018;714:68–74.

https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.12.057

Information about the Authors

Ilya V. Zorin – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Department of Welding Equipment and Technology, Volgograd State Technical University (VolgSTU)

(D) ORCID: 0000-0002-9912-2598

E-mail: zorin.iv@vstu.ru; kewa991@yandex.ru

Vladimir I. Lysak – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Acad. of the Russian Academy of Sciences, Head of the Department of Welding Equipment and Technology, Scientific Adviser of the VolgSTU

- ip **ORCID**: 0000-0003-3066-058X
- 📨 **E-mail:** lysak@vstu.ru

Valentin O. Kharlamov – Cand. Sci. (Eng.), Assoc. Prof., Department of Welding Equipment and Technology, VolgSTU

- (D) ORCID: 0000-0002-5039-4592
- E-mail: harlamov_vo@mail.ru

Sergey A. Fastov – Postgraduate Student of the Department of Welding Equipment and Technology, VolgSTU *ORCID*: 0000-0002-3371-0434

E-mail: serheyfastov@yandex.ru

Илья Васильевич Зорин - д.т.н., профессор кафедры «Оборудо-

вание и технология сварочного производства» Волгоградского государственного технического университета (ВолгГТУ) **ОССИР:** 0000-0002-9912-2598

🛛 *E-mail:* zorin.iv@vstu.ru; kewa991@yandex.ru

Владимир Ильич Лысак – д.т.н., профессор, академик РАН, заведующий кафедрой «Оборудование и технология сварочного производства», научный руководитель ВолгГТУ

- (D) ORCID: 0000-0003-3066-058X
- E-mail: lysak@vstu.ru

Валентин Олегович Харламов – к.т.н., доцент кафедры «Оборудование и технология сварочного производства», ВолгГТУ

(D) ORCID: 0000-0002-5039-4592

⊠ E-mail: harlamov_vo@mail.ru

Сергей Анатольевич Фастов – аспирант кафедры «Оборудование и технология сварочного производства», ВолгГТУ *ОRCID*: 0000-0002-3371-0434

E-mail: serheyfastov@yandex.ru



Вклад авторов 🔍 🔍	Contribution of the Authors
<i>И. В. Зорин</i> – определение цели работы, проведение экспери- ментов, написание статьи. <i>В. И. Лысак</i> – научное редактирование, участие в обсуждении	<i>I. V. Zorin</i> – problem statement, experimental tests, authorship of the article. <i>V. I. Lysak</i> – text editing, discussions.
результатов. В. О. Харламов – проведение электронно-микроскопических	<i>V. O. Kharlamov</i> – electronic microscope studies, discussions.
исследовании, участие в оосуждении результатов. <i>С. А. Фастов</i> – участие в изготовлении композиционной про- волоки для наплавки и в экспериментах по ее наплавке.	<i>S. A. Fastov</i> – manufacturing of the composite wire, conducting surfacing experiments.

Статья поступила 17.05.2023 г. Доработана 14.07.2023 г. Принята к публикации 18.07.2023 г. Received 17.05.2023 Revised 14.07.2023 Accepted 18.07.2023





УДК 621.762

https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-4-71-74

Редакционная статья Editorial



История успеха

К 90-летию со дня рождения В.Н. Анциферова

И. В. Анциферова, С. А. Оглезнева 🖱, А. С. Анциферова

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

📨 ogleznevasa@pstu.ru

Аннотация. Статья к 90-летию академика РАН Владимира Никитовича Анциферова посвящена этапам становления ученого, истории создания крупнейшего в России Научного центра порошкового материаловедения, достижениям его научной школы. Освещена деятельность В.Н. Анциферова как директора Научного центра, профессора и заведующего кафедрой Пермского национального исследовательского политехнического университета, а также приведены важнейшие научные разработки ученого и возглавляемого им коллектива в области порошковой металлургии и материаловедения для авиакосмического комплекса, машино- и приборостроения, нефтедобычи, медицины и других отраслей промышленности.

Ключевые слова: порошковая металлургия, ученый, научная школа

Для цитирования: Анциферова И.В., Оглезнева С.А., Анциферова А.С. История успеха. К 90-летию со дня рождения В.Н. Анциферова. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2023;17(4):71–74. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-4-71-74

History of success To the 90th anniversary of the birth of V.N. Antsiferov

I. V. Antsiferova, S. A. Oglezneva[®], A. S. Antsiferova

Perm National Research Polytechnic University

29 Komsomolskiy Prosp., Perm 614990, Russia

🖂 ogleznevasa@pstu.ru

Abstract. Article for the 90th anniversary of Academician of the Russian Academy of Sciences Vladimir Nikitovich Antsiferov is dedicated to the stages of development of a scientist, the history of the creation of the largest Scientific Center for Powder Materials Science in Russia, and the achievements of his scientific school. The activities of V.N. Antsiferov as director of the Scientific Center, professor and head of the department of the Perm National Research Polytechnic University is shown, as well as the most important scientific developments of the scientist and the team he leads in the field of powder metallurgy and materials science for the aerospace complex, mechanical and instrument engineering, oil production, medicine and other industries.

Keywords: powder metallurgy, scientist, scientific school

For citation: Antsiferova I.V., Oglezneva S.A., Antsiferova A.S. History of success. To the 90th anniversary of the birth of V.N. Antsiferov. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(4):71–74. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-4-71-74

История порошковой металлургии насчитывает без малого двести лет. Ее славу и гордость составляют имена многих талантливых ученых. 26 ноября 2023 г. исполнилось бы 90 лет академику Владимиру Никитовичу Анциферову – одному из крупнейших специалистов в области материаловедения и металлургии России, создателю и первому главному редактору журнала «Известия вузов.

Порошковая металлургия и функциональные покрытия».

По окончании Иркутского горно-металлургического института Владимир Никитович работал сначала на магниевом заводе в Соликамске, затем, с 1957 по 1960 г., – на Пермском авиационном заводе (сегодня это АО «ОДК-Авиадвигатель»). В.Н. Анциферов вспоминал: «Этот завод был одним из ведущих авиа-


ционных заводов Советского Союза. В то время авиационное моторостроение развивалось стремительными темпами – совершенствовались и создавались новые материалы и технологии. Возникла необходимость специальных участков порошковой металлургии. Работа на участке порошковой металлургии была связана не только с производством продукции, мы много занимались совершенствованием состава материалов, технологий, тесно сотрудничали с исследовательским металлургическим цехом завода». Интерес к науке привел молодого специалиста в аспирантуру Московского института стали и сплавов на кафедру высокотемпературных материалов. За уроки своего научного руководителя – министра высшего образования СССР В.П. Елютина – Владимир Никитович был благодарен всю жизнь: «Пролетели годы, у меня появились свои ученики, но советы, полученные от Вячеслава Петровича по научной и педагогической работе, всегда были своевременными». В те же годы В.Н. Анциферов познакомился и потом долгие годы сотрудничал с великими учеными в области порошковой металлургии, известными деятелями науки и техники Г.А. Меерсоном, М.Ю. Бальшиным, С.С. Кипарисовым, Ю.Г. Дорофеевым, Б.С. Митиным, В.И. Костиковым.

В ноябре 1963 г. В.Н. Анциферов был назначен заведующим кафедрой технологии металлов Пермского политехнического института и начал развивать направление порошковой металлургии. Тогда, в 60–70-е годы прошлого века, космос, ракетостроение, атомная энергетика были на передовом рубеже страны, обеспечивая ее безопасность, и именно здесь концентрировались достижения высоких технологий, авангардная научная мысль советских ученых.

В 1972 г. (в год защиты докторской диссертации) Владимир Никитович начал создание Проблемной научно-исследовательской лаборатории порошковой металлургии (ПНИЛПМ), которую в прямом и переносном смысле строили сами ученые. Ректором было выделено недостроенное здание мастерских, и ученые сами копали котлованы и возводили стены. «До сих пор вспоминаю, как в одном из корпусов, над которым еще не было крыши, но стояло оборудование, мы изготавливали изделия, а на нас падали хлопья снега. Работали 24 часа в сутки!» - рассказывал молодым своим сотрудникам академик Анциферов. Созданная Владимиром Никитовичем в 1972 г. Проблемная научно-исследовательская лаборатория порошковой металлургии в 1986 г. выросла в Республиканский инженерно-технический центр порошковой металлургии (РИТЦ ПМ). Многие годы аббревиатура РИТЦ ПМ означала новейшие разработки в области порошковой металлургии. Благодаря стараниям В.Н. Анциферова Центр всегда оснащался самым современным оборудованием,



что позволяло выполнять исследования на мировом уровне. Мощность опытного производства допускала изготовление до 200 т изделий в год из порошков. Это был институт с опытным производством, внедрявшим свои научные разработки на территории от Ленинграда до Читы. Одним из главных достижений РИТЦ ПМ академик Анциферов считал вклад в развитие отечественной космонавтики. Из материалов, созданных здесь, в 1970-х годах изготавливались детали для многоразового космического корабля «Буран», а решения, полученные при его создании, используются до сих пор в российской и зарубежной ракетно-космической технике.

В 1999 г. полноправным преемником РИТЦ ПМ стал Научный центр порошкового материаловедения. При личном участии и под руководством В.Н. Анциферова созданы новые высокопрочные конструкционные стали; получена пластичная керамика; изготовлена уникальная опытно-промышленная установка для получения быстроохлажденных волокон и порошков; получены микрокристаллические волокна титана и разработана технология получения волоконных проницаемых материалов; получены высокопористые ячеистые материалы (ВПЯМ) на основе металлов, сплавов, керамики; созданы не имеющие аналогов по газодинамическим и эксплуатационным характеристикам жаростойкие каталитические дожигатели выхлопных газов двигателей, паров фенола и крезолов, СО, углеводородов, беспламенного окисления водорода, а также каталитические блоки для разложения оксидов азота, углеводородов; получены многослойные нанопокрытия с особыми свойствами; разработаны материалы и конструкции для стоматологии; созданы изделия для нефтедобывающих насосов и двигателей летательных аппаратов; разработаны и внедрены на предприятиях России технологические процессы восстановления и упрочнения деталей, узлов машин и механизмов.

Владимир Никитович обладал удивительной работоспособностью, исключительным трудолюбием, даром организатора, а сотрудники его центра всегда отличались смелостью научного мышления, творческим походом к делу, интеллигентностью и широким кругом интересов. Он отдавал всю свою энергию выполнению научных задач, не щадя себя. От коллектива также требовал самоотдачи при выполнении проектов.

В.Н. Анциферов более 50 лет преподавал в Пермском государственном техническом университете (ныне ПНИПУ), с 1976 г. ввел подготовку специалистов по порошковой металлургии. Он являлся основателем школы порошкового материаловедения Урала общероссийского масштаба. Владимир Никитович автор 60 монографий, свыше 650 научных статей, 260 авторских свидетельств и патентов. Под его научным руководством защищено более 70 кандидатских и 25 докторских диссертаций. Среди учеников В.Н. Анциферова – десятки профессоров и доцентов Пермского национального исследовательского политехнического университета (ПНИПУ) и других учебных заведений, руководители предприятий и учреждений в Пермском крае и других регионах России, депутаты Законодательного собрания, сотрудники аппарата Президента РФ. Исключительно его заслугой является привлечение студентов к научно-исследовательской работе Центра, а сотрудников Центра – к преподавательской деятельности при подготовке специалистов широкого профиля. В 1982 г. студенческому коллективу кафедры порошкового материаловедения присуждена премия им. Ленинского комсомола за научно-исследовательские работы, одна из работ студентов отмечена золотой медалью Министерства общего и профессионального образования РФ.

В 1991 г. В.Н. Анциферов избран членом-корреспондентом РАН и академиком Российской инженерной академии, в 2000 г. – академиком РАН, в 1998 г. – действительным членом Международного института науки о спекании (Белград, Югославия), в 2002 г. – действительным членом Международной академии по керамике (Фаенза, Италия). Владимир Никитович был членом научных советов: РАН (по наноматериалам), УрО РАН (по химическим наукам), Министерства общего и профессионального образования РФ и Министерства науки и технологий России («Порошковая металлургия и композиционные материалы» и «Получение и обработка материалов воздействием высоких давлений»), членом Президиума ПНЦ УрО РАН, Совета по присуждению премий Правительства России в области науки и техники; заместителем председателя Головного совета по порошковой металлургии Минвуза РФ; председателем диссертационных советов при Пермском государственном техническом университете по защите кандидатских и докторских диссертаций; членом редколлегий журналов «Огнеупоры и техническая керамика», «Новые огнеупоры», «Перспективные материалы», «Проблемы современных материалов и технологий», международного редакционного совета журнала «Порошковая металлургия», «Научные исследования и инновации» ПНИПУ, главным редактором журнала «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия».

Владимир Никитович отмечен государственными наградами: ордена «Знак Почета» и «За заслуги перед Отечеством» IV степени, медали «Ветеран труда» и «За доблестный труд», почетное звание «Заслуженный деятель науки и техники РСФСР», награжден Золотой медалью РАН на конкурсе им. акад. С.Т. Кишкина (РАН, ВИАМ), являлся лауреатом Государственной премии СССР (1982 г.), премий Совета Министров СССР (1987 г.), Минвуза РСФСР (1984, 1987 гг.), Правительства Российской Федерации в области науки и техники (1995, 2001, 2007 гг.), Строгановской премии в номинации «За выдающиеся достижения в науке и технике» (2008 г.).

Жизнь каждого человека полна взлетов и падений, и чем более неординарна личность, тем ярче и выше взлеты, тем больнее падения. Владимиру Никитовичу досталось всего вдоволь – и медных труб, и огня, и воды, которые он успешно преодолел при организации масштабных научных и образовательных структур. Высокий профессионализм, существенный вклад в развитие науки России, значительные успехи в подготовке инженерных и научных кадров страны, международный авторитет, пропаганда достижений российской науки, широкая организаторская и международная деятельность В.Н. Анциферова вызывают уважение учеников и признание коллег в научных кругах России.



Сведения об авторах

Ирина Владимировна Анциферова – д.т.н., профессор кафедры менеджмента и маркетинга Пермского национального исследова-тельского политехнического университета (ПНИПУ) *E-mail:* iranciferova@yandex.ru

Светлана Аркадьевна Оглезнева – д.т.н., профессор кафедры механики композиционных материалов и конструкций ПНИПУ D ORCID: 0000-0002-5529-4259 E-mail: ogleznevasa@pstu.ru

Антонина Сергеевна Анциферова – студентка 4 курса, кафедра менеджмента и маркетинга ПНИПУ

Статья поступила 13.09.2023 г. Принята к публикации 15.09.2023 г.

Information about the Authors

Irina V. Antsiferova – Dr. Sci. (Eng.). Professor, Department of Management and Marketing, Perm National Research Polytechnic University (PNRPU)

E-mail: iranciferova@yandex.ru

Svetlana A. Oglezneva – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Department of Mechanics of Composite Materials and Structures, PNRPU **D** *ORCID*: 0000-0002-5529-4259 **■** *E-mail*: ogleznevasa@pstu.ru

Antonina S. Antsiferova – Student, Department of Management and Marketing, PNRPU E-mail: antonina.antsiferova@yandex.ru

> Received 13.09.2023 Accepted 15.09.2023

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)

