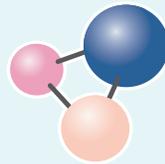


ISSN 1997-308X  
eISSN 2412-8767

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ



ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ  
И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

POWDER METALLURGY  
AND FUNCTIONAL COATINGS

2024

Том 18 № 2  
Vol. 18 No. 2

[powder.misis.ru](http://powder.misis.ru)

ISSN 1997-308X  
eISSN 2412-8767

# ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Научно-технический журнал

Основан в 2007 г.

Выходит 6 раз в год

2024

Том 18 № 2  
Vol. 18 No. 2

# POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

Scientific and Technical Journal

Founded in 2007

Six issues per year

# ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

ISSN 1997-308X  
eISSN 2412-8767



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

## Главный редактор

Евгений Александрович Левашов

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

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ  
ОСНОВАН В 2007 Г.  
ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД

<http://powder.misis.ru>

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

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

## Редакционная коллегия

- М. И. Алымов – д.т.н., чл.-корр. РАН, проф., ИСМАН, г. Черноголовка  
А. П. Амосов – д.ф.-м.н., проф., СамГТУ, г. Самара  
Г. А. Баглюк – д.т.н., акад. НАНУ, проф., ИПМ НАН Украины, г. Киев  
И. В. Блинков – д.т.н., проф., НИТУ МИСИС, г. Москва  
П. А. Витязь – д.т.н., акад. НАНБ, проф., НАН Беларуси, г. Минск  
В. Ю. Дорофеев – д.т.н., проф., ЮРГПУ (НПИ), г. Новочеркасск  
А. А. Зайцев – к.т.н., доц., НИТУ МИСИС, г. Москва  
А. Ф. Ильющенко – д.т.н., акад. НАН Беларуси, проф.,  
ГНПО ПМ НАН Беларуси, г. Минск  
Д. Ю. Ковалев – д.ф.-м.н., ИСМАН, г. Черноголовка  
Ю. Р. Колобов – д.ф.-м.н., проф., ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка  
В. С. Комлев – д.т.н., чл.-корр. РАН, проф., ИМЕТ РАН, г. Москва  
Ю. М. Королев – д.т.н., проф., НТА «Порошковая металлургия»,  
г. Москва  
В. П. Кузнецов – д.т.н., проф., УрФУ, г. Екатеринбург  
С. В. Кузьмин – д.т.н., чл.-корр. РАН, проф., ВолГТУ, г. Волгоград  
Ю. В. Левинский – д.т.н., проф., ИСМАН, г. Черноголовка  
А. Е. Лигачев – д.ф.-м.н., проф., ИОФ РАН, г. Москва  
А. А. Лозован – д.т.н., проф., МАИ (НИУ), г. Москва  
В. Ю. Лопатин – к.т.н., доц., НИТУ МИСИС, г. Москва  
В. И. Лысак – д.т.н., акад. РАН, проф., ВолГТУ, г. Волгоград  
А. В. Макаров – д.т.н., чл.-корр. РАН, ИФМ УрО РАН, УрФУ,  
г. Екатеринбург  
С. А. Оглезнева – д.т.н., проф., ПНИПУ, г. Пермь  
И. Б. Пантелеев – д.т.н., проф., СПбГТИ (ТУ), г. Санкт-Петербург  
М. И. Петржиц – 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  
H. Danningер – 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  
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. Peizhong – Dr. Sci., Prof., China University of Mining and Technology,  
Xuzhou, P.R. China  
С. Pengwan – Dr. Sci., Prof., Beijing Institute of Technology,  
Beijing, P.R. China  
F. Rustichelli – Dr. Sci. (Phys.), Prof., University of Marches, Ancona, Italy  
Zheng YongTing – Dr. Sci., Prof., Harbin Institute of Technology, Harbin,  
P.R. China  
F. Zhengyi – Dr. Sci., Prof., Wuhan University of Technology, Wuhan,  
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](mailto:izv.vuz@misis.ru)

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



© НИТУ МИСИС, Москва, 2024



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

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

Подписано в печать 20.04.2024. Формат 60×90 1/8  
Бум. офсетная № 1. Печать цифровая. Усл. печ. л. 8,75  
Заказ 19530. 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  
SIX ISSUES PER YEAR

<http://powder.misis.ru>

ISSN 1997-308X  
eISSN 2412-8767



Founder: National University of Science  
and Technology "MISIS"

Address: 4 bld. 1 Leninskiy 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 Macrokineetics 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. Danningner** – Prof., Dr. Sci., Vienna University of Technology, Vienna, Austria  
**B. Derin** – Assoc. Prof., Dr. Sci. (Phil.), Istanbul Technical University, Maslak, Istanbul, Turkey  
**V. Yu. Dorofeyev** – Prof., Dr. Sci. (Eng.), South-Russian State Polytechnical University (NPI), Novocherkassk, Russia  
**Yu. Estrin** – Prof., Dr. Sci. (Nat.), Monash University, Clayton, Australia  
**A. Ph. Ilyushchanka** – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Acad. of the NAS of Belarus, State Research and Production Powder Metallurgy Association, Minsk, Belarus  
**Yu. R. Kolobov** – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of the RAS, Chernogolovka, Russia  
**V. S. Komlev** – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Corresponding Member of the RAS, Institute of Metallurgy of the RAS, Moscow, Russia  
**I. Konyashin** – Prof., Dr. Sci. (Econ.), Element Six GmbH, Burghaun, Germany  
**Yu. M. Korolyov** – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Scientific and Technical Association "Powder Metallurgy", Moscow, Russia  
**D. Yu. Kovalev** – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Merzhanov Institute of Structural Macrokineetics 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 Macrokineetics and Materials Sciences of the RAS, Chernogolovka, Russia  
**A. E. Ligachyov** – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prokhorov General Physics Institute of the RAS, Moscow, Russia  
**V. Yu. Lopatin** – Cand. Sci., NUST MISIS, Moscow, Russia  
**A. A. Lozovan** – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Moscow Aviation Institute (NRU), Moscow, Russia

**V. I. Lysak** – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Acad. of the RAS, Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia  
**A. V. Makarov** – Dr. Sci. (Eng.), Corresponding Member of the RAS, M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the RAS, Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia  
**L. L. Mishnaevsky** – Dr. Habil. (Eng.), Technical University of Denmark, Roskilde, Denmark  
**A. S. Mukasyan** – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), University of Notre Dame, 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  
**Zheng 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](mailto: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, 2024



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

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

Signed print 20.04.2024. Format 60×90 1/8  
Offset paper No. 1. Digital printing. Quires 8.75

Order 19530. 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

Содержание



Contents

## Теория и процессы формования и спекания порошковых материалов

**Оглеzneв Н.Д., Якубаев И.И.,  
Оглеzneва С.А., Порозова С.Е.**  
Влияние солей меди на физико-механические свойства  
композиционных материалов медь–графит ..... 5

## Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы

**Сырнев Б.В., Масленников О.И.,  
Семилуцкая О.В.**  
Отработка теоретических основ прогнозирования  
структурно-морфологических характеристик  
диффузионно-сварных швов композита бериллий–медь ..... 14

**Хабиров Р.Р., Черкасова Н.Ю., Гудыма Т.С.,  
Крутский Ю.Л., Масс А.В., Огнева Т.С.,  
Кузьмин Р.И., Анисимов А.Г.**  
Фазовый состав, структура и свойства  
В<sub>4</sub>С–TiB<sub>2</sub>-керамики, полученной горячим  
прессованием ..... 23

## Пористые материалы и биоматериалы

**Смоляниченко А.С., Яковлева Е.В.**  
Очистка производственных сточных вод от ионов  
тяжелых металлов углеродным сорбентом  
с электромагнитной обработкой (на примере шахтных вод) ... 35

## Модифицирование поверхности, в том числе пучками заряженных частиц, потоками фотонов и плазмы

**Николаев А.А., Назаров А.Ю.,  
Варданын Э.Л., Мухамадеев В.Р.**  
Влияние температуры ионно-плазменной обработки  
алюминиевого покрытия на микроструктуру  
и фазовый состав титанового сплава ВТ6 ..... 45

**Калюжный Д.Г., Палабугин М.В.,  
Бурнышев И.Н., Лыс В.Ф., Ладьянов В.И.**  
Формирование керамического покрытия  
на поверхности алюминиевого сплава ВАЛ10  
при лазерном модифицировании в растворе  
полисиликатов ..... 53

## Материалы и покрытия, получаемые методами аддитивных технологий

**Марков М.А., Чербыло С.А., Ипполитов Е.В.,  
Камаев С.В., Новиков М.М., Внук В.В.**  
Преобразование стереолитографических  
прототипов в металлические или керамические модели  
замещением полимера порошковым титаном ..... 61

## Theory and Processes of Formation and Sintering of Powder Materials

**Ogleznev N.D., Yakubaev I.I.,  
Oglezneva S.A., Porozova S.E.**  
Influence of copper salts on the physical and mechanical  
properties of copper–graphite composite materials ..... 5

## Refractory, Ceramic, and Composite Materials

**Syrnev B.V., Maslennikov O.I.,  
Semilutskaya O.V.**  
Establishing theoretical foundations for predicting  
the structural and morphological characteristics  
of diffusion-welded joints of the beryllium–copper composite .... 14

**Khabirov R.R., Cherkasova N.Yu., Gudyma T.S.,  
Krutskii Yu.L., Mass A.V., Ogneva T.S.,  
Kuzmin R.I., Anisimov A.G.**  
Phase composition, structure and properties  
of B<sub>4</sub>C–TiB<sub>2</sub> ceramics produced by hot pressing ..... 23

## Porous Materials and Biomaterials

**Smolyanichenko A.S., Yakovleva E.V.**  
Removal of heavy metal ions from industrial (mining)  
wastewater using electromagnetically activated  
carbonaceous sorbent ..... 35

## Modification of Surface Including Charged Particle Beams and Photon and Plasma Fluxes

**Nikolaev A.A., Nazarov A.Yu.,  
Vardanyan E.L., Mukhamadeev V.R.**  
Effects of ion-plasma treatment temperature  
of the aluminium coating on the structure  
and phase composition of the VT6 titanium alloy ..... 45

**Kalyuzhnyi D.G., Palabugin M.V.,  
Burnyshev I.N., Lys V.F., Ladyanov V.I.**  
Formation of ceramic coating on VAL10  
aluminum alloy surface via laser modification  
in polysilicate solution ..... 53

## Materials and Coatings Fabricated Using the Additive Manufacturing Technologies

**Markov M.A., Cherebylo S.A., Ippolitov E.V.,  
Kamaev S.V., Novikov M.M., Vnuk V.V.**  
Transforming stereolithographic prototypes  
into metal or ceramic models by polymer substitution  
with titanium powder ..... 61



УДК 621.762

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-2-5-13>Научная статья  
Research article

## Влияние солей меди на физико-механические свойства композиционных материалов медь–графит

Н. Д. Оглезнев, И. И. Якубаев, С. А. Оглезнева<sup>✉</sup>, С. Е. ПорозоваПермский национальный исследовательский политехнический университет  
Россия, 614990, г. Пермь, Комсомольский пр-т, 29[✉ ogleznevasa@pstu.ru](mailto:ogleznevasa@pstu.ru)

**Аннотация.** Исследованы композиционные материалы на основе электролитического порошка меди, содержащие 1 и 5 мас. % порошка коллоидного графита, с добавлением в микроколичествах сульфата и ацетата меди. Материалы получали методами двойного холодного прессования в пресс-форме при давлении 600 МПа, промежуточного спекания (отжига) в водороде при температуре 870 °С и окончательного спекания в вакууме при предплавильной температуре меди. Методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, испытаний на прочность при трехточечном изгибе и определения электросопротивления исследовано влияние солей меди на плотность, пористость, удельное электросопротивление и прочность композиционных материалов медь–графит. Установлено, что с увеличением содержания графита повышаются пористость и удельное электросопротивление композиционных материалов, а прочность снижается. В материалах, содержащих сульфат меди, происходит восстановление меди из соли в виде нанодисперсных частиц на поверхностях и внутри графитовых чешуек, что способствует снижению удельного электросопротивления по сравнению с композитами медь–графит без добавок солей. При добавлении ацетата меди в композиционный материал восстановление меди из соли происходит преимущественно на поверхностях частиц графита в виде микродисперсных частиц и их сростков, так как раствор ацетата меди не смачивает графит. Удельное электросопротивление при этом было несколько больше, чем у композита с сульфатом, но меньше, чем у материала без солей. Прочность на изгиб исследованных материалов при введении солей понижалась за счет повышения пористости и появления дефектов кристаллического строения графита при его интеркалировании медью.

**Ключевые слова:** композиционный материал (КМ), медь, графит, сульфат меди, ацетат меди, удельное электросопротивление, пористость, прочность, интеркалирование

**Для цитирования:** Оглезнев Н.Д., Якубаев И.И., Оглезнева С.А., Порозова С.Е. Влияние солей меди на физико-механические свойства композиционных материалов медь–графит. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2024;18(2):5–13. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-2-5-13>

## Influence of copper salts on the physical and mechanical properties of copper–graphite composite materials

N. D. Ogleznev, I. I. Yakubaev, S. A. Oglezneva, S. E. Porozova

Perm National Research Polytechnic University  
29 Komsomolsky Prosp., Perm 614990, Russia[✉ ogleznevasa@pstu.ru](mailto:ogleznevasa@pstu.ru)

**Abstract.** We investigated composite materials based on electrolytic copper powder containing 1 and 5 wt. % powder of colloidal graphite the addition of trace amounts of copper sulfate and acetate. The materials were obtained through double cold pressing in a mold at a pressure of 600 MPa, intermediate sintering (annealing) in hydrogen at a temperature of 870 °C, and final sintering in vacuum at the copper premelting temperature. To analyze the influence of copper salts on the density, porosity, electrical resistivity,

and strength of copper–graphite composite materials, we employed X-ray phase analysis, scanning electron microscopy, conducted strength tests in three-point bending, and determined electrical resistivity. We established that higher graphite content results in increased porosity and electrical resistivity of composite materials, along with decreased strength. In the materials containing copper sulfate, copper is reduced from the salt in the form of nanodispersed particles on the surfaces and inside graphite flakes, leading to a decrease in electrical resistivity compared to copper–graphite composites without salt additives. When copper acetate was added to the composite material, copper is reduced from the salt mainly on the surfaces of graphite particles in the form of microdispersed particles and their aggregations, as the copper acetate solution does not wet the graphite. In this case, the electrical resistivity was somewhat higher than that of the composite with sulfate but lower than that of the material without salts. The bending strength of the studied materials decreased as salts were introduced due to increased porosity and emerging defects in the crystal structure of graphite during its intercalation with copper.

**Keywords:** composite material (CM), copper, graphite, copper sulfate, copper acetate, electrical resistivity, porosity, strength, intercalation

**For citation:** Ogleznev N.D., Yakubaev I.I., Oglezneva S.A., Porozova S.E. Influence of copper salts on the physical and mechanical properties of copper–graphite composite materials. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(2):5–13. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-2-5-13>

## Введение

Композиты медь–углерод сочетают высокий уровень тепло- и электропроводности меди, низкие значения коэффициента теплового расширения, удельного веса и высокую температуру плавления углерода [1], поэтому они широко используются в электротехнических приборах и полупроводниковой промышленности в качестве материалов теплопроводящих оснований для корпусов мощных выпрямительных и лазерных диодов, СВЧ-транзисторов и усилителей мощности [2; 3], а также для электроэрозивной обработки металлов, мощных силовых модулей и оптоэлектронных приборов скользящих электрических контактов пантографов, щеток электродвигателей и других частей техники [4]. Удельное электро-сопротивление графита, тем не менее, на 2 порядка больше, чем у меди, поэтому добавление его в больших количествах снижает электропроводность композиционного материала (КМ) в целом.

Улучшению проводящих свойств графита может способствовать интеркалирование ионами металлов вплоть до формирования сверхпроводящих структур. Например, графит, интеркалированный кальцием, переходит в сверхпроводящее состояние [5], а железо способствует повышению тепло- и электропроводности углеродных материалов [6]. Известны также интеркалаты меди в графите [7; 8] и углеродных нанотрубках (УНТ) [9]. Однако технологии изготовления материалов систем медь–графит, медь–УНТ осложняются отсутствием физико-химического взаимодействия между компонентами, в том числе большой величиной поверхностного натяжения расплава металлов [10]. Введение ионов металлов в графит, УНТ и фуллерены осуществляют с помощью растворов солей. Например, в работе [9] порошок УНТ смешивался с гидратом ацетата меди, и после термической обработки внутри УНТ были получены квантовые медные провода длиной до 50 нм. Для интеркалирования графита авторами [7; 8] исполь-

зован хлорид меди и получены суперпроводящие материалы [11].

Из-за большой разницы в коэффициентах теплового расширения традиционные методы подготовки не могут эффективно обеспечить межфазное соединение между медной матрицей и углеродом [12]. Даже прокатка при различных температурах с высокими степенями деформации [13] не позволяет улучшить прочность на межфазной границе и снизить величину удельного электросопротивления.

Так как графит с медной матрицей не имеет физико-химического взаимодействия, то для улучшения связи меди с углеродом на межфазной границе в КМ добавляют карбидообразующие элементы (бор, хром и др. [14]), производят окисление поверхности углерода кислотами [15] и солями, что обеспечивает введение ультрадисперсной меди в поры материала и обуславливает снижение коэффициента трения, износа, улучшение электропроводности и механических свойств [16]. Также используется предварительное химическое меднение природного чешуйчатого графита [17], что улучшает адгезию графита к медной матрице, но усложняет и удорожает технологический процесс.

Известны случаи получения интеркалированных структур графита без его специальной обработки. В работе [18] к расплаву меди добавляли графит при температуре 1200–1250 °С. Полученный медный сплав имел электрическое сопротивление ниже, а прочность на растяжение выше, чем у существующих медных сплавов. Авторы [19] интеркалирование проводили путем выдерживания образцов высокоориентированного пиролитического графита (НОРГ) в течение 20 мин в расплаве меди чистотой 99,99 % при температуре 1473 К в вакууме. Анализ дифракционной картины графита, содержащего атомы меди, показал, что в его структуре появляются плоскости, атомы в которых смещены из своих начальных положений. Полученные результаты авторы объясняют образованием промежуточных комплексов с ионами

меди в графите, и если атом металла покидает пару колец в плоскости сетки графита, то в последней мгновенно устанавливаются «алмазные» связи с одно-временным гофрированием молекулярных сеток в том месте, где находился металл.

Метод порошковой металлургии позволяет управлять свойствами КМ за счет варьирования в широком диапазоне составов и технологических приемов. В работе [20] получен композиционный материал медь–графит спеканием при предплавильной температуре меди. Дополнительные рефлексы, обнаруженные рентгенофазовым анализом спеченного КМ медь – коллоидный графит, соответствуют рефлексам, описанным в работе [21]. Полученные материалы имели низкое удельное электросопротивление и были испытаны как электроды-инструменты для электроэрозионной обработки, показавшие высокие эксплуатационные свойства, обусловленные высокой электро- и теплопроводностью.

Таким образом, учитывая способ предварительной обработки графита кислотами и высокую упругость паров меди, образование интеркалированных соединений с медью вполне возможно [21; 22].

Цель настоящего исследования – изучение влияния обработки графита солями меди на физико-механические свойства КМ медь–графит.

## Методики эксперимента и исследований

Для получения образцов медь–графит в качестве исходного сырья использовали порошок меди ПМС-1 (ГОСТ 49-60-75), графит коллоидный марки С-1 (ТУ 113-08-48-63-90), соли  $\text{CuSO}_4$  (ГОСТ 19347-2014) или  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ , приготовленные из порошка меди и ледяной уксусной кислоты. Смачивание поверхности спрессованного порошка графита 7 %-ными водными растворами солей проводили методом лежащей капли, угол смачивания определяли по фотографиям. В ряде случаев в растворы солей добавляли неионогенные поверхностно-активные вещества (ПАВ).

Порошок графита С-1 смешивали с солями меди в количествах, которые после восстановления должны были обеспечить в нем 10 %-ное содержание меди, добавляли дистиллированную воду с необходимыми количествами солей и ПАВ (или без них), диспергировали в ультразвуковой ванне (УЗВ) СТ-400С (Россия), высушивали при комнатной температуре и затем восстанавливали в водороде при температурах 750 и 1000 °С. Для изготовления КМ порошки меди и графита смешивали в количестве 1 или 5 мас. % с неионогенным поверхностно-активным веществом (в ряде случаев добавляли соли). Смеси диспергировали в УЗВ (СТ-400С) с добавлением этилового

спирта и высушивали. Полученные порошки прессовали при давлении 600 МПа на прессе П-125 (Россия) и отжигали в печи СГВ (Россия) в среде водорода при температуре 870 °С в течение 1 ч. После отжига проводили доуплотнение в пресс-форме при давлении 600 МПа. Окончательное спекание образцов осуществляли в вакууме при  $t = 1070 \div 1080$  °С в течение 2 ч (печь СНВЭ-1.3.1/16, Россия).

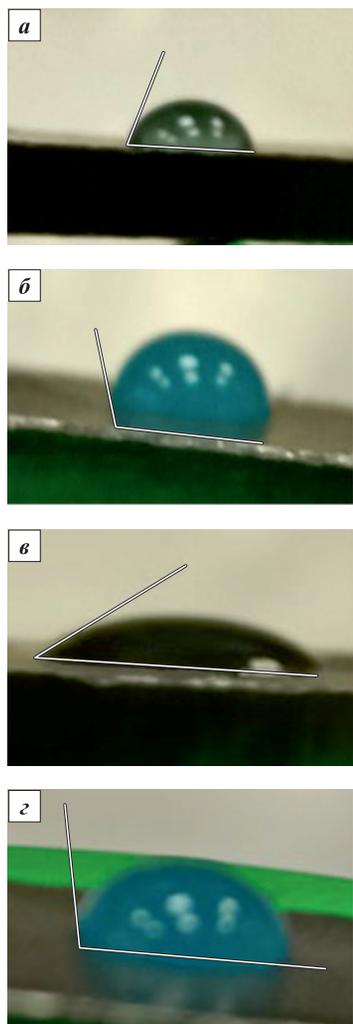
Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре XRD-6000 («Shimadzu», Япония) в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении. Идентификацию фазового состава выполняли по картотеке Международного центра дифрактометрических измерений. Для обработки данных использовалась программа Crystallographica Search-Match Version 2.0.3.1 (Oxford Cryosystems Ltd). Параметры съемки: диапазон углов от 10 до 110°, шаг 0,02°. Структуру образцов КМ медь–графит исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3 с EDX-анализатором (Чехия).

Испытания свойств проводили на 3–10 образцах на точку. Плотность и пористость композиционных материалов определяли расчетным методом по стандартной методике (ГОСТ 18898-89). Удельное электросопротивление КМ рассчитывали из сопротивления образца, определенного прибором GOM-802 (Россия) методом, основанным на измерении разности потенциалов на участке проводника. Испытания на прочность при трехточечном изгибе образцов без трещин проводили на машине FP 10/1 (Германия) по ГОСТ 18227-85 со скоростью нагружения 2 мм/мин; расстояние между опорами составляло 40 мм.

## Результаты и их обсуждение

Краевой угол смачивания поверхности графита раствором сульфата меди был намного меньше, чем угол смачивания раствором ацетата меди (рис. 1, а, б). Добавление неионогенного ПАВ в водные растворы обеих солей еще уменьшило эти показатели: для сульфата меди с 70 до 34° (рис. 1, в), что в соответствии с известной формулой Т. Юнга свидетельствует о смачиваемости и приближении к растеканию по графиту раствора с ПАВ, а для ацетата меди наблюдалась несмачиваемость – краевой угол снизился незначительно – со 110 до 98° (рис. 1, г).

Следует отметить, что по истечении нескольких минут капли растворов солей все же начинали растекаться по поверхности графита, что свидетельствует о начале его взаимодействия с солями. Эксперимент по восстановлению обработанного растворами солей порошка графита позволил сымитировать механизм формирования структуры композиционного материала медь–графит при спекании.



**Рис. 1.** Определение краевого угла смачивания водными растворами солей  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$  и  $\text{CuSO}_4$  на поверхности прессованного порошка графита

- a* – р-р  $\text{CuSO}_4$  без ПАВ ( $\theta = 70^\circ$ )
- б* – р-р  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$  без ПАВ ( $\theta = 110^\circ$ )
- в* – р-р  $\text{CuSO}_4$  с добавкой ПАВ ( $\theta = 34^\circ$ )
- з* – р-р  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$  с добавкой ПАВ ( $\theta = 98^\circ$ )

**Fig. 1.** Determination of the contact angle of wetting with aqueous solutions of  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$  and  $\text{CuSO}_4$  salts on the surface of pressed graphite powder

- a* – solution  $\text{CuSO}_4$  without surfactant ( $\theta = 70^\circ$ )
- б* – solution  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$  without surfactant ( $\theta = 110^\circ$ )
- в* – solution  $\text{CuSO}_4$  with surfactant ( $\theta = 34^\circ$ )
- з* – solution  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$  with surfactant ( $\theta = 98^\circ$ )

Исследован фазовый состав после восстановления солей меди в смесях с графитом в водороде (табл. 1). Установлено, что ацетат меди восстанавливается до чистой меди уже при  $t = 750^\circ\text{C}$  с образованием небольшого количества куприта  $\text{Cu}_2\text{O}$  (табл. 1). При повышении температуры до  $1000^\circ\text{C}$  оксид меди уже не обнаруживается, что согласуется с данными о восстановлении меди в водороде при  $t = 200\div 400^\circ\text{C}$  [23]. Сульфат меди при  $t = 750^\circ\text{C}$  превращается в сульфид меди, повышение температуры до  $1000^\circ\text{C}$  приводит к восстановлению сульфида до меди, что согласуется с термодинамическими расчетами [24].

Из СЭМ-изображений смесей графита после восстановления с солями меди видно, что в образце, обработанном сульфатом меди, частицы меди расположены как на поверхностях, так и внутри частиц графита, распределение достаточно равномерное (рис. 2, *a*, *б*). Доля поверхностных частиц занимает около 20 %, максимальная – 50 % (рис. 2, *a*, табл. 1). Размеры частиц меди, восстановленных из сульфата, составляют 0,2–1,0 мкм (рис. 2, *б*, табл. 1).

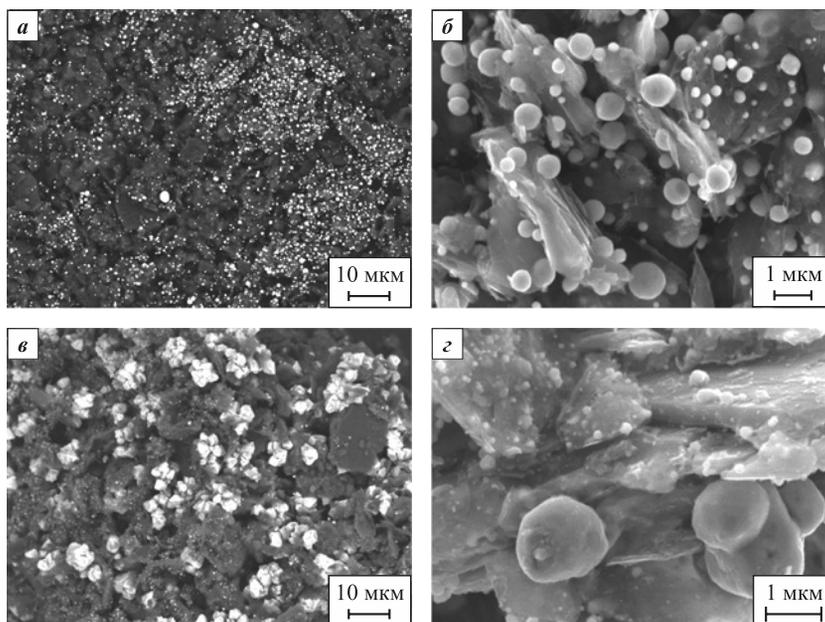
В образце графита, обработанного водным раствором ацетата меди, пропитка которого произошла только на небольшую глубину, восстановленные частицы меди расположены преимущественно на поверхностях графитовых частиц (рис. 2, *в*, *з*) в виде крупных кристаллов с концентрацией на поверхности около 60 % (максимально 78 %, табл. 1). Размеры частиц меди, восстановленной из ацетата, составили 0,1–3,0 мкм. Так как среднее содержание меди в обоих образцах составило около 10 мас. % по отношению к массе графита, то очевидно, что основная доля восстановленной меди из ацетата сосредоточена на поверхностях частиц графита, а обработанного сульфатом меди – в межслоевых пространствах чешуек графита. Результаты этого эксперимента позволили предположить аналогичное восстановление меди из солей при спекании КМ с их добавлением.

После окончательного спекания композиционных материалов, содержащих 99–95 % порошка меди ПМС-1 и 1–5 % порошка коллоидного графита (как с добавками солей, так и без них), на СЭМ-

**Таблица 1.** Фазовый состав графита, пропитанного солью, после восстановления

**Table 1.** Phase composition of graphite impregnated with salt after reduction

Фазовый состав	Концентрация меди, мас. %		Размер частиц меди, мкм		
	до восстановления	после восстановления		среднее в смеси (РФА)	на поверхности графита (EDX-анализ)
	750 °C	1000 °C			
Смесь порошков С + $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$	С, Cu, $\text{Cu}_2\text{O}$	Сu, С	~10	60/78	0,1–3,0
Смесь порошков С + $\text{CuSO}_4$	С, Cu, $\text{Cu}_2\text{O}$ , $\text{Cu}_2\text{S}$	Сu, С	~10	20/50	0,2–1,0



**Рис. 2.** СЭМ-изображения порошка графита С-1 после пропитки водными растворами солей и восстановления  
*a* –  $\text{CuSO}_4$ , размер области исследования  $S = 100$  мкм, *б* –  $\text{CuSO}_4$ ,  $S = 11$  мкм, *в* –  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ ,  $S = 80$  мкм, *з* –  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ ,  $S = 7$  мкм

**Fig. 2.** SEM image of S-1 graphite powder after impregnation with aqueous salt solutions and reduction

*a* –  $\text{CuSO}_4$ , size of research area  $S = 100$   $\mu\text{m}$ , *б* –  $\text{CuSO}_4$ ,  $S = 11$   $\mu\text{m}$ , *в* –  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ ,  $S = 80$   $\mu\text{m}$ , *з* –  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ ,  $S = 7$   $\mu\text{m}$

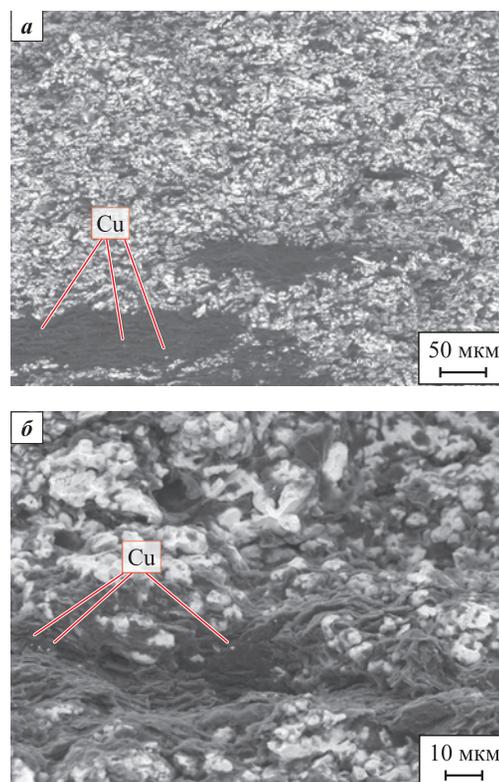
изображениях видно, что медь в виде сфер различного диаметра достаточно равномерно распределена в графитовых включениях (рис. 3–5).

На изломе спеченного образца КМ с 5 % С без добавления солей (рис. 3, *a*) наблюдаются дисперсные частицы меди размером 0,1–0,5 мкм в небольшой концентрации, которые расположены внутри и на поверхностях частиц графита (рис. 3, *б*).

На СЭМ-изображениях спеченного образца, содержащего 1 % графита, с добавлением сульфата меди (рис. 4) видно, что частицы меди размером 5–10 мкм в большом количестве равномерно распределены как по поверхностям чешуек графита, так и между слоями частиц (рис. 4, *б*).

Так как раствор ацетата меди не смачивает графит и пропитка раствором происходила поверхностно, то частицы меди на рис. 5, *a* наблюдаются в виде скоплений и сростков на поверхностях частиц графита, а в пространствах между его слоями их немного (рис. 5, *б*). Размеры частиц меди на чешуйках графита около 10–20 мкм – это намного больше, чем в материалах без добавления солей и с обработкой сульфатом меди.

У образцов с содержанием графита 1 % меньше пористость ( $\Pi$ ) и, соответственно, удельное электросопротивление ( $\rho$ ), а прочность на изгиб ( $\sigma_{\text{изг}}$ ) выше, чем у КМ с 5 % (табл. 2). Очевидно, упругость графита и отсутствие его взаимодействия с медью не позволяют достичь высоких плотности и прочности (некоторые образцы с большим содержанием



**Рис. 3.** СЭМ-изображения образца КМ на основе меди с 5 % графита без добавки солей

*a* – излом КМ, *б* – фаза графита в КМ

**Fig. 3.** SEM images of a copper-based CM sample with 5 % graphite without salts

*a* – CM fracture, *б* – graphite phase in CM

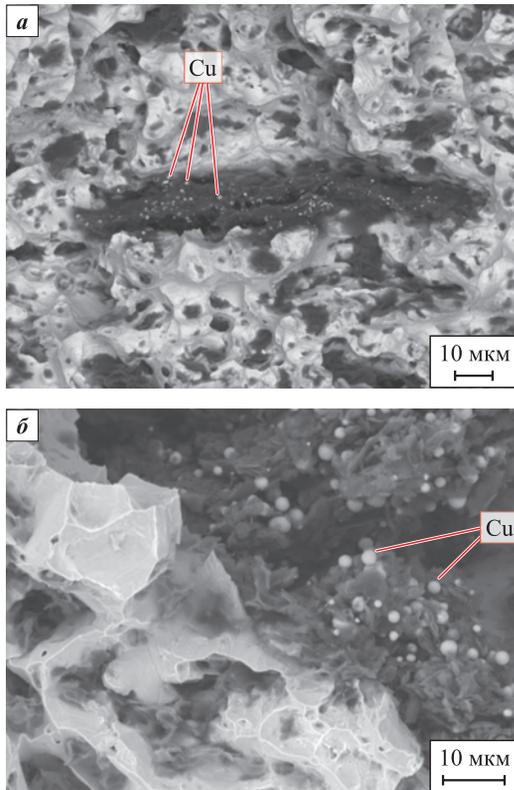


Рис. 4. СЭМ-изображение образца КМ на основе меди с 1 % графита и добавлением сульфата меди  
а – излом КМ, б – фаза графита в КМ

Fig. 4. SEM images of a copper-based CM sample with 1 % graphite and addition of copper sulfate  
а – CM fracture, б – graphite phase in CM

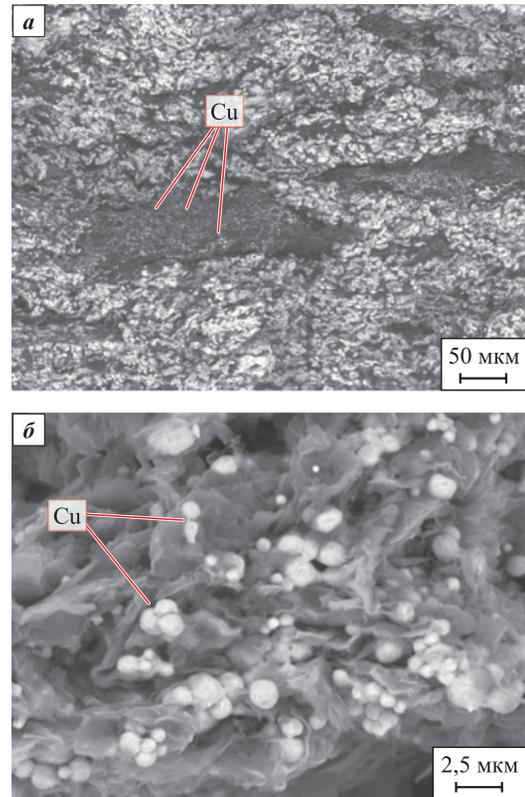


Рис. 5. СЭМ-изображение образца КМ на основе меди с 5 % графита и добавлением ацетата меди  
а – излом КМ, б – фаза графита в КМ

Fig. 5. SEM images of a copper-based CM sample with 5 % graphite and addition of copper acetate  
а – CM fracture, б – graphite phase in CM

графита разрушались либо после прессования, либо после спекания).

Обработка графита солями меди оказывает влияние на структуру и физико-механические свойства исследованных КМ, что хорошо прослеживается на образцах с 1 % графита. В материалах с графитом без обработки наблюдается образование нанодис-

персных частиц меди в небольшой концентрации, которые несущественно нарушают кристаллическую структуру графита, поэтому прочность этих образцов КМ самая высокая.

В структуре графита, обработанного сульфатом меди, частицы восстановленной меди более крупные, их концентрация в межслоевых пространствах чешуек графита больше. Кроме того, после окончательного спекания несколько увеличивается пористость, свидетельствующая о терморасширении графита [24; 25] (возможно также и завершение восстановления меди из сульфата), поэтому в данном материале нарушаются связи в кристаллической решетке графита, образуются дефекты и увеличиваются межплоскостные расстояния. Следствием формирования такой структуры являются закономерное повышение пористости и понижение прочности по сравнению с КМ без добавления солей. Но этот же материал, имеющий самую высокую пористость, обладает и более низким удельным электросопротивлением, чем у чистой меди ( $\rho = (1,75 \div 1,80) \cdot 10^{-8}$  мОм·мм) за счет наличия высокой концентрации проводящих медных частиц внутри частиц графита.

Таблица 2. Физико-механические свойства композиционных материалов медь–графит

Table 2. Physical and mechanical properties of copper–graphite composite materials

Содержание графита, мас. %	Добавка соли	П, %	$\rho \cdot 10^{-8}$ , мОм·мм	$\sigma_{изг}$ , МПа
1	–	2	$1,94 \pm 0,15$	$270 \pm 19$
5	–	8	$3,48 \pm 0,23$	$90 \pm 11$
1	Ацетат меди	2	$1,71 \pm 0,13$	$230 \pm 20$
5	Ацетат меди	8	$3,30 \pm 0,20$	$75 \pm 9$
1	Сульфат меди	7	$1,69 \pm 0,13$	$200 \pm 22$

После обработки ацетатом меди количество восстановленных медных частиц внутри частиц графита меньше, чем после обработки сульфатом, поэтому удельное электросопротивление несколько больше, как и прочность. Однако по сравнению с материалом, содержащим необработанный графит, при равной пористости удельное сопротивление меньше у КМ с ацетатом меди, что обусловлено наличием медных частиц внутри графита, а более низкое значение прочности этих образцов – следствие некоторого нарушения кристаллического строения графита.

## Выводы

По результатам проведенных исследований установлено следующее.

1. С увеличением содержания графита от 1 до 5 % в композиционных материалах на основе меди как с добавками солей, так и без них возрастает пористость.

2. Ацетат меди при термообработке в водороде восстанавливается при температуре 750 °С, сульфат меди – при 1000 °С.

3. Восстановленная медь из соли ацетата меди в виде крупных частиц наблюдается в основном на поверхностях графитовых чешуек.

4. При спекании КМ даже без обработки графита солями меди происходят испарение меди и проникновение ее внутрь частиц графита.

5. Образцы с добавками солей меди после спекания обладают несколько меньшей прочностью и пониженным значением удельного электросопротивления по сравнению с КМ без солей. Снижение электросопротивления может быть обусловлено возможным интеркалированием графита медью, а понижение прочности – формированием при этом дефектов структуры графита.

## Список литературы / References

- Allabergenov B., Kim S. Investigation of electrophysical and mechanical characteristics of porous copper-carbon composite materials prepared by spark plasma sintering. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*. 2013;14(7):1177–1183. <https://doi.org/10.1007/s12541-013-0160-5>
- Боднар Д.М. Металлические и композитные теплопроводящие материалы для мощных полупроводниковых корпусов. *Компоненты и технологии*. 2014;12:155–160.  
Bodnar D.M. Metallic and composite thermal conductive materials for powerful semiconductor packages. *Компоненты и технологии*. 2014;12:155–160. (In Russ.).
- Наночастицы, наносистемы и их применение. Ч. II. Углеродные и родственные слоистые материалы для современной нанoeлектроники: Учеб. пос. в 2 ч. Под ред. В.А. Мошникова, О.А. Александровой. Уфа: Аэтерна, 2016. 330 с.
- Савич В.В., Оглезнева С.А. Порошковая металлургия: современное состояние и перспективы развития: Монография. Пермь: Изд-во ПНИПУ, 2021. 695 с.
- Emery N., Hérold C., d’Astuto M., Garcia V., Bellin Ch., Marèché J. F., Lagrange P., Loupias G. Superconductivity of Bulk CaC<sub>6</sub>. *Physical Review Letters*. 2005.95(8):087003. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.087003>
- Dunaev A.V., Arkhangelsky I.V., Zubavichus Ya.V., Avdeev V.V. Preparation, structure and reduction of graphite intercalation compounds with hexachloroplatinic acid. *Carbon*. 2008;46(5):788–795. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.02.003>
- Kyle Kalbus. Copper intercalation into graphite: Theses and Dissertations. Milwaukee (USA), University of Wisconsin Milwaukee, 2012. 34 p. <https://dc.uwm.edu/etd/34>.
- Bin X., Chen Jiazang, Cao Hong, Ma Enbao, Wang Xuehua, Yuan Jizhu. Preparation and structural investigation of CuCl<sub>2</sub> graphite intercalation compounds. *Acta Geologica Sinica: English Edition*. 2008.82(5):1056–1060. <https://doi.org/10.1111/j.1755-6724.2008.tb00663.x>
- Мищенко С.В., Ткачев А.Г. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. М.: Машиностроение, 2008. 320 с.
- Козлов В.В., Кожитов Л.В., Крапучин В.В., Карпачева Г.П., Павлов С.А. Высокоселективный низкотемпературный нанокompозитный катализатор Cu/C реакции окисления метанола. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2006;3:73–76.  
Kozlov V.V., Kozhitov L.V., Krapukhin V.V., Karpacheva G.P., Pavlov S.A. Highly selective low-temperature nanocomposite Cu/C catalyst for methanol oxidation reaction *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Materialy elektronnoi tekhniki*. 2006;3:73–76. (In Russ.).
- Брандт Н.Б., Кульбачинский В.А., Никитина О.М., Авдеев В.В., Аким В.Я., Ионов С.Г. Суперметаллическая проводимость и энергетический спектр у соединения внедрения в графит хлорида меди третьей ступени. *Письма в ЖТФ*. 1987;13(5):302–305.  
Brandt N.B., Kulbachinsky V.A., Nikitina O.M., Avdeev V.V., Akim V.Ya., Ionov S.G. Supermetallic conductivity and energy spectrum of the third-stage copper chloride intercalation compound in graphite. *Pis'ma v ZhTF*. 1987;13(5):302–305. (In Russ.).
- Wang Z., Xu L., Peng J., Tang Z., Han Z., Liu J.. Effect of the microstructure and properties of graphite/copper composites fabricated by microwave sintering. *Journal of Materials Science*. 2021;56(15):9183–9195. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-05891-5>
- Оганян Р.А., Жариков О.В., Оганян Я.Н., Осипьян Ю.А. Спеченный композиционный материал: Патент 2087575С1 (РФ), 1997.
- Jia S.Q., Yang F. High thermal conductive copper/diamond composites: State of the art. *Journal of Materials Science*. 2021;56(3):2241–2274. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05443-3>
- Wang J., Ding X., Zhang J., Zhang H., Zhang F., Liu Y., Fan T. Synthesis and properties of surface-modified car-

- bon nanotube/copper composites. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2019;50(3):1448–1459. <https://doi.org/10.1007/s11661-018-05105-9>
16. Ерошенко В.Д., Овчинников А.Н. Повышение трибологических и электротехнических свойств изделий из углеродного композиционного материала путем пропитки водными растворами солей меди. *Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский Регион. Серия: Технические науки*. 2017;2(194):122–126.  
 Eroshenko V.D., Ovchinnikov A.N. Improving the tribological and electrical properties of products from a carbon composite material by impregnation with aqueous solutions of copper salts. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Severo-Kavkazskiy Region. Seriya: Tehnicheskie nauki*. 2017;2(194):122–126. (In Russ.).
  17. Wenhui Zh. Copper-plating graphite composite material and preparation method thereof: Patent CN 101230456 (China). 2008.
  18. Йосихито И., Кенити О. Медный сплав и способ получения медного сплава: Патент 2510420 (РФ). 2010.
  19. Андреева В. Д., Степанова Т. Р. Влияние атомов меди на структуру графита. *Письма в ЖТФ*. 2002;28(18):18–23.  
 Andreeva V.D., Stepanova T.R. The effect of copper atoms on the graphite structure. *Technical Physics Letters*. 2002;28(9):759–761. <https://doi.org/10.1134/1.1511776>
  20. Оглезнева С.А., Оглезнев Н.Д., Сиротенко Л.Д. Исследование взаимосвязи между структурой и свойствами электродов-инструментов для электроэрозионной резки систем «медь – металл» и «медь – графит». *Вестник ЮУрГУ. Серия «Машиностроение»*. 2016;16(1):63–71. <https://doi.org/10.14529/engin160105>  
 Oglezneva S.A., Ogleznev N.D., Sirotenko L.D. Study of the relationship between structure and properties of electrodes for EDM tools cutting systems “copper – metal” and “copper – graphite”. *Vestnik Uzhno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya “Mashinostroenie”*. 2016;16(1):63–71. (In Russ.). <https://doi.org/10.14529/engin160105>
  21. Оглезнева С.А., Порозова С.Е., Оглезнев Н.Д., Гилев В.Г., Торсунов М.Ф. Исследование взаимодействия в порошковых материалах системы «медь–углеродные фазы» для электродов-инструментов. *Металлообработка*. 2015;3(87):35–45.  
 Oglezneva S.A., Porozova S.E., Ogleznev N.D., Gilev V.G., Torsunov M.F. Investigation of the interaction in powder materials of the “copper–carbon phases” system for electrode-tools. *Metallrobrabotka*. 2015;3(87):35–45. (In Russ.).
  22. Оглезнева С.А., Порозова С.Е., Оглезнев Н.Д., Каченюк М.Н. Взаимодействие меди и терморасширенного графита при механическом легировании и искровом плазменном спекании. *Цветные металлы*. 2021; (10):86–93. <https://doi.org/10.17580/tsm.2021.10.12>  
 Oglezneva S.A., Porozova S.E., Ogleznev N.D., Kachenyuk M.N. Interaction between copper and thermally expanded graphite during mechanical alloying and spark plasma sintering. *Tsvetnye Metally*. 2021;(10):86–93. (In Russ.). <https://doi.org/10.17580/tsm.2021.10.12>
  23. Евстифеев Е.Н., Новикова А.А. Получение наночастиц меди термическим разложением комплекса формиата меди с триэтиламином. *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2017;9:135–139.  
 Evstifeev E.N., Novikova A.A. Obtaining copper nanoparticles by thermal decomposition of copper formate complex with triethylamine. *Mezhdunarodnyi zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy*. 2017;9:135–139. (In Russ.).
  24. Сорокина Н.Е., Авдеев В.В., Тихомиров А.С., Лутфуллин М.А., Саидаминов М.И. Композиционные наноматериалы на основе интеркалированного графита: Учеб. пос. М.: МГУ, 2010. 50 с.
  25. Белова М.Ю. От «черного мела» к уплотнениям из ТРГ. *Арматуростроение*. 2008;1(52):36–43.  
 Belova M.Yu. From black chalk to TRG seals. *Armaturostroenie*. 2008;1(52):36–43. (In Russ.).

### Сведения об авторах



### Information about the Authors

**Никита Дмитриевич Оглезнев** – к.т.н., вед. инженер кафедры маркшейдерского дела, геодезии и геоинформационных систем, Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ)  
 **ORCID:** 0000-0002-9785-5405  
 **E-mail:** fastrex@mail.ru

**Илья Иванович Якубаев** – аспирант кафедры механики композиционных материалов и конструкций, ПНИПУ  
 **ORCID:** 0009-0008-7078-6420  
 **E-mail:** iakubaev.ilya@gmail.com

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

**Светлана Евгеньевна Порозова** – д.т.н., профессор кафедры механики композиционных материалов и конструкций, ПНИПУ  
 **ORCID:** 0000-0001-5835-9727  
 **E-mail:** porozovase@pstu.ru

**Nikita D. Ogleznev** – Cand. Sci. (Eng.), Engineer at the Department of Mine Survey, Geodesy, and Geoinformation Systems, Perm National Research Polytechnic University (PNRPU)  
 **ORCID:** 0000-0002-9785-5405  
 **E-mail:** fastrex@mail.ru

**Ilya I. Yakubaev** – Graduate Student at the Department of Mechanics of Composite Materials and Structures, PNRPU  
 **ORCID:** 0009-0008-7078-6420  
 **E-mail:** iakubaev.ilya@gmail.com

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

**Svetlana E. Porozova** – Dr. Sci. (Eng.), Professor at the Department of Mechanics of Composite Materials and Structures, PNRPU  
 **ORCID:** 0000-0001-5835-9727  
 **E-mail:** porozovase@pstu.ru

**Вклад авторов****Contribution of the Authors**

**Н. Д. Оглезнев** – определение цели работы, проведение экспериментов по определению свойств, написание текста статьи.

**И. И. Якубаев** – подготовка смеси композиционных материалов и исходных образцов, участие в обсуждении результатов.

**С. А. Оглезнева** – проведение экспериментов по исследованию структуры, участие в обсуждении результатов.

**С. Е. Порозова** – проведение экспериментов по смачиваемости, участие в обсуждении результатов.

**N. D. Ogleznev** – determining the purpose of the work, conducting experiments to define the properties, and writing the article.

**I. I. Yakubaev** – preparing the mixture and initial samples, participating in the discussion of the results.

**S. A. Oglezneva** – conducting experiments to investigate the structure, participating in the discussions of the results.

**S. E. Porozova** – conducting wetting experiments, participating in the discussions of the results.

Статья поступила 04.09.2023 г.

Доработана 14.11.2023 г.

Принята к публикации 16.11.2023 г.

Received 04.09.2023

Revised 14.11.2023

Accepted 16.11.2023



УДК 621.762

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-2-14-22>

Научная статья  
Research article



## Обработка теоретических основ прогнозирования структурно-морфологических характеристик диффузионно-сварных швов композита бериллий–медь

Б. В. Сырнев <sup>✉</sup>, О. И. Масленников, О. В. Семилуцкая

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

✉ [izusan@mail.ru](mailto:izusan@mail.ru)

**Аннотация.** Представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований качества диффузионной сварки композита бериллий–медь. Проведены численные исследования параметров гетеродиффузии диффузантов и толщины сварного шва пары Ве–Си в зависимости от температурно-временных режимов. В результате аналитических исследований было установлено, что толщина диффузионного шва в стыке Ве–Си изменяется от 26 до 345 мкм при увеличении температуры с 800 до 1000 °С и времени выдержки – от 20 до 120 мин. Расчетная толщина слоя при диффузионной сварке пары Ве–Си при  $t = 800$  °С в течение 2 ч составляет 65 мкм: 15 мкм со стороны бериллия и 50 мкм со стороны меди. Обращает на себя внимание вероятность образования в диффузионном шве зоны интерметаллидного соединения  $\text{CuBe}_3$ , что является неблагоприятным фактором, снижающим механические свойства. Для теоретического обоснования модификации структуры и свойств диффузионной зоны проведены численные исследования сварки с использованием фольговой прокладки толщиной 10 мкм из материала, хорошо растворимого в бериллии, – никеля. Показано, что после температурно-временной экспозиции при  $t = 900$  °С в течение 20 мин формируется диффузионно-сварной шов шириной 50 мкм. Его структура состоит из 2 однофазных зон твердых растворов на основе меди и бериллия, а также двух двухфазных зон, представляющих собой упрочненные интерметаллидами твердые растворы. Отсутствие в шве структурных зон, состоящих только из интерметаллидов (как это имело место при сварке диффузионной пары Ве–Си), позволяет ожидать снижения охрупчивающего сварной шов эффекта. Полученные результаты аналитических исследований могут служить основой методики теоретического прогнозирования качества диффузионной сварки композита бериллий–медь.

**Ключевые слова:** бериллий, медь, железо, диффузионная сварка, гетеродиффузия, скорость диффузии, композит, температура, время, фазовый состав, механические свойства, микроструктура

**Для цитирования:** Сырнев Б.В., Масленников О.И., Семилуцкая О.В. Обработка теоретических основ прогнозирования структурно-морфологических характеристик диффузионно-сварных швов композита бериллий–медь. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2024;18(2):14–22. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-2-14-22>

# Establishing theoretical foundations for predicting the structural and morphological characteristics of diffusion-welded joints of the beryllium–copper composite

B. V. Syrnev , O. I. Maslennikov, O. V. Semilutskaya

East Kazakhstan Technical University named after D. Serikbayev  
19 Serikbaev Str., Ust-Kamenorsk 070004, Kazakhstan

 izusan@mail.ru

**Abstract.** The paper presents the results of theoretical and experimental studies regarding the quality of diffusion welding of the beryllium–copper composite. Numerical investigations of the parameters of heterodiffusion of diffusants and the thickness of the Be–Cu pair welded joint under varying temperature-time conditions were conducted. The analytical examinations revealed that the thickness of the diffusion weld at the Be–Cu joint varies between 26 and 345  $\mu\text{m}$ , with the temperature increasing from 800 to 1000  $^{\circ}\text{C}$  and the holding time ranging from 20 to 120 min. The calculated layer thickness during the diffusion welding of a Be–Cu pair at 800  $^{\circ}\text{C}$  for 2 h is 65  $\mu\text{m}$ , with 15  $\mu\text{m}$  on the beryllium side and 50  $\mu\text{m}$  on the copper side. Notably, a  $\text{CuBe}_3$  intermetallic compound zone can form in the diffusion weld, which should be considered an adverse factor that reduces the mechanical properties. To theoretically substantiate the modification of the structure and properties of the diffusion zone, a numerical study of welding was carried out using a 10  $\mu\text{m}$  thick nickel foil spacer, which is readily soluble in beryllium. It was demonstrated that after exposure to temperature-time conditions at 900  $^{\circ}\text{C}$  for 20 min, a 50  $\mu\text{m}$  wide diffusion-bonded joint is formed. Its structure includes two single-phase zones of solid solutions based on copper and beryllium, as well as two two-phase regions consisting of solid solutions hardened with intermetallic compounds. Since the weld lacks structural zones consisting solely of intermetallic compounds (unlike when welding the Be–Cu diffusion pair), there are grounds to anticipate a reduction in the embrittling effect on the weld. The results obtained from the analytical studies can serve as the foundation for a theoretical prediction method for assessing the quality of diffusion welding of the beryllium–copper composite.

**Keywords:** beryllium, copper, iron, diffusion welding, heterodiffusion, diffusion rate, composite, temperature, time, phase composition, mechanical properties, microstructure

**For citation:** Syrnev B.V., Maslennikov O.I., Semilutskaya O.V. Establishing theoretical foundations for predicting the structural and morphological characteristics of diffusion-welded joints of the beryllium–copper composite. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(2):14–22. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-2-14-22>

## Введение

В последнее время обострились проблемы в области энергетики: непрерывное увеличение энергопотребления вызвало взрывной рост цен на «углеродное» топливо (газ, нефть, уголь), а надежды на «зеленые» технологии ограничены возможностями гидро-, ветро-, гелио- и геотермальной энергетики. В то же время глобальное потепление на планете ученые связывают с использованием углеродного топлива, что обуславливает целесообразность введения «углеродного» налога.

В этих условиях ученые обращают свое внимание на новые источники энергии: «водородные», «гелиевые», а также, преодолевая «радиофобию», рассматривают возможность применения и дальнейшего развития атомной энергетики. Одним из перспективных путей в этом направлении является развитие термоядерной энергетики, основными достоинствами которой являются высокая степень безопасности (невозможен аварийный разгон энергетического реактора), наличие практически неисчерпаемых запасов

топлива (изотопов водорода), высокая степень экологичности энергетических процессов по сравнению с тепловыми и атомными электростанциями. В этом направлении работают объединенные исследовательские международные группы, в частности по проекту «International Thermonuclear Experimental Reactor» [1; 2].

Энергия термоядерных реакций между изотопами водорода выделяется в виде энергии нейтронов (14,1 МэВ) и ионов гелия – альфа-частиц (3,5 МэВ), поглощается специальным устройством, окружающим плазму, blanketом и снимается теплоносителем первого контура охлаждения. Реактор требует снабжения дейтерием и литием. Тритий нарабатывается из лития в процессе работы реактора [3; 4].

Создание термоядерного реактора требует решения широкого круга научных и технических проблем. Для изготовления различных элементов конструкции реактора требуется применение металлов, сплавов и неметаллов, обладающих высокими физико-механическими свойствами в широком диапазоне температур и нагрузок, а также эрозионной и коррозийной

стойкостью в различных средах, не изменяющейся при воздействии электромагнитных и электрических полей, радиоактивных излучений и т.д. Этим требованиям соответствуют некоторые марки сталей, жаропрочных сплавов, цветных металлов (медь, алюминий, бериллий, вольфрам), сверхтвердых сплавов и металлокерамических материалов [5–10].

В частности, из бериллия изготавливается важнейший элемент рабочей тороидальной камеры – внутренняя стенка [11–20]. Физики-разработчики определили оптимальную конструкцию бланкета, которая представляет собой трехслойный композит из бериллия, медного сплава и нержавеющей стали с системой внутренних каналов для теплоносителя, в качестве которого используется вода (рис. 1). Зоны консолидации ингредиентов композита «бериллий – медный сплав – нержавеющая сталь» должны иметь высокие термостойкие и теплопроводящие свойства. Значительные успехи были достигнуты по соединению бериллия и меди с использованием технологии пайки [18–20]. Однако метод диффузионной сварки имеет определенные преимущества [21–24] и, по мнению авторов, перспективен для дальнейшего улучшения эксплуатационных свойств указанных композитов.

Цель работы состояла в проведении численных исследований диффузионного взаимодействия ингредиентов композита и разработке теоретических основ прогнозирования морфологии, состава и структуры диффузионных швов.

## Методика эксперимента

В работе применен математический аппарат, разработанный сотрудниками Московского инженерно-физического института под руководством д.т.н. Д. Скорова для диффузионных расчетов взаимо-

действия бериллия с примесями [25], использованы принципы формирования структуры контактных зон при гетеродиффузии [26] и справочные данные о численных закономерностях диффузионной подвижности изучаемых элементов [27], а также проведен анализ соответствующих диаграмм состояния [28] для разработки инженерного алгоритма качественной (структуры) и количественной (ширина диффузионной и структурных зон) оценок контактных зон конкретного композита бериллий–медь–железо.

Экспериментально-аналитические исследования проводились в два этапа:

1) проведение аналитических исследований параметров гетеродиффузии (глубина, концентрация) элементов в зоне контакта диффузионных пар в зависимости от температурно-временных режимов;

2) прогнозирование фазового состава и размеров структурных зон в зависимости от режимов диффузионной сварки.

При аналитическом исследовании гетеродиффузии элементов рассчитывали концентрацию диффундирующего элемента  $C(z)$  в зависимости от расстояния ( $x$ ) до исходной границы контакта диффузионных пар и времени ( $\tau$ ), используя уравнение [25]

$$C(z) = C(0) \left\{ \frac{\exp(-z^2) - \frac{\gamma}{\sqrt{\gamma^2 + 1}} \exp\left(-z^2 \frac{\gamma^2 + 1}{\gamma^2}\right)}{1 - \frac{\gamma}{\sqrt{\gamma^2 + 1}}} - \frac{\sqrt{\pi z} \left[ \operatorname{erf} C(z) - \operatorname{erf} C\left(z \frac{\sqrt{\gamma^2 + 1}}{\gamma}\right) \right]}{1 - \frac{\gamma}{\sqrt{\gamma^2 + 1}}} \right\}, \quad (1)$$

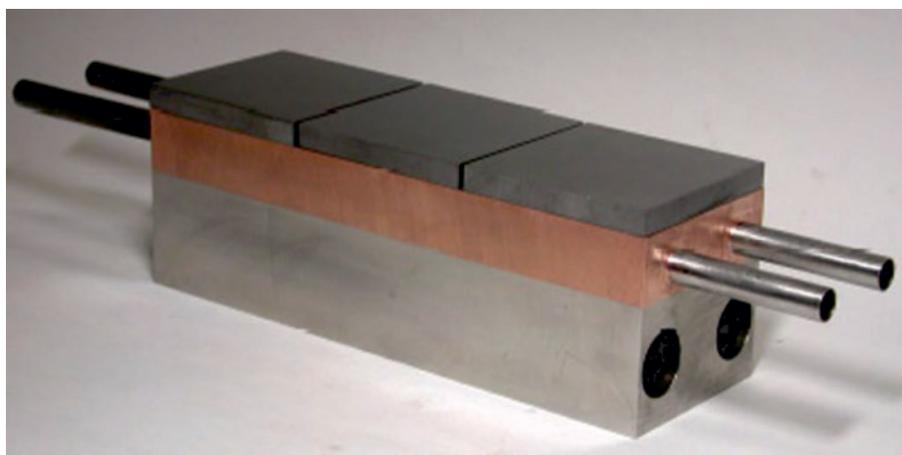


Рис. 1. Макет фрагмента первой стенки ИТЭР (International Thermonuclear Experimental Reactor)

Fig. 1. Model of a fragment of the International Thermonuclear Experimental Reactor first wall

где  $z = \frac{x}{2} \sqrt{D\tau}$ ,  $\gamma = \sqrt{\frac{\tau_2}{\tau_1}}$ ;  $\tau_1$  и  $\tau_2$  – время взаимодействия при постоянном и мгновенном источниках диффузии соответственно;  $C(0)$  – концентрация элемента-диффузанта на границе контакта.

Для определения величины  $C(0)$  использована логика формирования контактных зон при спекании разнородных взаимно растворимых материалов [26]. Из диаграммы состояния Ве–Cu следует, что при гетеродиффузии в стыке диффузионной пары при  $t = 800^\circ\text{C}$  образуется промежуточная  $\gamma$ -фаза CuВе переменного состава с содержанием 11,3 мас. % Ве со стороны меди и 86,7 мас. % Cu со стороны бериллия. Указанная фаза с соответствующим химическим составом рассматривалась как постоянный источник со значениями концентрации  $C(0)$  соответствующего диффузанта на границе раздела при исследуемой температуре.

Зависимость коэффициента диффузии от температуры выражается известным уравнением [27]

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right),$$

где  $D_0$  – коэффициент, зависящий от природы элемента;  $Q$  – энергия активации процесса, кДж;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – температура, К.

Коэффициенты диффузии рассчитывали по формулам [27]

$$\text{Ве в Cu: } D = 0,66 \exp\left(\frac{-159,9 \text{ кДж}}{RT}\right), \quad (2)$$

$$\text{Cu в Ве: } D = 0,084 \exp\left(\frac{-198,7 \text{ кДж}}{RT}\right). \quad (3)$$

Алгоритм решения уравнения (1) протабулирован в работе [25] и был использован при вычислении концентраций диффузанта в зависимости от температуры, времени и расстояния от стыка ингредиентов композита.

## Результаты и их обсуждение

Была рассчитана толщина диффузионной зоны (шва) как результат гетеродиффузии элементов модельных пар Ве–Cu в зависимости от температуры и времени сварки (рис. 2). Анализ диаграмм показывает, что толщина диффузионного шва в стыке Ве–Cu изменяется от 26 до 345 мкм при увеличении температуры с 800 до 1000 °C и времени выдержки от 20 до 120 мин. Теоретический прогноз фазового состава диффузионного шва (рис. 3) определялся сопоставлением рассчитанных по формулам (1)–(3) концентраций компонентов (диффузанта и матричный металл) с диаграммой состояния Ве–Cu.

Расчетная толщина слоя при диффузионной сварке пары Ве–Cu при  $t = 800^\circ\text{C}$  в течение 2 ч составляет 65 мкм: 15 и 50 мкм со стороны бериллия и меди соответственно. Обращает на себя внимание вероятность образования в диффузионном шве интерметаллидных соединений. При указанном режиме сварки (800 °C, 2 ч) возникает диффузионный шов, характеризующийся многофазной структурой (см. рис. 3). На его периферии должны формироваться твердые растворы на основе бериллия ( $\alpha_{\text{Ве}}$ ) и меди ( $\alpha_{\text{Cu}}$ ), а ближе к начальной границе контакта – зона интерметаллида  $\text{CuBe}_3$  и двухфазные области  $\alpha_{\text{Ве}} + \text{CuBe}_3$ ,  $\beta_{\text{Cu}} + \text{CuBe}$ ,  $\alpha_{\text{Cu}} + \beta_{\text{Cu}}$ .

Охлаждение до 20 °C должно сопровождаться уменьшением количества фаз: исчезнет фаза  $\beta_{\text{Cu}}$ , а области твердых растворов на основе меди и бериллия сократятся. При комнатной температуре сохранится диффузионная зона толщиной 65 мкм, содержащая кроме твердых растворов интерметаллические соединения  $\text{CuBe}_3$  и  $\text{CuBe}$  (см. рис. 3).

Для оценки качества диффузионного соединения была проведена экспериментальная проверка. Для этого были изготовлены цилиндрические заготовки диаметром 100 мм и высотой 50 мм из бериллия марки ТПП-56 и меди МЗ. После очистки поверхности травлением собирали цилиндрический блок Ве–Cu. Диффузионную сварку [24] проводили в лабораторной печи горячего прессования в вакууме (1,33 Па) при температуре 700–850 °C в течение 2 ч при одноосном сжатии под давлением 10 МПа. Место соединения каждой заготовки аттестовывалось по результатам механических испытаний на растяжение трех образцов (рис. 4), представленным в таблице.

Анализ полученных данных показал, что во всех случаях разрушение образцов происходило по стыку

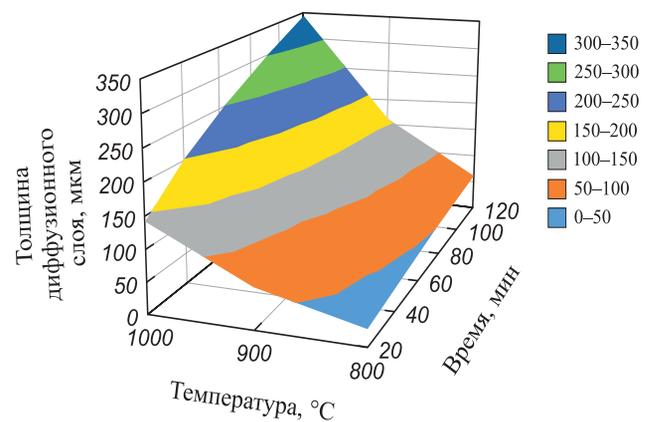


Рис. 2. Зависимость толщины диффузионной зоны Ве–Cu от температуры и времени (20–120 мин) диффузионной сварки

Fig. 2. Dependence of the thickness of the Ве–Cu diffusion zone on temperature and time during diffusion welding (20–120 min)

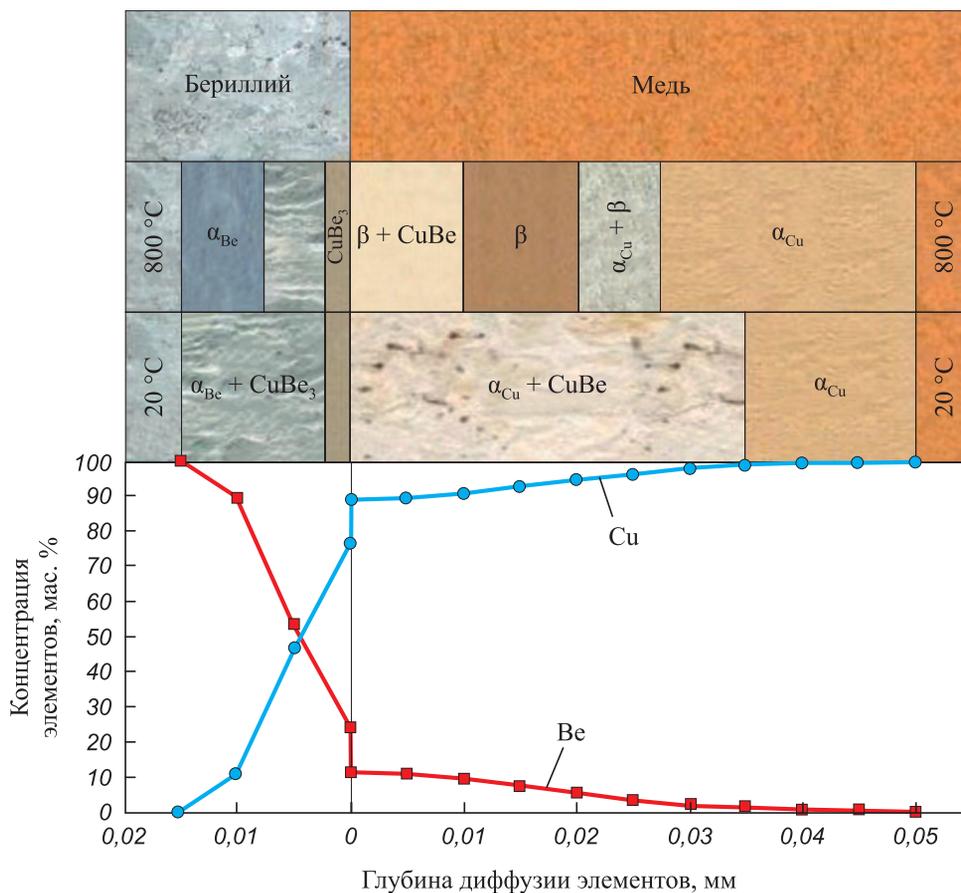


Рис. 3. Прогнозируемые параметры качества диффузионно-сварных швов Be–Cu (глубина диффузии, концентрация элементов, фазовый состав и размеры структурных зон) при  $t = 20$  и  $800$  °C

Fig. 3. Predicted quality parameters of Be–Cu diffusion welds at  $t = 20$  and  $800$  °C, including diffusion depth, concentration of elements, phase composition, and dimensions of structural zones

свариваемых ингредиентов, где в процессе диффузионного взаимодействия наблюдалось образование охрупчивающей интерметаллидной фазы  $\text{CuBe}_3$  (рис. 5). По этой причине уровень механических свойств соединения не превышал 50 % значений для матричного металла – бериллия.



Рис. 4. Образцы для механических испытаний

Fig. 4. Mechanical test samples

Таким образом, недостатком конструируемого композита является возникновение в структуре шва Be–Cu зоны, состоящей только из зерен интерметаллида  $\text{CuBe}_3$ , что может приводить к охрупчиванию сварного соединения и снижению его механических характеристик.

В дальнейших численных исследованиях принята попытка преодолеть указанный структур-

Результаты механических испытаний образцов из диффузионно-сварного биметалла Be–Cu  
Be–Cu diffusion-welded bimetal samples' mechanical test results

Температура сварки, °C	Относительное удлинение, %	Предел прочности, МПа	Усл. предел текучести, МПа
700	Образцы разрушились при изготовлении		
750	0,6	185	172
800	–	120	–
850	Образцы разрушились при изготовлении		

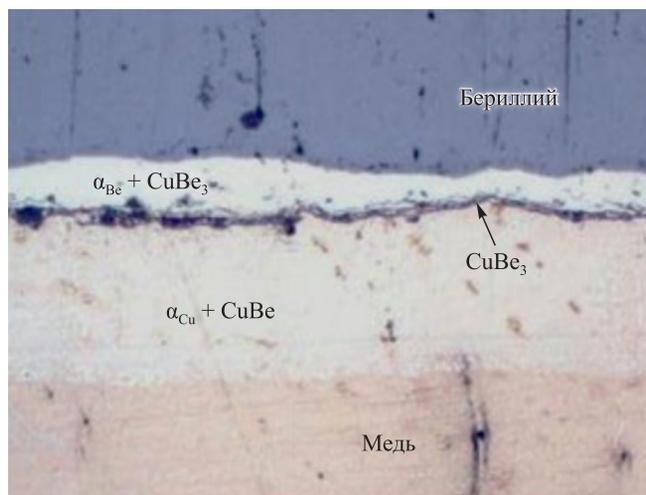


Рис. 5. Микроструктура (×200) сварного шва Ве–Cu после диффузионной сварки при  $t = 800\text{ °C}$ , 2 ч

Fig. 5. Microstructure (×200) of Be–Cu weld after diffusion welding at  $t = 800\text{ °C}$  for 2 h

ный недостаток путем использования фольговых прослоек из металлов, хорошо растворимых в материалах диффузионной пары, с температурой плавления не ниже, чем у меди, и не образующих структурных однофазных зон, состоящих только из интерметаллидов. Критичной также является толщина этих прослоек. В процессе гетеродиффузии материал прокладки должен раствориться в основных компонентах (бериллии и меди).

Таким образом, была выбрана фольговая прослойка из никеля толщиной 10 мкм, гипотетически размещенная между бериллием и медью. Далее были проведены численные исследования по алгоритму, приведенному выше. С использованием зависимостей (2)–(7) для расчета коэффициентов диффузии [27]:

$$\text{Cu в Ni: } D = 7,0 \exp\left(\frac{-238 \text{ кДж}}{RT}\right), \quad (4)$$

$$\text{Ni в Cu: } D = 1,95 \exp\left(\frac{-236 \text{ кДж}}{RT}\right), \quad (5)$$

$$\text{Ni в Be: } D = 2,24 \exp\left(\frac{-247 \text{ кДж}}{RT}\right), \quad (6)$$

$$\text{Be в Ni: } D = 0,02 \exp\left(\frac{-193 \text{ кДж}}{RT}\right), \quad (7)$$

по уравнению (1) были определены параметры гетеродиффузии (глубина и концентрация), а также толщина диффузионных зон, образующихся при сварке в диапазоне температур 800–1000 °C в течение 20–120 мин (рис. 6).

Анализ диаграмм (см. рис. 2 и 6) показывает, что диффузионная зона, сравниваемая по толщине с разме-

ром, получаемым при сварке Ве–Cu ( $t = 800\text{ °C}$ , 2 ч), может быть достигнута при сварке с никелевой прокладкой по режиму  $t = 900\text{ °C}$ , 20 мин. Прогнозируемая концентрация элементов и структура сварного шва представлены на рис. 7.

Структура диффузионного слоя при температуре сварки 900 °C состоит из двух зон, представляющих собой твердые растворы на основе меди  $\alpha_{\text{Cu}}$  и бериллия  $\alpha_{\text{Be}}$ , а также двух зон со структурой на основе этих растворов, упрочненных интерметаллидными соединениями CuBe и NiBe. После охлаждения до комнатной температуры исчезает зона  $\alpha_{\text{Be}}$  и остаются три структурные зоны:  $\alpha_{\text{Be}} + \text{CuBe}$ ,  $\alpha_{\text{Be}} + \text{NiBe}$  и  $\alpha_{\text{Cu}}$  (см. рис. 7).

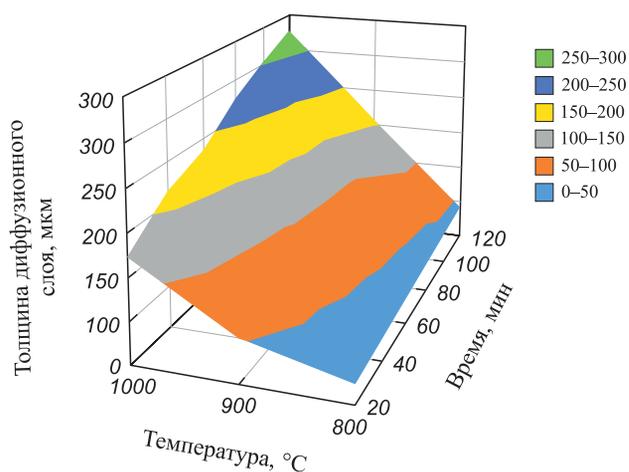


Рис. 6. Зависимость толщины диффузионной зоны Ве–Ni–Cu от температуры и времени (20–120 мин) диффузионной сварки

Fig. 6. Dependence of the thickness of the Be–Ni–Cu diffusion zone on temperature and time during diffusion welding (20–120 min)

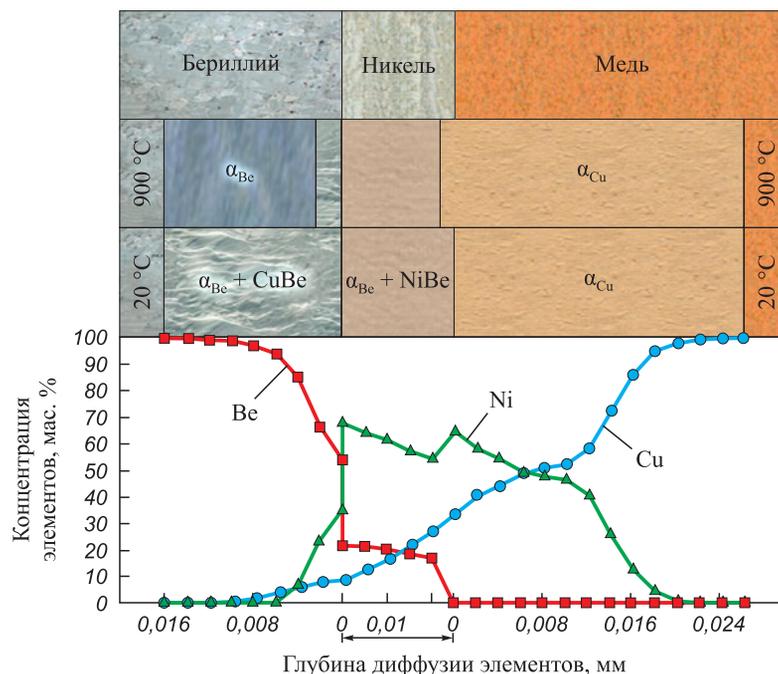


Рис. 7. Прогнозируемые параметры качества диффузионно-сварных швов Be–Ni–Cu (глубина диффузии, концентрация элементов, фазовый состав и размеры структурных зон) при  $t = 20$  и  $900$  °C

Fig. 7. Predicted quality parameters of Be–Ni–Cu diffusion welds at  $t = 20$  and  $900$  °C, including diffusion depth, concentration of elements, phase composition, and dimensions of structural zones

Обращает на себя внимание тот факт, что в структуре диффузионно-сварного шва не прогнозируется образование однофазных интерметаллидных зон, что следует рассматривать в качестве положительного эффекта от применения при диффузионной сварке Be–Cu никелевой прокладки.

## Выводы

На основе численных исследований и теоретического прогноза можно сделать следующие выводы.

1. В процессе диффузионной сварки модельной пары бериллий–медь при температуре  $800$  °C в течение  $2$  ч прогнозируется зона диффузионной консолидации шириной  $65$  мкм, состоящая из твердых растворов на основе бериллия  $\alpha_{\text{Be}}$  и меди  $\alpha_{\text{Cu}}$ , двухфазных областей  $\alpha_{\text{Be}} + \text{CuBe}_3$ ,  $\alpha_{\text{Cu}} + \text{CuBe}$ , а также слоя интерметаллида  $\text{CuBe}_3$ .

2. Присутствие в структуре диффузионно-сварного шва однофазной зоны интерметаллида  $\text{CuBe}_3$  следует рассматривать как неблагоприятный фактор, охрупчивающий и снижающий качество соединения.

3. Введение никелевой прокладки толщиной  $10$  мкм между свариваемыми элементами бериллий–медь позволяет модифицировать изучаемое соединение, исключив из структуры шва однофазную интерметаллидную зону.

4. Полученные результаты аналитических исследований после дополнительной экспериментальной

проверки могут служить основой методики теоретического прогнозирования структурно-морфологического качества диффузионно-сварного соединения бериллий–медь (фазового состава, величины структурных зон диффузионно-сварных швов).

## Список литературы / References

1. Dorn C., Vidal E., Goods S. Beryllium materials for fusion reactor wall applications. *Proceedings of the 13<sup>th</sup> International Workshop on Beryllium Technology (BeWS-13)*. (Narita, Japan, 20–21 September, 2017).
2. ITER blanket, shield and material data base. International atomic energy agency. Iter documentation series. No. 29. Vienna, 1991, 264 p. [https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/23/003/23003898.pdf](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/23/003/23003898.pdf)
3. Pitts R.A., Corpentier S., Escourbiac F., Hirai T., Komarov V., Kukushkin A.S., Lisgo S., Loarte A., Merola M., Mitteau R., Raffray A.R., Shimada M., Stangeby P.C. Physics basis and design of the ITER plasma-facing components. *Journal Nuclear Material*. 2011;415(1): S957–S964. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.01.114>
4. Zucchetti M., Di Pace L., El-Guebali L., Kolbasov B.N., Massaut V., Pampin R., Wilson P.H. The back end of the fusion materials cycle. *Fusion Science and Technology*. 2009:109–139. <https://doi.org/10.13182/FST09-12>
5. Gervash A., Mazul I., Yablokov N. Alternative SS/CuCrZr joining methods for ITER. In: *ICFRM-10*. Baden-Baden, 2001. P. 129–134.

6. Tavassoli A.A. Assessment of austenitic stainless steel. *Fusion Engineering and Design*. 1995;29:371–390. [https://doi.org/10.1016/0920-3796\(95\)80044-X](https://doi.org/10.1016/0920-3796(95)80044-X)
7. Asano K., Katsura R., Kawano S., Koshiishi M. Thick plate welding of irradiated stainless steel. Effect of irradiation on materials: In: *19<sup>th</sup> International Symposium. ASTM STP12443S*. 2000. P. 944–958. <https://www.doi.org/10.1520/STP12443S>
8. Korostelev A., Abramov V., Bashnin A. Assessment of metallurgical quality and mechanical properties of the 316LN-IG steel produced by different technologies. *Abstracts 8 International Conference on Fusion Reactor Materials*, October 26–31, 1997, Sendai, Japan. P. 207.
9. Ivanov A.D., Nikolaev A.K., Kalinin G.M., Rodin M.E. Effect of heat treatment on the properties of CuCrZr alloys. *Journal Nuclear Material*. 2002;307-311(1):673–676. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(02\)01110-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(02)01110-8)
10. Gervash A., Mazul I., Yablokov N., Ganenko A. Comparative strength analysis and thermal fatigue testing of Be/CuCrZr and Be/GlidCop joints produced by fast brazing. *Fusion Technology*. 2000;38(3):278–282.
11. Колбасов Б.Н., Хрипунов В.И., Бирюков А.Ю. Применение бериллия в термоядерных реакторах: ресурсы, примеси, детритизация после облучения. *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Термоядерный синтез*. 2013;36(4):3–12.  
Kolbasov B.N., Khripunov V.I., Biryukov A.Yu. Some thoughts about beryllium resources, impurities in it and necessity of its detritiation after irradiation. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki. Seriya: Termoyadernyi sintez*. 2013;36(4):3–12. (In Russ.).
12. Barabash V., Eaton R., Hirai T., Kupriyanov I., Nikolaev G., Zhanhong Wang, Xiang Liu, Roedig M., Linke J. Beryllium qualification activity for ITER first wall applications. In: *13<sup>th</sup> International Workshop on Plasma-Facing Materials and Components for Fusion Applications / 1<sup>st</sup> International Conference on Fusion Energy Material Science* (Rosenheim, Germany, 09–13 May, 2011). P. 3–12.
13. Kupriyanov I.B., Khomutov A.M., Nikolaev G.N., Gorlevsky V.V., Markushkin Yu.E., Chakin V.P., Gervash A.A., Kalashnikov A.N., Kolbasov B.N. Status of beryllium R&D activities in Russian Federation. In: *Proceedings 7<sup>th</sup> IEA International Workshop on Beryllium Technology* (Santa Barbara, California, USA, 29 November – 2 December 2005). P. 8–16.
14. Frants Ye., Kolmakov M., Zorin B., Kylyshkanov M., Podoinikov M., Udartsev S., Vechkutov A., Vladimirov P., Chakin V., Gaisin R. Beryllides – experience of UMP JSC in development and testing. In: *Proceedings of the 15<sup>th</sup> International Workshop on Beryllium Technology (BeWS-15)* (Karlsruhe, Germany, 14–15 September, 2022). P. 52–61. <http://dx.doi.org/10.5445/KSP/1000156312>
15. Zmitko M., Vladimirov P., Chakin V., Spagnuolo A.G. The HCPB test blanket module: current status in development and qualification of beryllium materials and an overview of open issues. In: *Proceedings of the 15<sup>th</sup> International Workshop on Beryllium Technology (BeWS-15)* (Karlsruhe, Germany, 14–15 September, 2022). P. 6–19. <http://dx.doi.org/10.5445/KSP/1000156312>
16. Smith K., Frehn A. Overview of the United States beryllium industry – 2022 Update. In: *Proceedings of the 15<sup>th</sup> International Workshop on Beryllium Technology (BeWS-15)* (Karlsruhe, Germany, 14–15 September, 2022). P. 36–51. <http://dx.doi.org/10.5445/KSP/1000156312>
17. Belyakov V., Mazul I., Strebkov Yu. Manufacturing and testing of large-scale mock-ups of ITER plasma facing components in Russia. *Fusion Engineering and Design*. 2002;61–62:129–134. [https://doi.org/10.1016/S0920-3796\(02\)00225-9](https://doi.org/10.1016/S0920-3796(02)00225-9)
18. Gervash A., Giniyatulin R., Mazul I., Watson R. Beryllium armoured mock-ups for fusion high heat flux application. In: *Proceedings of the 20<sup>th</sup> SOFT*. Marseille, France, 1998. P. 47–50.
19. Gervash A., Giniyatulin R., Komarov V., Mazul I. Comparative thermal cyclic testing and strength investigation of different Be/Cu joints. *Fusion Engineering and Design*. 1998;(39–40):543–549.
20. Gervash A., Mazul I., Belyakov V., Yablokov N. Manufacturing and testing of Be first wall mock-up for ITER. В сб.: *Труды V рабочей группы Международного энергетического агентства по бериллию. Перспективные Материалы. Спец. выпуск*. М.: Интерконтакт Наука, 2002. С. 20–23.
21. Люшинский А.В. Диффузионная сварка разнородных материалов. М.: Изд. центр «Академия», 2006. 208 с.
22. Трыков Ю.П., Гуревич Л.М., Арисова В.Н. Диффузия в слоистых композитах. Волгоград: РПК «Политехник», 2006. 402 с.
23. Барвинок В.А., Бордаков П.А., Мордасов В.И., Усольцев А.Л., Олексийко С.М. Повышение прочности соединений из разнородных материалов при диффузионной сварке и пайке. *Проблемы машиностроения и автоматизации*. 1999;3:79–83.  
Barwinok V.A., Bordakov P.A., Mordasov V.I., Usoltsev A.L., Oleksiyko S.M. Increasing the strength of joints made of dissimilar materials during diffusion welding and soldering. *Problemy mashinostroeniya i avtomatizatsii*. 1999;3:79–83. (In Russ.).
24. Gervash A., Mazul I., Litunovsky N., Pokrovsky A. Thermal fatigue properties and results of in-pile integrated test of Be/CuCrZr and Be/GlidCop joints produced by fast brazing. В сб.: *Труды V рабочей группы Международного энергетического агентства по бериллию. Перспективные Материалы. Спец. выпуск*. М.: Интерконтакт Наука, 2002. С. 44–47.
25. Анянин В.М., Гладков В.П., Зотов В.С., Скоров Д.М. Диффузионные процессы в бериллии. М.: Энергоатомиздат, 1981. 75 с.
26. Порошковая металлургия. Спеченные и композиционные материалы. Под ред. В. Шатта. М.: Металлургия, 1983. 520 с.
27. Диффузионная сварка материалов: Справочник. Под ред. Казакова Н.Ф. М.: Машиностроение, 1981. 271 с.
28. Папиров И.И. Структура и свойства сплавов бериллия: Справочник. М.: Энергоиздат, 1981. 367 с.

**Сведения об авторах**

**Борис Владимирович Сырнев** – д.т.н., вед. науч. сотрудник научного центра «Веритас» Восточно-Казахстанского технического университета (ВКТУ)  
 **ORCID:** 0000-0002-3085-3341  
 **E-mail:** izusan@mail.ru

**Олег Иванович Масленников** – вед. инженер-технолог научного центра «Веритас», ВКТУ  
 **ORCID:** 0000-0003-4375-5959  
 **E-mail:** a.mpk@mail.ru

**Оксана Валерьевна Семилуцкая** – ст. преподаватель школы «Металлургия и обогащение полезных ископаемых», ВКТУ  
 **ORCID:** 0000-0001-9494-9572  
 **E-mail:** 2009genius@mail.ru

**Information about the Authors**

**Boris V. Syrnev** – Dr. Sci. (Eng.), Leading Researcher at Research Center “Veritas”, East Kazakhstan Technical University (EKTU)  
 **ORCID:** 0000-0002-3085-3341  
 **E-mail:** izusan@mail.ru

**Oleg I. Maslennikov** – Leading Process Engineer at Research Center “Veritas”, EKTU  
 **ORCID:** 0000-0003-4375-5959  
 **E-mail:** a.mpk@mail.ru

**Oksana V. Semilutskaya** – Senior Lecturer at the School of Metallurgy and Mineral Processing, EKTU  
 **ORCID:** 0000-0001-9494-9572  
 **E-mail:** 2009genius@mail.ru

**Вклад авторов****Contribution of the Authors**

**Б. В. Сырнев** – научное руководство, постановка задач, участие в экспериментах, обработка результатов, оформление и написание текста статьи.

**О. И. Масленников** – организация и проведение экспериментальных работ, обсуждение результатов.

**О. В. Семилуцкая** – проведение расчетов, обработка и обсуждение результатов, написание раздела статьи.

**B. V. Syrnev** – provided scientific supervision, set research objectives, participated in experiments, processed research results, wrote the article.

**O. I. Maslennikov** – organized and conducted the experiments, discussed the results.

**O. V. Semilutskaya** – performed calculations, processed and discussed the results, wrote a specific section of the article.

Статья поступила 01.12.2022 г.  
Доработана 11.05.2023 г.  
Принята к публикации 22.07.2023 г.

Received 01.12.2022  
Revised 11.05.2023  
Accepted 22.07.2023



УДК 621.762

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-2-23-34>

Научная статья

Research article



## Фазовый состав, структура и свойства $V_4C-TiB_2$ -керамики, полученной горячим прессованием

Р. Р. Хабиров<sup>1</sup>, Н. Ю. Черкасова<sup>1</sup>, Т. С. Гудыма<sup>1</sup>, Ю. Л. Крутский<sup>1</sup>,  
А. В. Масс<sup>1</sup>, Т. С. Огнева<sup>1</sup>, Р. И. Кузьмин<sup>1</sup>, А. Г. Анисимов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Новосибирский государственный технический университет  
Россия, 630073, г. Новосибирск, пр-т Карла Маркса, 20

<sup>2</sup> Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН  
Россия, 630090, г. Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 15

✉ [xabirov.2016@stud.nstu.ru](mailto:xabirov.2016@stud.nstu.ru)

**Аннотация.** Исследованы композиционные керамические материалы на основе  $V_4C$  с добавлением  $TiB_2$  в количестве 0, 10, 20, 25, 30 мол. %. Диборид титана был синтезирован из порошка  $TiO_2$  и нановолокнистого углерода карбидоборным методом в индукционной печи при температуре 1650 °С в потоке аргона. Образцы получены методом горячего прессования при температуре 2100 °С и давлении 25 МПа в атмосфере аргона. Определен фазовый состав и измерены кажущаяся плотность и открытая пористость экспериментальных материалов. Микроструктуру оценивали методами оптической и растровой электронной микроскопии. Выявлено, что увеличение содержания  $TiB_2$  снижает открытую пористость и увеличивает относительную плотность керамики на основе карбида бора. Для образца, содержащего 30 мол. %  $TiB_2$ , открытая пористость и относительная от теоретической плотность составили 1,6 % и 99 % соответственно. Методами рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализов установлено, что полученные материалы состоят из двух фаз –  $V_4C$  и  $TiB_2$ . Средний размер зерен  $TiB_2$  составил  $0,85 \pm 0,02$  мкм для образца с 10 мол. %  $TiB_2$  и  $8,90 \pm 0,25$  мкм для материала с 30 мол. %  $TiB_2$ . Установлено, что при более высокой концентрации  $TiB_2$  образуются крупные скопления зерен. Характер разрушения  $V_4C$ -зерен – внутривершинный, а для  $TiB_2$ -зерен характерно межзеренное разрушение. Для образца, содержащего 30 мол. %  $TiB_2$ , трещиностойкость составила  $4,97 \pm 0,23$  МПа·м<sup>0,5</sup>, твердость –  $3320 \pm 120$  HV<sub>0,5</sub>. Таким образом, добавка  $TiB_2$  в таком количестве позволила увеличить трещиностойкость на 30 % по сравнению с однофазным  $V_4C$  и сохранить высокий уровень твердости.

**Ключевые слова:** композиционная керамика,  $V_4C$ ,  $TiB_2$ , трещиностойкость, отклонение трещины

**Благодарности:** Исследования проведены на оборудовании ЦКП «Структура, механические и физические свойства материалов» НГТУ. (№ 13.ЦКП.21.0034, 075-15-2021-698).

**Для цитирования:** Хабиров Р.Р., Черкасова Н.Ю., Гудыма Т.С., Крутский Ю.Л., Масс А.В., Огнева Т.С., Кузьмин Р.И., Анисимов А.Г. Фазовый состав, структура и свойства  $V_4C-TiB_2$ -керамики, полученной горячим прессованием. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2024;18(2):23–34. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-2-23-34>

# Phase composition, structure and properties of $B_4C$ - $TiB_2$ ceramics produced by hot pressing

R. R. Khabirov<sup>1</sup>✉, N. Yu. Cherkasova<sup>1</sup>, T. S. Gudyma<sup>1</sup>, Yu. L. Krutskii<sup>1</sup>,  
A. V. Mass<sup>1</sup>, T. S. Ogneva<sup>1</sup>, R. I. Kuzmin<sup>1</sup>, A. G. Anisimov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Novosibirsk State Technical University  
20 Karl Marx Prosp., Novosibirsk 630073, Russia

<sup>2</sup>Lavrentyev Institute of Hydrodynamics of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences  
15 Academician Lavrentiev Prosp., Novosibirsk 630090, Russia

✉ xabirov.2016@stud.nstu.ru

**Abstract.** Composite ceramic materials based on  $B_4C$  with the addition of  $TiB_2$  in amounts of 0, 10, 20, 25 and 30 mol. % have been studied. Titanium diboride was synthesized from  $TiO_2$  powder and nanofibrous carbon using the boron carbide method in an induction furnace at 1650 °C in an argon atmosphere. The samples were produced by hot pressing at 2100 °C and 25 MPa in an argon environment. The phase composition was determined, and the apparent density and open porosity of the experimental materials were measured. The microstructure was assessed using optical and scanning electron microscopy. The investigations revealed that an increase in the  $TiB_2$  content reduces the open porosity while concurrently enhancing the relative density of the boron carbide ceramics. For a sample containing 30 mol. %  $TiB_2$ , the open porosity and relative theoretical density were 1.6 and 99 %, respectively. Using XRD and XRS analyses established that the synthesized materials are comprised of two phases:  $B_4C$  and  $TiB_2$ . The average grain size of  $TiB_2$  was  $0.85 \pm 0.02 \mu m$  for the sample with 10 mol. %  $TiB_2$  and  $8.90 \pm 0.25 \mu m$  for the material with 30 mol. %  $TiB_2$ . It was found that at higher  $TiB_2$  concentrations, large clusters of grains are formed. The destruction pattern of  $B_4C$  grains is intragranular, while  $TiB_2$  grains are characterized by intergranular destruction. For a sample containing 30 mol. %  $TiB_2$ , the fracture toughness was  $4.97 \pm 0.23 MPa \cdot m^{0.5}$ , and the hardness was  $3320 \pm 120 HV_{0.5}$ . Therefore, the addition of  $TiB_2$  at these specified concentrations facilitated a 30 % enhancement in fracture toughness relative to single-phase  $B_4C$  while preserving a high level of hardness.

**Keywords:** composite ceramics,  $B_4C$ ,  $TiB_2$ , fracture toughness, crack deflection

**Acknowledgements:** The research was conducted at the core facility “Structure, mechanical and physical properties of materials”, NSTU (No. 13. TsKP.21.0034, 075-15-2021-698).

**For citation:** Khabirov R.R., Cherkasova N.Yu., Gudyma T.S., Krutskii Yu.L., Mass A.V., Ogneva T.S., Kuzmin R.I., Anisimov A.G. Phase composition, structure and properties of  $B_4C$ - $TiB_2$  ceramics produced by hot pressing. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(2):23–34. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-2-23-34>

## Введение

Керамика на основе  $B_4C$  привлекает внимание исследователей благодаря уникальному комплексу свойств, таких как высокий уровень твердости (50 ГПа) и малая плотность ( $2,52 \text{ г/см}^3$ ), поэтому она рассматривается как перспективный материал для изготовления сопел пескоструйных аппаратов [1–3].

Получить керамику  $B_4C$  с плотностью, близкой к теоретической, сложно из-за сильных ковалентных связей В–С, низкого коэффициента самодиффузии и высокого уровня сопротивления проскальзыванию границ зерен. Другими недостатками  $B_4C$  являются относительно малые трещиностойкость ( $3,1\text{--}3,2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$ ) [4] и прочность на изгиб ( $475\text{--}579 \text{ МПа}$ ) [5].

Сдерживание роста зерен  $B_4C$  за счет создания двухфазной структуры позволяет улучшить условия спекания и получить керамику с относительной плотностью, близкой к теоретической [6; 7]. Кроме того, создание композиционных материалов на

основе карбида бора влияет на характер разрушения. Введение дисперсных частиц с большей пластичностью в матрицу  $B_4C$  приводит к рассеиванию энергии трещины в керамике [8], и в результате трещиностойкость материала увеличивается [9].

Диборид титана широко применяется как добавка, оказывающая благоприятное влияние на характеристики  $B_4C$ -керамики. В системе  $B_4C$ - $TiB_2$  не наблюдается заметной взаимной растворимости, и  $TiB_2$  образует механическую смесь с  $B_4C$ . Состав 75–78 мол. %  $B_4C$  и 22–25 мол. %  $TiB_2$  соответствует эвтектике с температурой плавления 2200 °C [10; 11]. Благодаря этому спекание композиционного материала системы  $B_4C$ - $TiB_2$  проводят при меньшей температуре, и его структура состоит из отдельных зерен  $TiB_2$ , распределенных в поликристаллической матрице  $B_4C$  [12]. Температурные коэффициенты линейного расширения борид титана и карбида бора значительно различаются ( $\gamma_{B_4C} = 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $\gamma_{TiB_2} = 7,8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) [13]. В связи с этим в таких материалах при охлаждении

после спекания возникают остаточные напряжения, значения которых, по данным авторов [14], достигают 1 ГПа. Важную роль при этом играет не только абсолютная величина, но и характер напряжений. Растягивающие напряжения и микротрещины образуются по границам зерен. Однако сжимающие напряжения в кристаллитах  $B_4C$  препятствуют их распространению и образованию макротрещин [15]. Такая структура приводит к увеличению трещиностойкости керамики [16; 17].

Композиты  $B_4C$ - $TiB_2$ , полученные методом горячего прессования (ГП), достигают относительной плотности 99,8 % и трещиностойкости 9,4 МПа·м<sup>0,5</sup> при незначительном снижении твердости (26 ГПа) по сравнению с  $B_4C$  без добавок [5; 14; 18–21]. В исследованиях [5; 14; 22] было отмечено, что присутствие в материале диборида титана, образующегося при синтезе из  $B_4C$ ,  $TiO_2$  и C в процессе спекания керамики, способствует формированию более высоких механических свойств спеченного материала по сравнению с непосредственно добавленными порошками  $TiB_2$ . Однако механизмы формирования структуры керамики  $B_4C$  с различным количеством добавки  $TiB_2$  и ее влияния на свойства композитов мало освещены в литературе.

Авторы [6] исследовали зависимость свойств и структуры  $B_4C$ -керамики от концентрации добавки  $TiB_2$ . Установлено повышение трещиностойкости материалов с увеличением содержания  $TiB_2$  более 10 %, но в то же время введение более 30 мол. %  $TiB_2$  приводит к снижению твердости и прочности на изгиб, что связано с меньшими прочностными характеристиками  $TiB_2$ . Также наблюдается падение относительной плотности композита при добавлении более 30 мол. %  $TiB_2$  [12; 23]. Это можно объяснить ограниченной способностью  $TiB_2$  к спеканию [6].

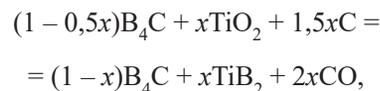
В данной работе  $TiB_2$  был синтезирован карбидоборным методом из  $B_4C$ ,  $TiO_2$  и углеродного агента. В синтезе тугоплавких бескислородных соединений обычно в качестве источника углерода применяется ацетиленовая сажа (удельная поверхность  $S_{уд} \sim 50 \text{ м}^2/\text{г}$ ), а в нашем случае был использован нановолокнистый углерод ( $S_{уд} \sim 50 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Углеродные материалы с развитой удельной поверхностью ускоряют протекание твердофазных реакций, поэтому их применение является перспективным направлением в исследованиях методов синтеза композиционной керамики [24].

Цель данного исследования – выявление закономерностей формирования фазового состава, структуры и свойств композиционной керамики на основе  $B_4C$ , содержащей  $TiB_2$ , синтезированной с использованием нановолокнистого углерода.

## Материалы и методики исследования

В качестве исходных компонентов использовали высокодисперсные порошки  $B_4C$  (чистота 98,5 %, размер частиц 2,1 мкм), синтезированные по методике, приведенной в работе [25],  $TiO_2$  (99 %, 1 мкм) и нановолокнистый углерод (99 %). Последний состоял из гранул размером 0,4–8,0 мм, образованных переплетенными волокнами со средним диаметром 73 нм, и был получен методом каталитического разложения природного и углеводородных газов [26]. Для повышения реакционной способности гранулы нановолокнистого углерода предварительно измельчали в планетарной мельнице АГО-2С в течение 5 мин при ускорении 15g и соотношении масс шаров и материала 15:1. Материал барабанов и мелющих тел –  $ZrO_2$ . Средний размер частиц гранул нановолокнистого углерода после измельчения составлял 3,9 мкм. Соотношение исходных порошков в смеси соответствовало образованию 10, 20, 25, 30 мол. %  $TiB_2$  в спеченной керамике. Также были приготовлены образцы  $B_4C$  без добавок.

Состав порошковых смесей подбирали на основе анализа литературы. Диборид титана синтезировали в твердофазной реакции карбидоборным методом [27] по реакции [22]



где  $x$  – мольная доля  $TiB_2$  в смеси.

Смешивание порошков карбида бора, оксида титана и нановолокнистого углерода проводили в планетарной мельнице АГО-2С в течение 5 мин при ускорении 20g и соотношении масс шаров и материала 30:1. Использовали порошки, просеянные через сито с размером ячеек 100 мкм. Синтез  $TiB_2$  осуществляли в индукционной печи косвенного нагрева в потоке аргона при температуре 1650 °С с выдержкой 20 мин. Значения  $d_{50}$  для синтезированных порошков, содержащих 10, 20, 25 и 30 мол. %  $TiB_2$ , составляли 7,4, 8,3, 8,4 и 13,4 мкм соответственно.

Синтезированные порошки использовали для изготовления образцов методом горячего прессования при температуре 2100 °С и давлении 25 МПа в атмосфере аргона. Продолжительность ГП составляла 70 мин, а выдержка при 2100 °С – 25 мин. Спеченные образцы имели диаметр 20 мм и высоту 4 мм. При подборе режимов ГП были учтены результаты, опубликованные в литературе. Например, в работе [28] показано, что при температуре ГП 2100 °С достигается наибольшая относительная плотность керамики, авторы [29; 30] также проводили горячее прессование керамики на основе  $B_4C$  при 2100 °С.

Дифракционные картины были зафиксированы на дифрактометре ARL X'TRA («Thermo Scientific», Швейцария) с  $\theta$ - $\theta$ -гонометром. Проводилась съемка торцевых поверхностей образцов, предварительно очищенных шлифованием от следов графитовой бумаги, использованной как прокладка между пресс-формой и материалом при горячем прессовании.

Фазовый состав определяли методом корундовых чисел. В программном пакете Fitok (Польша) был проведен профильный анализ дифрактограммы для оценки интегральной интенсивности наибольших пиков фаз. Массовая доля фаз была рассчитана по уравнению

$$w_k = \frac{I_k^{\max}}{\sum \frac{I_i^{\max}}{RIR_k}}$$

где  $I_k^{\max}$  – интегральная интенсивность наибольшего пика данной фазы,  $RIR_k$  – корундовое число данной фазы.

Кажущуюся плотность и открытую пористость керамики определяли методом гидростатического взвешивания. Относительную плотность рассчитывали как отношение кажущейся плотности к ее теоретической величине:

$$\rho_{\text{отн}} = \frac{\rho_{\text{каж}}}{\rho_{\text{теор}}} \cdot 100 \text{ \%}.$$

Теоретическую плотность оценивали для каждого состава по правилу смесей, используя литературные данные о рентгенографической плотности компонентов  $V_4C$  (2,5 г/см<sup>3</sup>) и  $TiB_2$  (4,5 г/см<sup>3</sup>) [31–33].

Средний размер частиц порошка определяли с использованием лазерного анализатора размеров частиц MicroSizer 201 ВА Инструмент («ВА Инсталт», Россия). Микроструктурный анализ проводили на полированных образцах и поверхностях разрушения с использованием оптического и растрового электронных микроскопов EVO 50 («Carl Zeiss», Германия). Для улучшения проводимости исследуемых материалов на полированные поверхности наносили слой меди толщиной 20 нм. Химический состав образцов изучали методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) с использованием приставки INCA X-ACT, и в результате были получены карты распределения химических элементов.

Измерения твердости и трещиностойкости проводили на твердомере 402MVD («Wolpert Group», Германия) с алмазным четырехгранным пирамидальным индентором Виккерса. Твердость измеряли по методу Виккерса с нагрузкой на индентор 500 г. Испытания на трещиностойкость проводили с нагруз-

кой 5 кг. Значения этого показателя были предварительно рассчитаны по различным методикам, в том числе по уравнениям из работ [34; 35]. Использование формул с учетом модуля Юнга ( $E$ ) позволяет получать более достоверные значения критического коэффициента интенсивности напряжений ( $K_{Ic}$ ), особенно если исследуются композиционные материалы с большой разницей значений  $E$ . При использовании упрощенных формул они часто получаются завышенными и далекими от реальных [36]. По этой причине в большинстве литературных источников, ориентированных на изучение методик расчета критического коэффициента интенсивности напряжений, используют формулы с модулем Юнга [34; 35]:

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

где  $H_v$  – твердость, ГПа;  $l$  – длина трещины, мкм;  $a$  – полудиagonalь отпечатка, мкм;  $\phi = 3$  – константа.

Модуль Юнга экспериментальных материалов определяли по правилу смесей:

$$E = \frac{100}{\frac{m_i}{E_i} + \frac{m_j}{E_j}},$$

где  $E_i$  и  $E_j$  – соответственно значения модуля Юнга  $V_4C$  и  $TiB_2$ , ГПа;  $m_i$  и  $m_j$  – их массовые доли, %.

Для расчета использовали значения модуля Юнга горячепрессованного  $V_4C$  (450 ГПа) и  $TiB_2$  (530 ГПа) из источников [31–33].

## Результаты и их обсуждение

### Открытая пористость и плотность композиционных керамических материалов

В работе оценивали влияние различного содержания диборида титана на изменение относительной от теоретической плотности ( $\rho_{\text{отн}}$ ) и открытой пористости ( $II$ ). Результаты представлены на рис. 1. В материале  $V_4C$  без добавок зафиксированы высокая величина  $\rho_{\text{отн}}$  – на уровне  $97,66 \pm 0,49 \text{ \%}$ , а  $II = 0,07 \pm 0,02 \text{ \%}$ . Это свидетельствует о корректном выборе режимов горячего прессования, которые позволили получить низкопористую керамику. Однако образец, содержащий 10 мол. %  $TiB_2$ , обладает более низким значением  $\rho_{\text{отн}}$  и высоким  $II$ .

С увеличением добавки  $TiB_2$  до 30 мол. % относительная плотность увеличивается на 15 %, а открытая пористость уменьшается на 42 % по сравнению с образцом, содержащим 10 мол. %  $TiB_2$ . Полученный

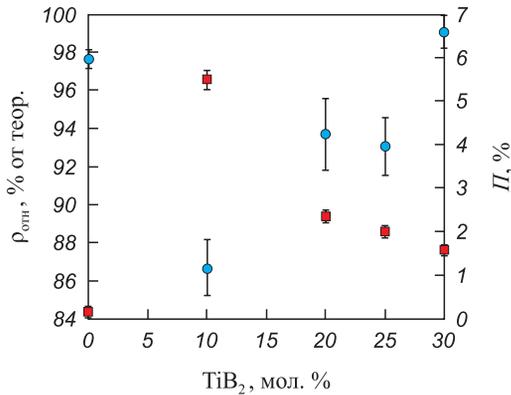


Рис. 1. Относительная от теоретической плотность (●) и открытая пористость (■) экспериментальных материалов в зависимости от количества добавки  $TiB_2$

Fig. 1. Relative density (●) and open porosity (■) of experimental materials as a function of the amount of  $TiB_2$  additive

материал не уступает по относительной плотности композиционной керамике на основе  $B_4C$ , полученной в работах других авторов [6; 7; 37].

### Фазовый анализ

На рис. 2 приведена рентгеновская дифрактограмма композиционного материала, содержащего карбид бора и 30 мол. % диборида титана, обладающего наибольшей относительной плотностью. Полученный образец имеет состав, мас. %: 65 $B_4C$ , 31 $TiB_2$  и 4C.

Для создания барьера между пуансоном и порошком использовали графитовую бумагу. Во время горячего прессования ее частицы могут проникать в отдельные глубокие поры, которые были обнаружены на поверхности образцов. Этим можно объяс-

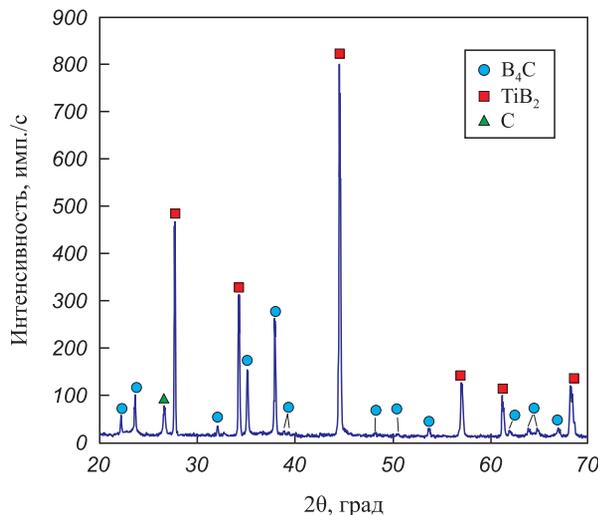


Рис. 2. Рентгеновская дифракционная картина образца керамики  $B_4C$  с 30 мол. %  $TiB_2$

Fig. 2. XRD pattern of  $B_4C$  ceramic sample with 30 mol. %  $TiB_2$

нить наличие углеродного рефлекса на дифракционной картине.

Рефлексы соединения  $TiO_2$  не обнаружены (рис. 2), что свидетельствует о полном завершении реакций синтеза исходных порошковых материалов. Отсутствие рефлексов  $ZrO_2$  показывает, что значительного намола мелющих тел в процессе помола не произошло.

### Микроструктурные исследования

Структура композиционной керамики с добавкой 30 мол. %  $TiB_2$  состоит из матрицы (на снимках серого цвета) и светлых скоплений разного размера (рис. 3, а). Для идентификации структурных компо-

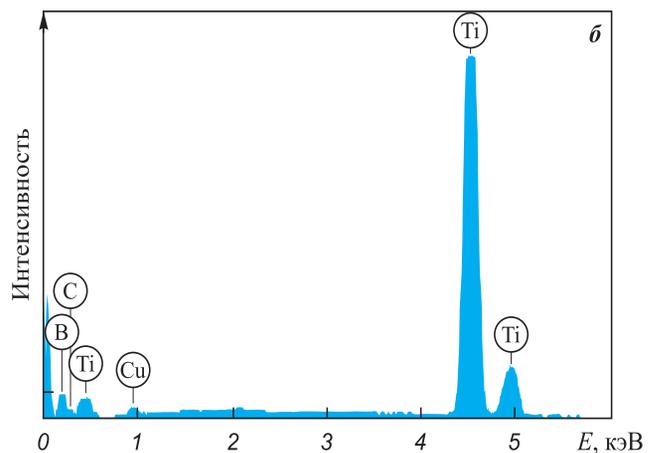
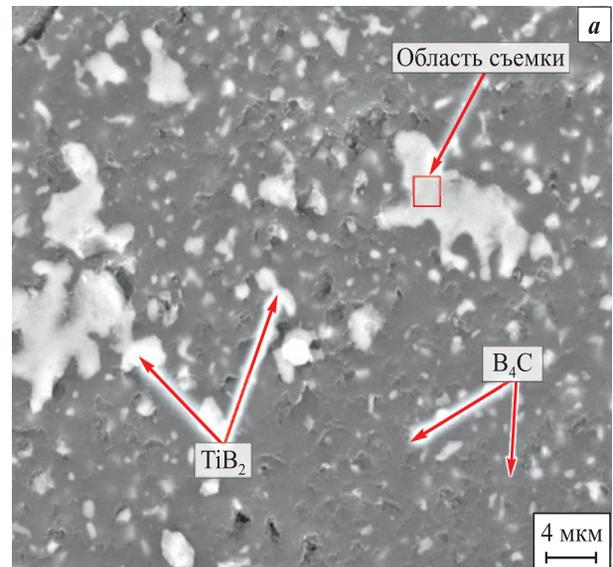


Рис. 3. Результаты EDX-анализа керамики, содержащей 30 мол. %  $TiB_2$

а – общий вид исследуемой области, б – характеристический рентгеновский спектр

Fig. 3. Results of EDX analysis of ceramics containing 30 mol. %  $TiB_2$

а – general view of the investigated area, б – EDX spectrum

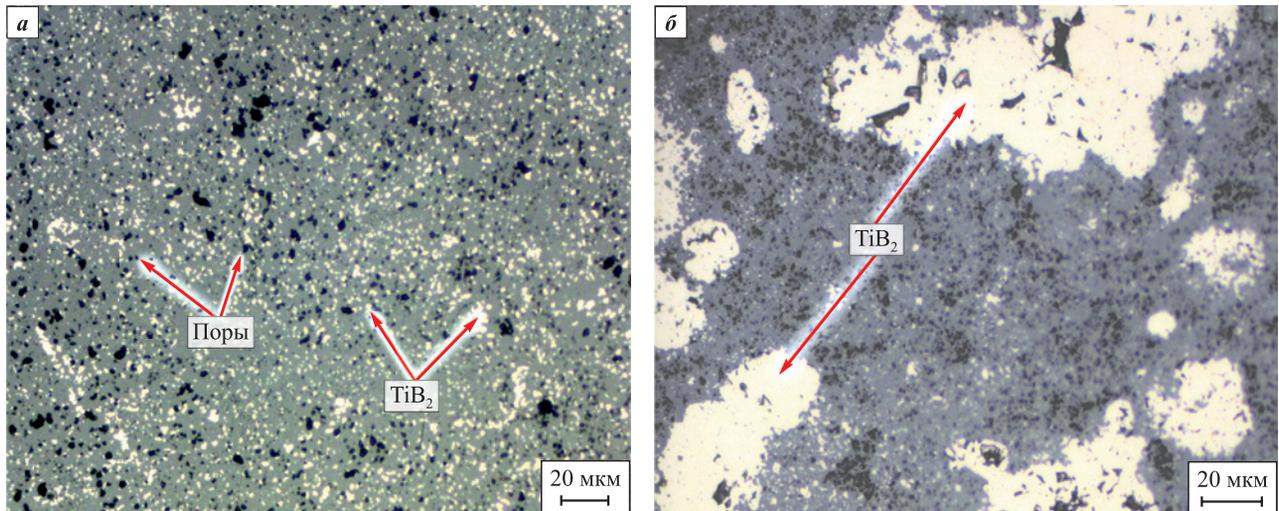


Рис. 4. Микроструктура образцов  $V_4C$  с добавкой  $TiB_2$  в количестве 10 мол. % (а) и 20 мол. % (б)

Fig. 4. Microstructure of  $V_4C$  samples with 10 mol. % (a) and 20 mol. % (b)  $TiB_2$  additions

ментов были получены карты распределения химических элементов и зафиксированы рефлекссы бора и титана в светлых скоплениях (рис. 3, б). Таким образом, последние могут быть идентифицированы как фаза  $TiB_2$ . Рефлекссы циркония на характеристическом спектре не обнаружены, что дополнительно подтверждает отсутствие значительного намола мелющих тел.

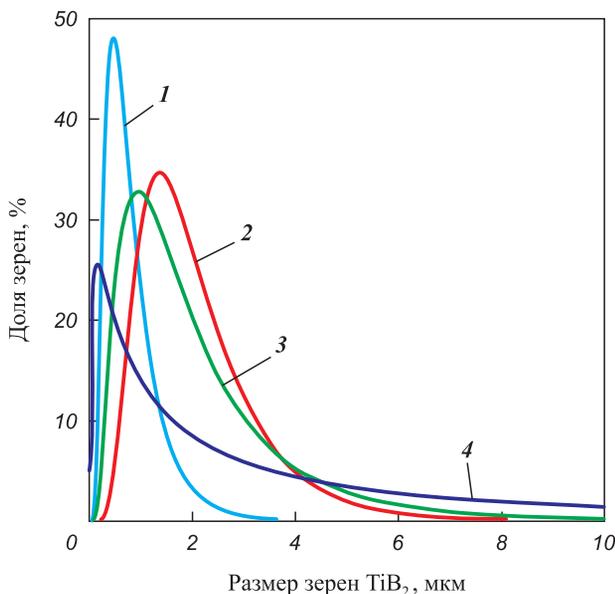


Рис. 5. Участок гистограммы распределения размера зерен  $TiB_2$  в спеченной керамике:

1 – 10 мол. %  $TiB_2$ ; 2 – 20 мол. %  $TiB_2$ ;  
3 – 25 мол. %  $TiB_2$ ; 4 – 30 мол. %  $TiB_2$

Fig. 5. Histogram plot of  $TiB_2$  grain size distribution in sintered ceramics:

1 – 10 mol. %  $TiB_2$ ; 2 – 20 mol. %  $TiB_2$ ;  
3 – 25 mol. %  $TiB_2$ ; 4 – 30 mol. %  $TiB_2$

Материал с 10 мол. %  $TiB_2$  характеризуется малой относительной плотностью и высоким уровнем открытой пористости. Это связано с большим количеством пор (рис. 4, а). Зерна  $TiB_2$  равномерно распределены в матрице  $V_4C$ . Однако увеличение содержания  $TiB_2$  приводит к образованию крупных скоплений этой фазы (рис. 4, б).

На рис. 5 показаны гистограммы распределения размеров зерен  $TiB_2$  в композиционной керамике различного состава, а в таблице – их средний размер ( $d_{cp}$ ) и параметры  $d_{50}$  и  $d_{90}$ . Графики распределения размеров зерен в композиционной керамике имеют мономодальную форму с одним ярко выраженным максимумом. Для описания кривой распределения размеров зерен  $TiB_2$  в полученных материалах было использовано логнормальное распределение.

По мере увеличения количества  $TiB_2$  в составе материала средний размер зерен диборида увеличивается и образуются крупные скопления. Так, в образце с 10 мол. %  $TiB_2$  самые крупные скопления зерен имеют размер не более 4,5 мкм. Узкий диапазон их распределения по размерам в этой керамике указы-

**Средний размер и параметры  $d_{50}, d_{90}$  зерен  $TiB_2$  в образцах композиционной керамики  $V_4C + TiB_2$**

**Average size and parameters  $d_{50}, d_{90}$  of  $TiB_2$  grains in  $V_4C + TiB_2$  ceramic samples**

$TiB_2$ , мол. %	$d_{cp}$ , мкм	$d_{50}$ , мкм	$d_{90}$ , мкм
10	$0,85 \pm 0,02$	0,72	1,37
20	$2,05 \pm 0,04$	1,62	3,47
25	$2,40 \pm 0,09$	1,40	5,26
30	$8,90 \pm 0,25$	1,82	35,89

вает на равномерный рост включений второй фазы. В образце с 30 мол. %  $TiB_2$  были зафиксированы скопления размером до 320 мкм. График функции распределения размеров зерен  $TiB_2$  в этом образце асимметричен. Было зарегистрировано значительное количество крупных зерен, что подтверждается повышением значений  $d_{90}$ . В то же время параметр  $d_{50}$  с увеличением концентрации  $TiB_2$  растет незначительно. Следовательно, структура керамики состоит из равномерно распределенных отдельных мелких зерен  $TiB_2$ , а также крупных зерен и скоплений. Это может быть связано с высоким уровнем агломерации исходных порошковых смесей и ростом агломератов в процессе синтеза  $TiB_2$ .

Изображения микроструктуры керамики в работах [18; 23] также показывают, что с увеличением концентрации  $TiB_2$  размер скоплений зерен этой фазы возрастает. Авторами [38] выявлено, что использование тонкодисперсного порошка  $B_4C$  способствует формированию мелкозернистой  $B_4C-TiB_2$ -керамики с равномерно распределенной фазой  $TiB_2$ .

Для устранения неоднородности зеренной структуры необходимо увеличить продолжительность измельчения порошковых смесей до синтеза порошка  $TiB_2$ , а также провести измельчение синтезированной порошковой смеси.

## Механические свойства

Добавка  $TiB_2$ , твердость которого ниже, чем у  $B_4C$ , приводит к снижению твердости композита  $B_4C-TiB_2$  (рис. 6), что неоднократно подтверждалось исследова-

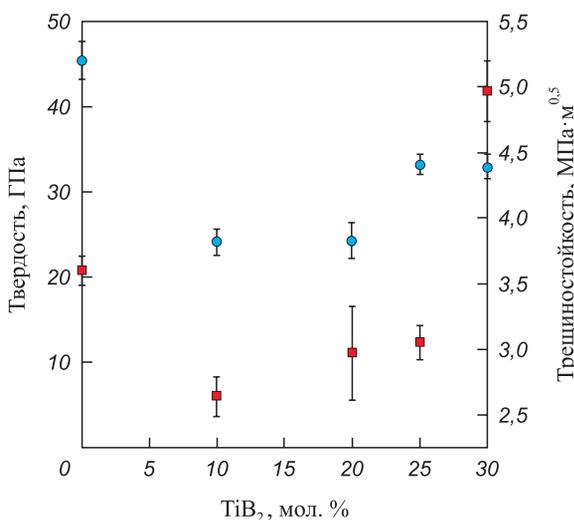


Рис. 6. Твердость (●) и трещиностойкость (■) композиционной керамики в зависимости от количества добавки  $TiB_2$

Fig. 6. Hardness (●) and fracture toughness (■) of composite ceramics as a function of amount of  $TiB_2$  additive

вателями [7; 15]. Низкий уровень трещиностойкости в образцах с добавками 10, 20, 25 мол. %  $TiB_2$  обусловлен высокой открытой пористостью и малой относительной плотностью. Наличие крупных пор в структуре керамики отрицательно влияет на сопротивление движению трещины [39]. Однако при увеличении концентрации  $TiB_2$  до 30 мол. % зафиксированы значения твердости и трещиностойкости выше, чем в материалах с меньшим содержанием добавок и в образце из чистого  $B_4C$ .

В работе [6] методом искрового плазменного спекания ( $P = 50$  МПа,  $t = 2000$  °С) из коммерческих порошков  $B_4C$  и  $TiB_2$  получена керамика с 30 мол. %  $TiB_2$ . Ее значения относительной плотности (97,91 % от  $\rho_{теор}$ ), твердости ( $28,86 \pm 0,29$  ГПа) и трещиностойкости ( $4,36 \pm 0,1$  МПа·м<sup>0,5</sup>) уступают характеристикам материала, синтезированного в данной работе. Авторы [6] объясняют это тем, что  $TiB_2$  имеет ограниченную спекаемость, что приводит к снижению указанных показателей с ростом содержания  $TiB_2$  более 5 мол. %. В нашей работе с увеличением концентрации  $TiB_2$  относительная плотность керамики повышается, что подтверждает улучшенную спекаемость диборида титана, полученного карбидоборным методом, по сравнению с коммерческими порошками.

Авторы [38] синтезировали керамику на основе коммерческих порошков  $B_4C$  и 30 об. % (37,5 мол. %)  $TiB_2$  методом горячего прессования при  $t = 2000$  °С и  $P = 35$  МПа и получили материал с равномерным распределением зерен  $TiB_2$ , относительной плотностью 100 % от  $\rho_{теор}$  и механическими свойствами  $H_v = 30,42 \pm 0,79$  ГПа,  $K_{Ic} = 5,16 \pm 0,19$  МПа·м<sup>0,5</sup>, сопоставимыми со значениями из настоящей работы. Вероятно, этому способствовал интенсивный 12-часовой помол, благодаря которому удалось добиться таких результатов.

Аналогичные данные представлены в работе [12]. Керамика с 30 об. % (37,5 мол. %)  $TiB_2$  и 100 %-ной относительной плотностью получена методом искрового плазменного спекания при  $t = 2000$  °С и  $P = 60$  МПа из коммерческих порошков  $B_4C$  и  $TiB_2$ , подвергнутых 24-часовому измельчению. Ее твердость составила  $31 \pm 0,5$  ГПа, трещиностойкость –  $3,75 \pm 0,25$  МПа·м<sup>0,5</sup>.

По результатам сравнения можно сделать вывод, что экспериментальный материал, полученный в настоящей работе, не уступает по механическим свойствам керамике из коммерческого порошка  $TiB_2$ . Поэтому синтез более дорогого  $TiB_2$  из относительно дешевых  $TiO_2$ , углерода и  $B_4C$  является перспективным методом улучшения свойств керамики на основе  $B_4C$ .

На поверхностях разрушения исходного спеченного образца  $B_4C$  (рис. 7) и с добавкой 10 мол. %  $TiB_2$

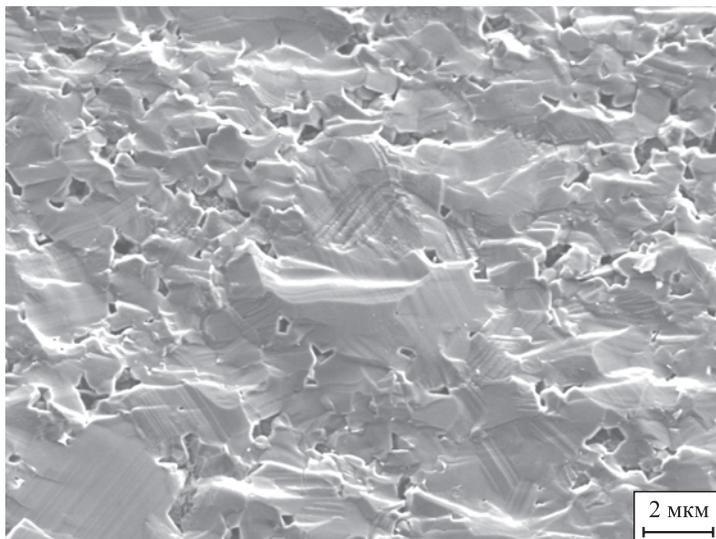


Рис. 7. Поверхность разрушения спеченного  $B_4C$  без добавок

Fig. 7. Fracture surface of sintered  $B_4C$  without additives

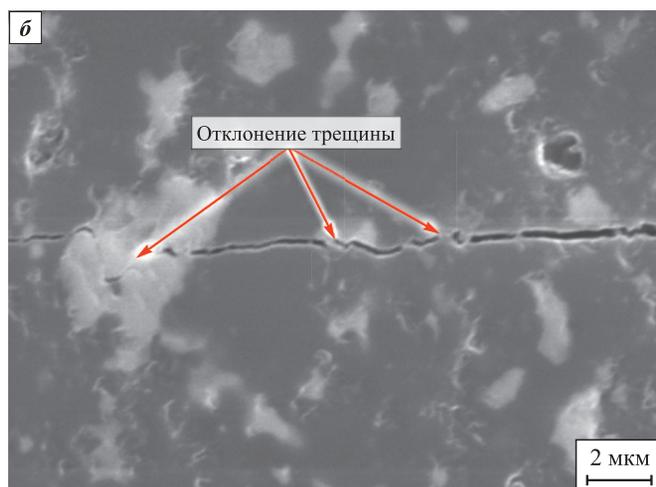
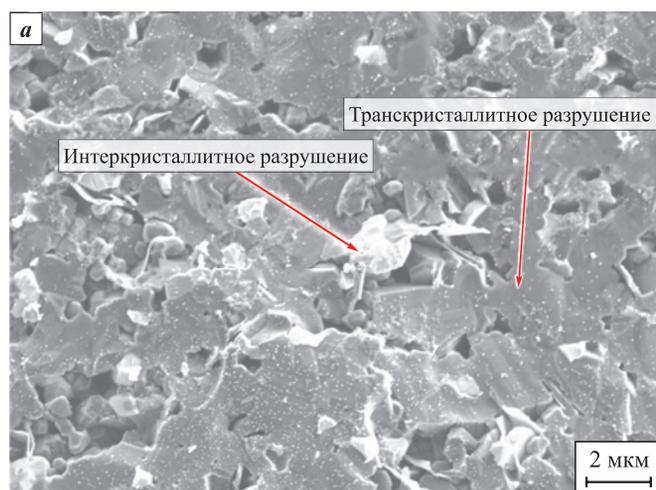


Рис. 8. Микроструктура керамики с добавкой 10 мол. %  $TiB_2$   
*a* – поверхность разрушения, *б* – отклонение трещины на зернах и агломератах  $TiB_2$

Fig. 8. Microstructure of ceramics with addition of 10 mol. %  $TiB_2$   
*a* – fracture surface, *б* – crack deflection on  $TiB_2$  grains and agglomerates

(рис. 8, а) зафиксировано транскристаллитное разрушение В<sub>4</sub>С. Это свидетельствует о достаточно высоком уровне когезионной прочности межзеренных связей. Преобладание транскристаллитного механизма, согласно теории разрушения керамических материалов, положительно сказывается на значениях трещиностойкости.

В некоторых зернах TiB<sub>2</sub> наблюдается изменение характера разрушения на межзеренном участке (рис. 8, б). В работах [15; 22] также сообщается об этом при переходе трещины от В<sub>4</sub>С к TiB<sub>2</sub>. Это может происходить в результате изменения траектории трещины вблизи зерен, трещиностойкость которых выше, чем у матрицы В<sub>4</sub>С. Такой механизм отклонения трещины должен способствовать рассеиванию ее энергии и повышению механических характеристик композиционной керамики [6]. В исследуемом материале зафиксировано отклонение трещины при ее столкновении с зернами TiB<sub>2</sub> (см. рис. 8, б). Это объясняет рост трещиностойкости в материале с 30 мол. % TiB<sub>2</sub> по сравнению с В<sub>4</sub>С без добавки.

## Выводы

Установлены закономерности изменения микроstructures и свойств композиционной керамики на основе В<sub>4</sub>С в зависимости от состава материала.

1. Согласно результатам рентгенофазового анализа спеченные композиционные материалы состоят из карбида бора и диборида титана. Рефлексы TiO<sub>2</sub> на рентгенограмме отсутствуют, что подтверждает завершение реакций синтеза TiB<sub>2</sub>.

2. С увеличением концентрации TiB<sub>2</sub> средний размер зерен диборидов возрастает, образуются крупные скопления размером 100–320 мкм. Это может привести к росту анизотропии свойств керамики.

3. Характер разрушения В<sub>4</sub>С преимущественно транскристаллитный. Зафиксировано межзеренное разрушение TiB<sub>2</sub>. Это свидетельствует об изменении траектории трещины вблизи частиц TiB<sub>2</sub>. Отклонение трещины сопровождается рассеиванием ее энергии, что повышает трещиностойкость керамического композита.

4. Сочетание высокого уровня трещиностойкости и твердости соответствует экспериментальному материалу с добавкой 30 мол. % TiB<sub>2</sub>. Он характеризуется более высокими значениями относительной плотности, низкой открытой пористостью и высоким уровнем когезионной прочности зерен.

## Список литературы / References

- Jianxin D. Erosion wear of boron carbide ceramic nozzles by abrasive air-jets. *Materials Science and Engineering A*. 2005;408(1-2):227–233. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.07.029>

- Wang C., Lu Z., Zhang K. Microstructure, mechanical properties and sintering model of B<sub>4</sub>C nozzle with microholes by powder injection molding. *Powder Technology*. 2012;228:334–338. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.05.049>
- Junlong S., Changxia L., Jin T., Baofu F. Erosion behavior of B<sub>4</sub>C based ceramic nozzles by abrasive air-jet. *Ceramics International*. 2012;38(8):6599–6605. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.05.045>
- Lee H., Speyer R. F. Hardness and Fracture Toughness of Pressureless-Sintered Boron Carbide (B<sub>4</sub>C). *Journal of the American Ceramic Society*. 2002;85(5):1291–1293. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00260.x>
- Yamada S., Hirao K., Yamauchi Y., Kanzaki S. High strength B<sub>4</sub>C–TiB<sub>2</sub> composites fabricated by reaction hot-pressing. *Journal of the European Ceramic Society*. 2003;23(7):1123–1130. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00274-1](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00274-1)
- Liu Y., Li Z., Peng Y., Huang Y., Huang Z., Zhan D. Effect of sintering temperature and TiB<sub>2</sub> content on the grain size of B<sub>4</sub>C–TiB<sub>2</sub> composites. *Materials Today Communications*. 2020;23:100875. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100875>
- Guo W., Wang A., He Q., Tian T., Liu C., Hu L., Shi Y., Liu L., Wang W., Fu Z. Microstructure and mechanical properties of B<sub>4</sub>C–TiB<sub>2</sub> ceramic composites prepared via a two-step method. *Journal of the European Ceramic Society*. 2021;41(14):6952–6961. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.07.013>
- Zhao S.M., Zhao L.R. Mechanical properties of hot-pressed B<sub>4</sub>C–TiB<sub>2</sub> composites synthesized from B<sub>4</sub>C–TiO<sub>2</sub> and B<sub>4</sub>C–TiC. *Key Engineering Materials*. 2021;902:81–86. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.902.81>
- Yuan Y., Ye T., Wu Y., Xu Y. Mechanical and ballistic properties of graphene platelets reinforced B<sub>4</sub>C ceramics: Effect of TiB<sub>2</sub> addition. *Materials Science and Engineering: A*. 2021;817:141294. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141294>
- Орданьян С.С., Несмелов Д.Д., Данилович Д.П., Удалов Ю.П. О строении систем SiC–B<sub>4</sub>C–Me<sup>d</sup>B<sub>2</sub> и перспективах создания композиционных керамических материалов на их основе. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2016;(4):41–50. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-41-50>  
Ordan'yan S.S., Nesselov D.D., Danilovich D.P., Udalov Yu.P. SiC–B<sub>4</sub>C–Me<sup>d</sup>B<sub>2</sub> systems and the prospects for creating composite ceramic materials based on them. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2016;(4):41–50. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-41-50>
- Gunjishima I., Akashi T., Goto T. Characterization of directionally solidified B<sub>4</sub>C–TiB<sub>2</sub> composites prepared by a floating zone method. *Materials Transactions*. 2002; 43(4):712–720. <https://doi.org/10.2320/matertrans.43.712>

12. Huang S.G., Vanmeensel K., Malek O.J.A., Van der Biest O., Vleugels J. Microstructure and mechanical properties of pulsed electric current sintered  $B_4C-TiB_2$  composites. *Materials Science and Engineering: A*. 2011;528(3):1302–1309. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2010.10.022>
13. Carter C.B., Norton M.G. Ceramic materials. New York: Springer, 2013. 766 p.
14. Skorokhod V.V., Krstic V.D. Processing, microstructure, and mechanical properties of  $B_4C-TiB_2$  particulate sintered composites. II. Fracture and mechanical properties. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2000;39(9):504–513. <https://doi.org/10.1023/A:1011378825628>
15. Dai J., Pineda E.J., Bednarczyk B.A., Singh J., Yamamoto N. Macro-scale testing and micromechanics modeling of fracture behaviors for boron carbide composites with hierarchical microstructures. In: *AIAA Scitech 2021 Forum* (11–15 and 19–21 January 2021). USA, American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2021. P. 14. <https://doi.org/10.2514/6.2021-0405>
16. Skorokhod V., Krstic V.D. High strength-high toughness  $B_4C-TiB_2$  composites. *Journal of Materials Science Letters*. 2000;19(3):237–239. <https://doi.org/10.1023/A:1006766910536>
17. Ivanov Y.F., Khasanov O.L., Polissadova V.V., Petyukovich M.S., Milovanova T.V., Teresov A.D., Bikbaeva Z.G., Kalashnikov M.P., Bratukhina A.S. The analysis of the mechanisms for plasticization of boron carbide ceramics irradiated by an intense electron beam. *Key Engineering Materials*. 2016;685:700–704. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.685.700>
18. Yue X.Y., Zhao S.M., Yu L., Ru H.Q. Microstructures and mechanical properties of  $B_4C-TiB_2$  composite prepared by hot pressure sintering. *Key Engineering Materials*. 2010;34:50–53. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.434-435.50>
19. Yue X.Y., Zhao S.M., Lü P., Chang Q., Ru H.Q. Synthesis and properties of hot pressed  $B_4C-TiB_2$  ceramic composite. *Materials Science and Engineering: A*. 2010;527(27-28):7215–7219. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2010.07.101>
20. Liu A.D., Qiao Y.J., Liu Y.Y. Pressureless sintering and properties of boron carbide-titanium diboride composites by *in situ* reaction. *Key Engineering Materials*. 2012;525:321–324. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.525-526.321>
21. Li A., Zhen Y., Yin Q., Ma L., Yin Y. Microstructure and properties of  $(SiC, TiB_2)/B_4C$  composites by reaction hot pressing. *Ceramics International*. 2006;32(8):849–856. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.05.022>
22. Skorokhod V.V., Krstic V.D. Processing, microstructure, and mechanical properties of  $B_4C-TiB_2$  particulate sintered composites. Part I. Pressureless sintering and microstructure evolution. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2000;39(7):414–423. <https://doi.org/10.1023/A:1026625909365>
23. Wang Y., Peng H., Ye F., Zhou Y. Effect of  $TiB_2$  content on microstructure and mechanical properties of in-situ fabricated  $TiB_2/B_4C$  composites. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2011;21:369–373. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61608-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61608-7)
24. Gudyma T.S., Krutskii Y.L., Maskimovskii E.A., Ukhina A.V., Aparaev A.I., Smirnov A.I., Uvarov N.F. Synthesis of  $B_4C/ZrB_2$  composite powders via boron carbide reduction for ceramic fabrication. *Inorganic Materials*. 2022;58(9):912–921. <https://doi.org/10.1134/S0020168522090059>
25. Крутский Ю.Л., Баннов А.Г., Соколов В.В., Дюкова К.Д., Шинкарев В.В., Ухина А.В., Максимовский Е.А., Пичугин А.Ю., Соловьев Е.А., Крутская Т.М., Кувшинов Г.Г. Синтез высокодисперсного карбида бора из нановолокнистого углерода. *Российские нанотехнологии*. 2013;8(3-4):43–48  
Krutskii Y.L., Bannov A. G., Sokolov V.V., Dyukova K.D., Shinkarev V.V., Ukhina A.V., Maksimovskii E.A., Pichugin A.Yu., Solov'ev E.A., Krutskaya T.M., Kuvshinov G.G. Synthesis of highly dispersed boron carbide from nanofibrous carbon. *Nanotechnologies in Russia*. 2013;8(3):191–198. <https://doi.org/10.1134/S1995078013020109>
26. Курмашов П.Б., Максименко В.В., Баннов А.Г., Кувшинов Г.Г. Горизонтальный пилотный реактор с виброоживленным слоем для процесса синтеза нановолокнистого углерода. *Химическая технология*. 2013;14(10):635–640.  
Kurماشov P.B., Maksimenko V.V., Bannov A.G., Kuvshinov G.G. Horizontal vibrofluidized bed pilot reactor for nanofibrous carbon synthesis process. *Химическая технология*. 2013;14(10):635–640. (In Russ.).
27. Krutskii Y.L., Krutskaya T.M., Gudyma T.S., Gerasimov K.B., Khabirov R.R., Mass A.V. Carbothermal and boron carbide reduction of oxides of some transition metals. In: *Proceedings of VII International Russian-Kazakhstan Conference «Chemical Technologies of Functional Materials»* (Novosibirsk, Russia, 28–30 April 2021). MATEC Web of Conferences, 2021. P. 01040. <https://doi.org/10.1051/mateconf/202134001040>
28. Angers R., Beauvy M. Hot-pressing of boron carbide. *Ceramics International*. 1984;10(2):49–55. [https://doi.org/10.1016/0272-8842\(84\)90025-7](https://doi.org/10.1016/0272-8842(84)90025-7)
29. Hwang C., DiPietro S., Xie K.Y., Yang Q., Celik A.M., Khan A.U., Domnich V., Walck S., Hemker K.J., Haber R.A. Small amount  $TiB_2$  addition into  $B_4C$  through sputter deposition and hot pressing. *Journal of the American Ceramic Society*. 2019;102(8):4421–4426. <https://doi.org/10.1111/jace.16457>
30. He P., Dong S., Kan Y., Zhang X., Ding Y. Microstructure and mechanical properties of  $B_4C-TiB_2$  composites prepared by reaction hot pressing using  $Ti_3SiC_2$  as additive. *Ceramics International*. 2016;42(1A):650–656. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.08.160>
31. Thevenot F. Boron carbide – A comprehensive review. *Journal of the European Ceramic Society*. 1990;6(4): 205–225. [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(90\)90048-K](https://doi.org/10.1016/0955-2219(90)90048-K)
32. Tee K.L., Lu L., Lai M.O. In situ processing of Al- $TiB_2$  composite by the stir-casting technique. *Journal of Mate-*

- rials Processing Technology*. 1999;89-90:513–519.  
[https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(99\)00038-2](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(99)00038-2)
33. Yi H., Ma N., Zhang Y., Li X., Wang H. Effective elastic moduli of Al–Si composites reinforced in situ with TiB<sub>2</sub> particles. *Scripta Materialia*. 2006;54(6):1093–1097.  
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.11.070>
34. Хасанов А.О. Разработка составов и технологии спарк-плазменного спекания керамических материалов, композитов на основе микро- и нанопорошков B<sub>4</sub>C: Дис. ... канд. техн. наук. Томск: ТПУ, 2015.
35. Niihara K., Morena R., Hasselman D.P.H. Evaluation of K<sub>1c</sub> of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios. *Journal of Materials Science Letters*. 1982;1(1):13–16.  
<https://doi.org/10.1007/BF00724706>
36. Хасанов О.Л., Струц В.К., Соколов В.М., Полисадова В.В., Двилис Э.С., Бикбаева З.Г. Методы измерения микротвердости и трещиностойкости наноструктурных керамик. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. 101 с.
37. Chen D., Zhang K., Zeng J., Guo H., Li B. High-strength TiB<sub>2</sub>–B<sub>4</sub>C composite ceramics sintered by spark plasma sintering. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2022;19(4):1949–1955.  
<https://doi.org/10.1111/ijac.14051>
38. Liu Z., Deng X., Li J., Sun Y., Ran S. Effects of B<sub>4</sub>C particle size on the microstructures and mechanical properties of hot-pressed B<sub>4</sub>C–TiB<sub>2</sub> composites. *Ceramics International*. 2018;44(17):21415–21420.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.200>
39. Yaşar Z. A., Celik A.M., Haber R.A. Improving fracture toughness of B<sub>4</sub>C–SiC composites by TiB<sub>2</sub> addition. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2022;108:105930.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2022.105930>

### Сведения об авторах



### Information about the Authors

**Роман Рафаэлович Хабиров** – аспирант кафедры материаловедения в машиностроении, Новосибирский государственный технический университет (НГТУ)

 ORCID: 0000-0003-4720-2876

 E-mail: xabirov.2016@stud.nstu.ru

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

 ORCID: 0000-0002-5603-7852

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

**Татьяна Сергеевна Гудыма** – мл. науч. сотрудник лаборатории химической технологии функциональных материалов, НГТУ

 ORCID: 0000-0002-4724-3371

 E-mail: gudymatan@mail.ru

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

 ORCID: 0000-0003-2524-4143

 E-mail: krutskij@corp.nstu.ru

**Анна Владимировна Масс** – аспирант кафедры материаловедения в машиностроении, НГТУ

 ORCID: 0000-0003-2053-7422

 E-mail: a.mass@corp.nstu.ru

**Татьяна Сергеевна Огнева** – к.т.н., ст. науч. сотрудник научной исследовательской лаборатории физико-химических технологий и функциональных материалов, НГТУ

 ORCID: 0000-0002-0081-283X

 E-mail: ogneva@corp.nstu.ru

**Руслан Изатович Кузьмин** – к.т.н., мл. науч. сотрудник Центра технологического превосходства, НГТУ

 ORCID: 0000-0001-7712-4296

 E-mail: kuzmin.2010@corp.nstu.ru

**Александр Георгиевич Анисимов** – к.ф.-м.н., ст. науч. сотрудник лаборатории синтеза композиционных материалов, Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН

 ORCID: 0000-0002-0244-2246

 E-mail: anis@hydro.nsc.ru

**Roman R. Khabirov** – Postgraduate Student at the Department “Materials Science in Mechanical Engineering”, Novosibirsk State Technical University (NSTU)

 ORCID: 0000-0003-4720-2876

 E-mail: xabirov.2016@stud.nstu.ru

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

 ORCID: 0000-0002-5603-7852

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

**Tatiana S. Gudyma** – Junior Researcher of the Laboratory of Chemical Technology of Functional Materials, NSTU

 ORCID: 0000-0002-4724-3371

 E-mail: gudymatan@mail.ru

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

 ORCID: 0000-0003-2524-4143

 E-mail: krutskij@corp.nstu.ru

**Anna V. Mass** – Postgraduate Student at the Department “Materials Science in Mechanical Engineering”, NSTU

 ORCID: 0000-0003-2053-7422

 E-mail: a.mass@corp.nstu.ru

**Tatiana S. Ogneva** – Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Research Laboratory of Physical and Chemical Technologies and Functional Materials, NSTU

 ORCID: 0000-0002-0081-283X

 E-mail: ogneva@corp.nstu.ru

**Ruslan I. Kuzmin** – Cand. Sci. (Eng.), Junior Researcher at the Center for Technological Excellence, NSTU

 ORCID: 0000-0001-7712-4296

 E-mail: kuzmin.2010@corp.nstu.ru

**Alexander G. Anisimov** – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher of the Laboratory “Synthesis of Composite Materials”, Lavrentyev Institute of Hydrodynamics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

 ORCID: 0000-0002-0244-2246

 E-mail: anis@hydro.nsc.ru

## Вклад авторов



## Contribution of the Authors

**Р. Р. Хабиров** – формирование основной концепции, постановка цели и задач работы, проведение экспериментов, обработка и анализ результатов исследования, составление текста статьи.

**Н. Ю. Черкасова** – формирование основной концепции, постановка цели и задач работы, проведение структурных исследований, написание текста статьи.

**Т. С. Гудыма** – формирование основной концепции, постановка цели и задач работы, синтез порошковых смесей, написание текста статьи.

**Ю. Л. Крутский** – научное руководство, проведение экспериментов.

**А. В. Масс** – проведение структурных исследований, участие в обсуждении результатов.

**Т. С. Огнева** – проведение рентгенофазового анализа, участие в обсуждении результатов.

**Р. И. Кузьмин** – проведение экспериментов, участие в обсуждении результатов.

**А. Г. Анисимов** – проведение экспериментов, участие в обсуждении результатов.

**R. R. Khabirov** – formulated the main concept, defined the goal and objectives of the work, conducted experiments, processed and analyzed the study results, and wrote the manuscript

**N. Yu. Cherkasova** – formulated the main concept, defined the goal and objectives of the work, conducted structural studies, and wrote the manuscript.

**T. S. Gudyma** – formulated the main concept, defined the goal and objectives of the work, synthesized powder mixtures, and wrote the manuscript.

**Yu. L. Krutskii** – provided scientific management and conducted experiments.

**A. V. Mass** – conducted structural studies and participated in the discussion of the results.

**T. S. Ogneva** – carried out X-ray phase analysis and participated in the discussion of the results.

**R. I. Kuzmin** – conducted experiments and participated in the discussion of the results.

**A. G. Anisimov** – conducted experiments and participated in the discussion of the results.

Статья поступила 08.12.2022 г.  
Доработана 19.07.2023 г.  
Принята к публикации 22.07.2023 г.

Received 08.12.2022  
Revised 19.07.2023  
Accepted 22.07.2023



УДК 504.06, 622.7, 628.31

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-2-35-44>Научная статья  
Research article

## Очистка производственных сточных вод от ионов тяжелых металлов углеродным сорбентом с электромагнитной обработкой (на примере шахтных вод)

А. С. Смоляниченко , Е. В. ЯковлеваДонской государственный технический университет  
Россия, 344003, Ростовская обл., г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1 arpis-2006@mail.ru

**Аннотация.** Загрязненная шахтная вода с большим количеством солей делает непригодными для хозяйственно-питьевых нужд подземные и поверхностные источники воды. В связи с необходимостью огромных затрат на очистку высокоминерализованных вод и недостаточной разработанностью дешевых технологий обезвреживания крупных объемов попытки очистить сбрасываемые или стекающие шахтные воды до безопасного уровня оказываются практически безрезультатными. В данной работе предложено одно из решений этой проблемы – сорбция растворенных в воде веществ на углеродсодержащем сорбенте, полученном из отходов производств. В качестве сорбционного углеродного материала применен биоуголь из плодовых оболочек зерен риса (рисовой соломы). Для наиболее эффективного действия сорбента выбран способ его подготовки электромагнитным методом в установке активации процессов, что позволило повысить содержание углерода в сорбенте с 43,3 до 78,5 % по сравнению с исходным биоуглем, снизить концентрации в нем примесей, а также измельчить его до 1–50 нм с образованием мезопор (средний диаметр по десорбции – 167 Å) и микропор (4,92 Å), тем самым улучшив однородность состава. Подтверждена эффективность полученного сорбента при обработке им сточных вод шахты им. Кирова (г. Новошахтинск, Ростовская обл.) в лабораторных условиях, в частности достигнуто снижение количества растворенных ионов тяжелых металлов – железа, цинка, марганца, на 89, 84 и 26 % соответственно. Рекомендована двухступенчатая сорбционная обработка шахтной воды: (1) сорбция в статических условиях с применением биоугля из плодовых оболочек зерен риса с электромагнитной обработкой дозой 0,5 г/дм<sup>3</sup>; (2) последующая реагентная обработка полученной суспензии СКФ-180 дозой 1,0 мг/дм<sup>3</sup>, ввод перманганата калия с целью удаления содержащегося марганца, затем отстаивание в течение 30 мин в отстойных сооружениях и доочистка фильтрованием через безнапорный фильтр, загруженный биоуглем из рисовой соломы.

**Ключевые слова:** шахтные сточные воды, загрязнение водоемов, сорбция в статических условиях, сорбция в динамических условиях, отходы производств, плодовые оболочки зерен риса (рисовая солома), электромагнитная обработка, установка активации процессов

**Благодарности:** Исследования проведены за счет средств Фонда содействия инновациям (РФ). Выражаем благодарность руководству Фонда за финансовую поддержку научных изысканий и возможность публикации полученных результатов.

**Для цитирования:** Смоляниченко А.С., Яковлева Е.В. Очистка производственных сточных вод от ионов тяжелых металлов углеродным сорбентом с электромагнитной обработкой (на примере шахтных вод). *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2024;18(2):35–44. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-2-35-44>

# Removal of heavy metal ions from industrial (mining) wastewater using electromagnetically activated carbonaceous sorbent

A. S. Smolyanichenko , E. V. Yakovleva

Don State Technical University

1 Gagarin Sqr., Rostov Region, Rostov-on-Don 344003, Russia

 arpis-2006@mail.ru

**Abstract.** Mining wastewater, characterized by elevated salt levels, necessitates effective treatment to prevent contamination of underground and surface water. Traditional methods for treating large volumes of mining wastewater with high total dissolved solids are expensive, and cost-effective alternatives are limited. In this study, we propose a solution to this challenge: the sorption of dissolved substances using a carbonaceous sorbent derived from waste, specifically rice husk biochar. To enhance the sorbent's efficiency, we subjected it to electromagnetic activation, resulting in increased carbon content (from 43.3 to 78.5 % compared to the initial biochar), reduced impurities, and particle size reduction to the nanoscale (1–50 nm) with the formation of mesopores (mean diameter from the adsorption isotherm is 167 Å) and micropores (4.92 Å). This process contributes to improved compositional homogeneity. The effectiveness of the proposed sorbent was validated through the treatment of wastewater from Kirov Mine (Novoshakhtinsk, Rostov Region) under laboratory conditions. The removal rates for dissolved heavy metal ions (iron, zinc, manganese) were found to be 89, 84 and 26 %, respectively. A recommended two-stage sorption treatment involves: (1) static sorption using electromagnetically treated rice husk biochar at a concentration of 0.5 g/dm<sup>3</sup>; (2) subsequent reagent treatment of the suspension (SKiF-180 reagent, 1.0 mg/dm<sup>3</sup>), addition of potassium permanganate for manganese removal, settling for 30 min, and non-pressure filtration with a rice husk biochar filter.

**Keywords:** mining wastewater, water pollution, static sorption, dynamic sorption, industrial waste, rice husk, electromagnetic treatment, activator

**Acknowledgements:** This study was supported by the Innovation Promotion Fund (Russia). We express our gratitude to the Fund management for their financial support of the research and publication endeavors.

**For citation:** Smolyanichenko A.S., Yakovleva E.V. Removal of heavy metal ions from industrial (mining) wastewater using electromagnetically activated carbonaceous sorbent. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(2):35–44. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-2-35-44>

## Введение

Как известно, сброс концентрированных шахтных вод представляет собой существенную угрозу объектам окружающей природной среды ввиду значительного содержания ионов тяжелых металлов (железа, марганца, цинка, никеля и др.), а также высокой степени минерализации (5,0–15,0 г/дм<sup>3</sup>) [1; 2].

В подземных водах ионы тяжелых металлов, таких как железо и марганец, находятся в растворимых соединениях Fe<sup>2+</sup> и Mn(II). Стандартами и санитарными нормами Российской Федерации установлены предельно допустимые концентрации (ПДК) в питьевой воде железа – 0,3 мг/дм<sup>3</sup>, марганца – 0,1 мг/дм<sup>3</sup> [3; 4].

Следует представлять, что очистка шахтных вод – это комплекс технологических мероприятий, на первой стадии которых применяются механические методы, такие как процеживание, осветление, фильтрование, выделение твердой фазы под действием центробежных сил. На следующей стадии используются химические (коагулирование, флокулирование, сорбция, нейтрализация, обезвреживание, обеззараживание), физические (ультразвуковое и магнитное воз-

действия, а также облучение ультрафиолетом) и биологические методы очистки воды [5; 6]. Обязательной стадией очистки шахтных и карьерных вод является их обеззараживание перед сбросом в водные объекты различными химическими (озонирование) и физическими (УФ-обработка) способами [7–9].

В связи с вышеизложенным в статье предложен сорбционный метод удаления растворенных в воде ионов тяжелых металлов на углеродсодержащем сорбенте, полученном из отходов производств агропромышленного комплекса, с электромагнитной обработкой для последующего включения в состав технологической схемы очистки шахтных вод.

## Материалы и методы исследования

В качестве сорбционного углеродного материала был выбран биоуголь, полученный из плодовых оболочек зерен риса (рисовой соломы). Его получали путем карбонизации исходных оболочек зерен риса в муфельной печи при температуре 600 °С в течение 30 мин с предварительной промывкой и подвергали обработке в установке активации процессов (УАП)

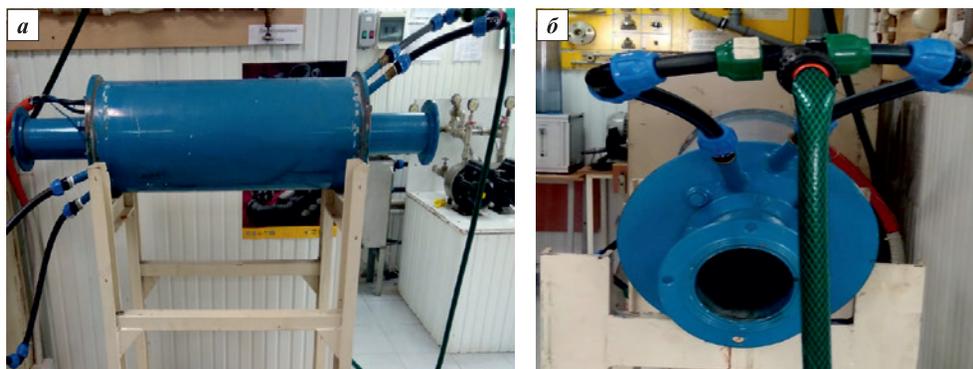


Рис. 1. Установка активации процессов

*a* – общий вид, *б* – рабочий корпус

Fig. 1. The activator

*a* – general view, *б* – body

(рис. 1). Навеску биоугля размещали в дистиллированной воде, помещали в немагнитный цилиндр с ферромагнитными частицами массой  $m = 200$  г и подвергали воздействию вращающегося электромагнитного поля в течение 30 с в УАП, после чего просушивали в сушильном шкафу 4 ч при  $t = 105$  °С (рис. 2).

Вращающиеся в электромагнитном поле ферромагнитные частицы создают магнитострикционный

эффект, приводящий к восстановлению оксидов на поверхности частиц обрабатываемого материала. Такой способ позволил повысить содержание углерода в сорбенте с 43,3 до 78,5 % по сравнению с исходным биоуглем, а также снизить в нем содержание примесей, в том числе кремния (с 8,2 до 2,1 %), (табл. 1).

Очевидно, что изменение химического состава биоугля такого рода происходит под воздействием

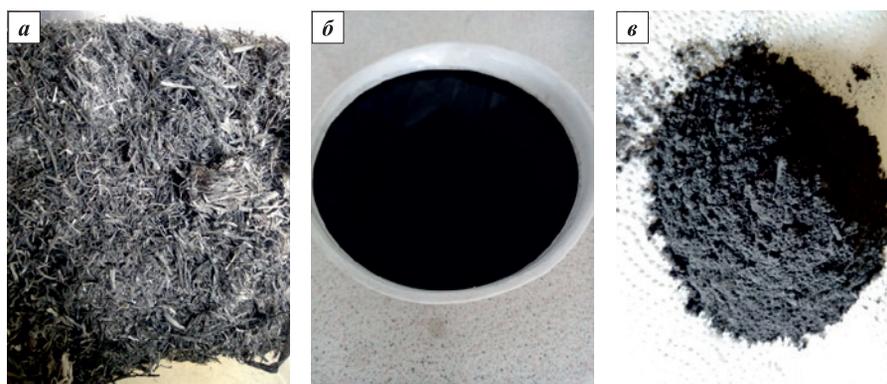


Рис. 2. Внешний вид сорбента на разных стадиях подготовки

*a* – после карбонизации исходных плодовых оболочек зерен риса в муфельной печи при  $t = 600$  °С;

*б* – после обработки в УАП; *в* – после просушивания в сушильном шкафу при  $t = 105$  °С

Fig. 2. The sorbent at each stage of preparation

*a* – after carbonization of the initial fruit shells of rice grains in a muffle furnace at  $t = 600$  °С;

*б* – after processing in the PAU; *в* – after drying in an oven at  $t = 105$  °С

Таблица 1. Химический состав полученных образцов биоугля из плодовых оболочек зерен риса с электромагнитной обработкой и без нее

Table 1. Chemical composition of rice husk biochar samples with and without electromagnetic activation

Образец сорбента	Содержание, мас. %									
	C	O	Si	K	Ca	Mg	Na	Cl	Fe	Al
Исходный	43,3	42,5	8,2	1,0	1,1	0,9	0,4	0,1	–	2,7
После электромагнитной обработки	78,5	18,5	2,1	0,5	0,1	0,1	0,1	–	0,1	–

комплекса процессов, протекающих при активации в УАП. Можно предположить, что изменение количественного состава углерода связано с разрывом межмолекулярных связей при обработке в УАП [10]. Кроме того, SiO<sub>2</sub> при взаимодействии с ферромагнитными частицами образует химические соединения с их поверхностным слоем, в результате чего происходит снижение содержания кремния [11]. Также активация позволяет измельчить сорбент до наноразмеров (1–50 нм) с образованием мезопор (средний диаметр по десорбции – 167 Å) и микропор (4,92 Å), тем самым повысив однородность состава. Таким образом была осуществлена подготовка углеродного сорбента, эффективность которого была проверена при обработке шахтных сточных вод в лабораторных условиях.

Показатели качества исходного образца биоугля из плодовых оболочек зерен риса и после электромагнитной обработки приведены в табл. 1.

Проведен термогравиметрический анализ (ТГА) приготовленного сорбента. Результаты приведены ниже:

Зольность, %	35,8
Содержание влаги, %	Не обнаружено
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	7,45
Относительный объем пор диаметром до 900 Å, см <sup>3</sup> /г	0,034
Средний диаметр мезопор по десорбции, Å	196
Объем микропор, см <sup>3</sup> /г	0,0026
Средний диаметр микропор, Å	4,08
Адсорбционная активность по йоду, %	24
Адсорбционная активность по метиленовому голубому, %	Отсутствует

Образец сорбента после обработки на УАП был предварительно прокален при  $t = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 3 ч. При этом он сменил цвет с черного на коричневый и несколько уменьшился в объеме. Потеря 0,7 % к моменту нагрева до 450 °C может свидетельствовать о небольшом количестве влаги, набранной за время подготовки пробы к анализу. Поскольку для термического анализа необходимо очень маленькое количество пробы (менее 20 мг), даже незначительный набор влаги из воздуха при ее подготовке мог оказать некоторое воздействие на результат. Далее при нагревании до 500 °C прокаленный образец практически не потерял массу. В интервале  $t = 500\div 688\text{ }^{\circ}\text{C}$  убыль массы составила около 3,3 %, что сопровождалось сигналом эндотермического эффекта на кривой ДСК (рис. 3).

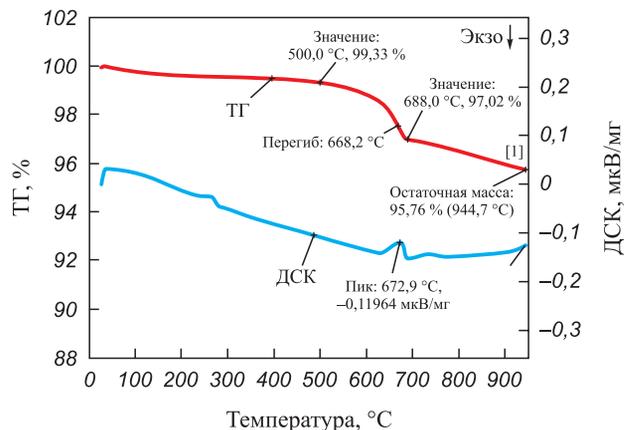


Рис. 3. Дериватограмма термогравиметрического анализа образца 1 приготовленного сорбента

Fig. 3. TGA derivatogram of the sorbent sample 1

Вероятно, природа процесса схожа с превращениями, протекающими при  $t = 620\div 685\text{ }^{\circ}\text{C}$ : высвобождение химически связанной влаги, а также некоторого количества органических летучих веществ. При дальнейшем нагреве до 950 °C образец продолжал терять массу с более низкой скоростью, и окончательное ее значение при 950 °C составило 95,76 %. При этом сигнал ТГ также не вышел на стационарный уровень, что свидетельствует о продолжении процесса разложения образца.

Нижеприведенные исследования осуществлялись на сточных водах шахты им. Кирова (г. Новошахтинск, Ростовская обл.). Всего из шахты откачивается около 40 тыс. м<sup>3</sup>/сут и подается на очистку от взвешенных веществ на первичный отстойник. Вода после отстаивания не удовлетворяет требованиям к сбросу в водоемы, в связи с чем за превышение ПДК вводятся экологические санкции.

В табл. 2 приведен пример состава шахтных вод после водоочистки на имеющихся очистных сооружениях, не удовлетворяющего нормативным документам [12; 13].

Исследования по снижению концентрации растворенных ионов тяжелых металлов (железа, марганца, меди и цинка) проводились в лабораторных условиях в статическом и динамическом режимах. Статические условия подразумевают, что частица жидкости не перемещается относительно частицы сорбента, т.е. движется вместе с ней. В динамических же условиях она перемещается относительно сорбента, т.е. поглощаемое вещество находится в подвижной жидкой фазе, которая фильтруется через слой сорбента.

#### Режим 1. Сорбция в статических условиях:

– внесение в исходные шахтные сточные воды биоугля из плодовых оболочек зерен риса после электромагнитной обработки, варьируя его количество (0,1; 0,3; 0,5; 0,7 и 1,0 г/дм<sup>3</sup>), перемешива-

Таблица 2. Состав шахтных вод до и после существующей водоочистки

Table 2. Composition of mine wastewater before and after treatment at the existing water treatment plant

Шахтная вода	Концентрации загрязняющих веществ, мг/дм <sup>3</sup>									pH	Жесткость общая, мг-экв/л
	Взвешенные вещества	Растворенный кислород	Хлорид-ионы	Сульфат-ионы	Железо общее	Ионы Ca <sup>2+</sup>	Ионы Mg(II)	БПК <sub>5</sub>	Нефтепродукты		
Исходная	52	11,58	443	2805	3,5	386	320	17,5	0,06	7,7	40,1
После очистки	28	10,63	252	2641	0,95	362	309	2,5	0,04	7,9	40,1
Требования нормативных документов*	0,75	4,0	350	500	0,3	3,5	20	20	0,3	6,5–8,5	–

\* Нормируемые значения для рекреационного водопользования, а также в черте населенных мест [12; 13].

ние на флокуляторе с частотой вращения 45 об/мин в течение 30 мин;

- обработка полученной суспензии реагентом СКФ-180 (смесь коагулянта полиоксихлорида алюминия и катионного флокулянта полидиаллилдиметиламмония хлорида (полиДАДМАХ)) в количестве 1,0 мг/дм<sup>3</sup> в режиме перемешивания 2 мин с частотой вращения 200 об/мин и 10 мин при 45 об/мин;

- отстаивание обрабатываемой воды в течение 30 мин для осуществления процесса коагуляции;

- фильтрование через напорный фильтр с кварцевой загрузкой.

**Режим 2.** Сорбция в динамических условиях (фильтрование):

- обработка исходной воды реагентом СКФ-180 (1,0 мг/дм<sup>3</sup>) в режиме перемешивания 2 мин с частотой вращения 200 об/мин и 10 мин при 45 об/мин;

- отстаивание обрабатываемой воды в течение 30 мин для осуществления процесса коагуляции;

- фильтрование через безнапорный фильтр, загруженный биоуглем из плодовых оболочек зерен риса фракцией 1–3 мм.

## Полученные результаты и их обсуждение

Для всех отобранных в ходе испытаний проб шахтных вод был проведен химический анализ аккредитованной лабораторией на следующие показатели согласно природоохранным нормативным документам на методику испытаний: железо общее (ПНД Ф 14.1:2:4.50-96), марганец (ПНД Ф 14.1:2:61-96), медь (ПНД Ф 14.1:2:4.48-96), цинк (ПНД Ф 14.1:2:4.60-96). В качестве средства измерения был применен спектрофотометр UNICO 1201 (UNITED PRODUCTS & INSTRUMENTS, США).

Концентрации указанных химических элементов в обрабатываемых шахтных водах при сорбции в статических условиях с применением биоугля из плодовых оболочек зерен риса (режим 1) приведены в табл. 3. Снижение концентрации ионов железа на 44–89 % наблюдается в обработанных водах по сравнению с исходными сточными водами с достижением максимальной эффективности при дозе сорбента 0,5 г/дм<sup>3</sup>. При этом также зафиксировано наибольшее снижение содержания ионов цинка (на 84 %) до 0,059 мг/дм<sup>3</sup>. Незначительное (на 4–26 %) падение концентрации ионов марганца произошло при введении 0,3, 0,7 и 1,0 г/дм<sup>3</sup> сорбента, однако в остальных случаях зафиксировано их увеличение. В связи с этим рекомендуется производить окисление марганца перманганатом калия. Для удаления 1,0 мг Mn(II) потребуется 1,88 мг KMnO<sub>4</sub>. Концентрация ионов меди в исходной воде находилась ниже нормативной, поэтому оценка эффективности их удаления из воды неинформативна.

Для визуальной оценки зависимости концентрации контролируемых химических элементов (железа, марганца, цинка и меди) от количества применяемого сорбента (биоугля из плодовых оболочек зерен риса с электромагнитной обработкой) построены графики, приведенные на рис. 4.

В ходе проведения эксперимента контролировались показания:

- окислительно-восстановительного потенциала (ОВП), являющегося мерой способности химического вещества присоединять электроны (восстанавливаться);

- общей минерализации (количества растворенных в воде солей) – анализатора качества воды TDS 3 WATER TEST и pH среды.

Полученные результаты измерений сведены в табл. 4 и отражены на рис. 5.

Таблица 3. Результаты испытаний обработки шахтных сточных вод в режиме 1

Table 3. Results of mining wastewater treatment under Condition 1

Показатель	Исходная шахтная вода	Шахтная вода после обработки сорбентом, г/дм <sup>3</sup> (Эффективность обработки, %)					
		0	0,1	0,3	0,5	0,7	1,0
Железо общее, мг/дм <sup>3</sup>	36,47 ± 3,65	22,82 ± 2,28 (37 %)	20,34 ± 2,03 (44 %)	18,88 ± 1,89 (48 %)	<b>3,99 ± 0,60 (98 %)</b>	17,92 ± 1,79 (51 %)	11,46 ± 1,715 (69 %)
Марганец, мг/дм <sup>3</sup>	5,619 ± 1,124	5,288 ± 1,058 (6 %)	7,356 ± 1,471 (-)	4,150 ± 0,83 (26 %)	6,047 ± 1,209 (-)	4,321 ± 0,864 (23 %)	5,386 ± 1,077 (4 %)
Медь, мг/дм <sup>3</sup>	0,012 ± 0,002	0,007 ± 0,002 (42 %)	0,008 ± 0,002 (33 %)	0,023 ± 0,005 (-)	0,016 ± 0,003 (-)	0,011 ± 0,002 (8 %)	0,012 ± 0,002 (-)
Цинк, мг/дм <sup>3</sup>	0,376 ± 0,128	0,177 ± 0,060 (53 %)	0,064 ± 0,022 (83 %)	0,185 ± 0,063 (51 %)	<b>0,059 ± 0,02 (84 %)</b>	0,147 ± 0,05 (61 %)	0,153 ± 0,052 (59 %)

Известно, что при достижении некоторой критической величины водородного показателя (рН) очищаемой воды протекают реакции для 2- и 3-зарядных простых и гидролизированных катионов с образова-

нием соответствующих практически нерастворимых или малорастворимых гидроксидов металлов [14]. Однако, анализируя полученные результаты, можно сказать, что величина рН находится в пределах 6,15–6,39, что соответствует нейтральной среде. Минерализация также колеблется в небольших пределах 258–271 мг/дм<sup>3</sup> (до 1000 мг/дм<sup>3</sup>, что отвечает классу низкоминерализованных вод питьевого качества [15]). Таким образом, выявлено, что данные параметры не зависят от количества введенного сорбента. На основании вышесказанного можно предположить, что для установления зависимости рН и минерализации от дозы сорбента с электромагнит-

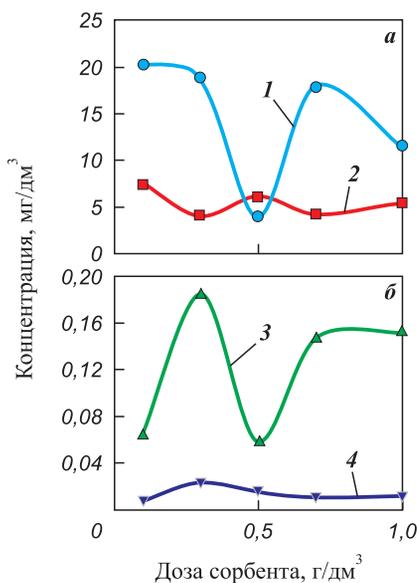


Рис. 4. Зависимости концентрации ионов железа и марганца (а), цинка и меди (б) от количества введенного сорбента

1 – Fe, 2 – Mn, 3 – Cu, 4 – Zn

Fig. 4. Concentrations of iron and manganese (a), zinc and copper (b) ions vs. sorbent amount

1 – Fe, 2 – Mn, 3 – Cu, 4 – Zn

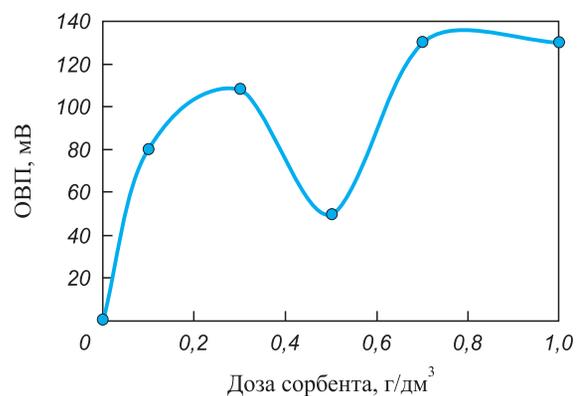


Рис. 5. Зависимость ОВП обрабатываемой воды от количества введенного сорбента

Fig. 5. Redox potential of water vs. sorbent amount

Таблица 4. Результаты контроля параметров среды после обработки в режиме 1

Table 4. Results of mining wastewater treatment under Condition 1

Показатель	Исходная шахтная вода	Шахтная вода после обработки сорбентом, г/дм <sup>3</sup>					
		0	0,1	0,3	0,5	0,7	1,0
рН	6,76	6,35	6,39	6,30	6,35	6,15	6,20
Минерализация, мг/дм <sup>3</sup>	267	278	258	262	271	266	262

ной обработкой требуется более широкий диапазон указанных параметров.

Показатель ОВП после введения коагулянта (используемый реагент СКФ-180 имеет  $pH = 0,5 \pm 3,0$ ) изменился с отрицательного на положительный, т.е. свойства воды поменялись с восстановительных на окислительные, а с увеличением добавки сорбента возросла и степень окислительных свойств воды. Однако при дозе биоугля  $0,5 \text{ мг/дм}^3$  наблюдалось снижение ОВП с  $+108$  до  $+50 \text{ мВ}$ , что объясняется уменьшением концентрации железа при таком количестве сорбента (рис. 5).

На примере железа были рассчитаны эффективность его удаления ( $\Theta$ , %) и сорбционная емкость исследуемого сорбента ( $A$ ,  $\text{мг/г}$ ):

$$A = \frac{(C_0 - C)V}{m}, \quad (1)$$

где  $C_0$  и  $C$  – соответственно начальная и равновесная концентрации адсорбата (железа),  $\text{мг/дм}^3$ ;  $V$  – объем раствора адсорбата,  $\text{дм}^3$ ;  $m$  – масса сорбента,  $\text{г}$ ;

$$\Theta = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100 \%, \quad (2)$$

где  $C_0$  и  $C$  – соответственно концентрации железа в исходной и обработанной воде,  $\text{мг/дм}^3$ .

Результаты представлены в табл. 5.

На основе вышеприведенных вычислений построены зависимости сорбционной емкости и эффективности удаления железа от дозы применяемого сорбента (рис. 6).

В ходе проведения исследований по этапам режима 2 получены следующие результаты (табл. 6). Наиболее эффективно (98 %) происходит удаление 2-валентного железа до остаточной концентрации  $0,6 \text{ мг/дм}^3$ . Это несколько превышает норму сброса, в связи с чем рекомендуется проводить двухступенчатую сорбцию. Эффективность очистки исходной

Таблица 5. Определение сорбционной емкости и эффективности удаления железа в зависимости от количества введенного сорбента

Table 5. Sorption capacity and iron removal efficiency vs. sorbent amount

Показатель	Доза сорбента, $\text{г/дм}^3$				
	0,1	0,3	0,5	0,7	1,0
Сорбционная емкость, $\text{мг/г}$	161,3	58,63	64,96	17,92	11,46
Эффективность удаления, %	44,23	48,23	89,06	50,87	68,58

шахтной воды от марганца (52,07 %) достаточна для обеспечения требуемой нормы  $5,619 \text{ мг/дм}^3$  (в нашем случае  $2,693 \text{ мг/дм}^3$ ). Концентрация меди в исходной воде находится ниже допустимой, поэтому оценка эффективности ее удаления нецелесообразна.

Анализируя полученные данные, можно сказать следующее. После проведения коагуляции исходной воды реагентом СКФ-180, имеющим кислую среду

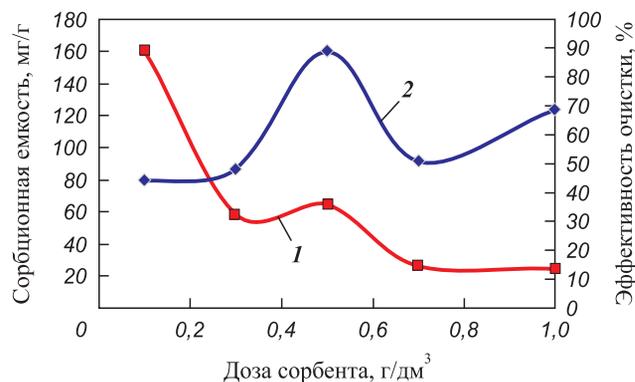


Рис. 6. Зависимости сорбционной емкости (1) и эффективности удаления (2) железа от количества введенного сорбента

Fig. 6. Sorption capacity (1) and iron removal efficiency (2) vs. sorbent amount

Таблица 6. Результаты испытаний обработки шахтных сточных вод в режиме 2

Table 6. Results of mining wastewater treatment under Condition 2

Показатель	Исходная шахтная вода	Нормируемые показатели сброса, $\text{мг/дм}^3$	Коагуляция, СКФ-180 $D = 1,0 \text{ мг/дм}^3$	Фильтрация через сорбционную загрузку	Эффективность очистки, %
Железо общее, $\text{мг/дм}^3$	$36,47 \pm 3,65$	0,3	$22,82 \pm 2,28$	$0,60 \pm 0,09$	98,35
Марганец, $\text{мг/дм}^3$	$5,619 \pm 1,124$	0,1	$5,288 \pm 1,058$	$2,693 \pm 0,539$	52,07
Медь, $\text{мг/дм}^3$	$0,012 \pm 0,002$	1,0	$0,007 \pm 0,002$	$0,020 \pm 0,004$	–
Цинк, $\text{мг/дм}^3$	$0,376 \pm 0,128$	5,0	$0,177 \pm 0,060$	$0,181 \pm 0,062$	50,68
ОВП	-0,07	–	+073	+215	–
pH	6,76	–	6,35	8,47	–
Общая минерализация, $\text{мг/дм}^3$	267	–	278	262	–

(рН = 0,5÷3,0), ОВП раствора сменил знак «–» на «+», т.е. раствор приобрел окислительные свойства. Величина рН воды изменилась незначительно – с 6,76 до 6,35, что в пределах нормы. После фильтрования ОВП еще увеличился с +73 до +215, как и значение рН до 8,47, что соответствует уже слабощелочной среде.

Как было указано выше, оптимальной дозой сорбента при удалении железа и цинка из обрабатываемых вод является 0,5 мг/дм<sup>3</sup>. При ее увеличении до 0,7 мг/дм<sup>3</sup> эффективность биоугля резко снижается при удалении железа с 89,06 до 50,86 % (рис. 4, а и рис. 6), а цинка с 84,31 до 60,9 % (рис. 4, б). Также наблюдается падение эффективности удаления цинка при увеличении дозы сорбента в диапазоне с 0,1 до 0,3 мг/дм<sup>3</sup>. Это может быть связано с уменьшением эффективной удельной поверхности, доступной для ионов металлов, в результате перекрытия или агрегации центров адсорбции, которые увеличивают длину пути диффузии для этих ионов [16]. Такая агрегация становится все более значительной по мере увеличения массы адсорбента. Другое объяснение может быть

связано с тем, что повышенное количество сорбента обеспечивает более активные центры адсорбции, что приводит к тому, что они после адсорбции остаются ненасыщенными [17–19].

По формуле (2) была определена эффективность удаления химических элементов (железа, марганца, меди и цинка) при сорбции в статических условиях с применением биоугля из плодовых оболочек зерен риса в варьируемом количестве и последующей электромагнитной обработкой в режиме 1 и при фильтровании в режиме 2 (рис. 7).

## Выводы

По результатам данной работы можно сделать следующие выводы.

1. Предложенный способ активации биоугля из плодовых оболочек зерен риса (рисовой соломы) электромагнитным способом [20] подтвердил свою эффективность при обработке шахтных сточных вод в лабораторных условиях.

2. В целом полученный сорбент имеет химический состав, близкий к активированному углю, – сорбенту, наиболее широко применяемому для очистки воды, что подтверждает технологическую эффективность его использования в этих целях.

3. Исходя из полученных данных в ходе проведенных исследований с целью достижения максимальной эффективности очистки шахтных вод, можно рекомендовать совместить режимы 1 и 2 для получения двухступенчатой сорбционной обработки: сорбция в статических условиях с применением биоугля из плодовых оболочек зерен риса с электромагнитной обработкой дозой 0,5 г/дм<sup>3</sup> (табл. 3) (1-я ступень); последующая реагентная обработка полученной суспензии (СКиФ-180, 1,0 мг/дм<sup>3</sup>), введение перманганата калия с целью удаления содержащегося марганца, отстаивание в течение 30 мин в отстойных сооружениях, доочистка фильтрованием через безнапорный фильтр, загруженный биоуглем из плодовых оболочек зерен риса (динамическая сорбция на 2-й ступени).

4. При внедрении разработанной схемы на очистные сооружения шахтных вод ожидается снижение концентраций растворенных ионов тяжелых металлов, в частности железа, цинка и марганца, до предельно допустимых концентраций для сброса в водоем.

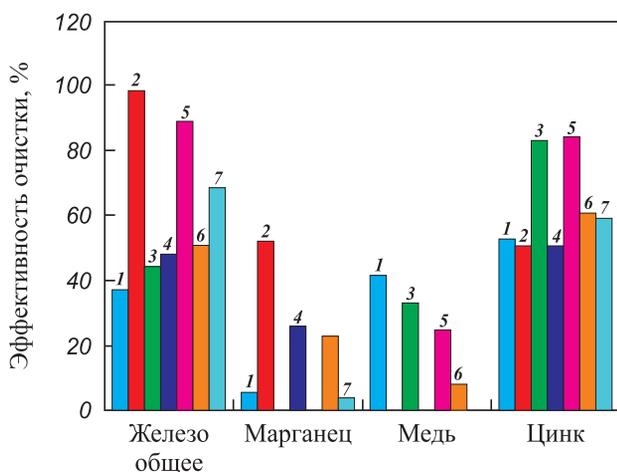


Рис. 7. Эффективность удаления химических элементов на разных этапах обработки шахтных вод в 2 режимах очистки

1 – коагуляция SKiF 1,0 мг/дм<sup>3</sup> (режим 2);

2 – динамическая сорбция (режим 2);

3 – статическая сорбция, D = 0,1 мг/дм<sup>3</sup> (режим 1);

4 – статическая сорбция, D = 0,3 мг/дм<sup>3</sup> (режим 1);

5 – статическая сорбция, D = 0,5 мг/дм<sup>3</sup> (режим 1);

6 – статическая сорбция, D = 0,7 мг/дм<sup>3</sup> (режим 1);

7 – статическая сорбция, D = 1,0 мг/дм<sup>3</sup> (режим 1)

Fig. 7. Removal efficiency at different stages of mining wastewater treatment in two treatment conditions

1 – coagulation of SKiF 1.0 mg/dm<sup>3</sup> (condition 2);

2 – dynamic sorption (condition 2);

3 – static sorption, D = 0.1 mg/dm<sup>3</sup> (condition 1);

4 – static sorption, D = 0.3 mg/dm<sup>3</sup> (condition 1);

5 – static sorption, D = 0.5 mg/dm<sup>3</sup> (condition 1);

6 – static sorption, D = 0.7 mg/dm<sup>3</sup> (condition 1);

7 – static sorption, D = 1.0 mg/dm<sup>3</sup> (condition 1)

## Список литературы / References

1. Wright I.A., Paciuszkiewicz K., Belmer N. Increased water pollution after closure of Australia's longest operating underground coal mine: a 13-month study of mine drainage. *Water Chemistry and River Ecology Water. Air Soil*

- Pollut.* 2018;229(55):1–20.  
<https://doi.org/10.1007/s11270-018-3718-0>
2. Phuong T.D., Vu C.D. Mine water treatment in Hongai coal mines. *E3S Web of Conf.* 2018;35(01007):1–5.  
<https://doi.org/10.1051/e3sconf/20183501007>
  3. Arefieva O.D., Shapkin N.P., Gruschakova N.V., Prokuda N.A. Mine water: Chemical composition and treatment. *Water Practice and Technology.* 2016;11(3):540–546.  
<https://doi.org/10.2166/wpt.2016.060>
  4. Куликова А.А., Сергеева Ю.А., Овчинникова Т.И., Хабарова Е.И. Формирование шахтных вод и анализ способов их очистки МИАВ. *Горный информационно-аналитический бюллетень.* 2020;(7):135–145.  
<https://doi.org/10.25018/0236-1493-2020-7-0-135-145>  
 Kulikova A.A., Sergeeva Yu.A., Ovchinnikova T.I., Habarova E.I. Formation of mine water composition and analysis of treatment methods. *MIAB. Mining informational and analytical bulletin.* 2020;7:135–145. (In Russ.).  
<https://doi.org/10.25018/0236-1493-2020-7-0-135-145>
  5. Maksimovich N.G., Ryankov S.V., Khayrulina E.A. Environmental assessment of closed coal mine territory using GIS analysis. *Mine Water and Circular Economy Mine Water and Circular Economy.* 2017;212–217.
  6. Тарасенко И.А., Зиньков А.В. Оценка экологической безопасности подземного водного бассейна при закрытии шахт Приморского края (на примере шахты «Липовецкая»). *Горный информационно-аналитический бюллетень.* 2013;2:363–373.  
 Tarasenko I.A., Zin'kov A.V. Assessment of the environmental safety of the underground water basin during the closure of the mines of Primorsky Krai (on the example of the Lipovetskaya mine). *Mining informational and analytical bulletin.* 2013;2:362–373. (In Russ.).
  7. Будыкина Т.А. Очистка сточных вод обогащения железных руд. *Инженерно-строительный журнал.* 2018;6(82):163–169. <https://doi.org/10.18720/MCE.82.15>  
 Budykina T.A. Treatment of wastewater resulting from iron ore beneficiation. *Magazine of Civil Engineering.* 2018;6(82):163–169. (In Russ.).  
<https://doi.org/10.18720/MCE.82.15>
  8. Gubina N.A., Ylesin M.A., Karmanovskaya N.V. Ways to increase the productivity and quality of mine water treatment. *Journal of Environmental Management and Tourism.* 2018;9(3):423–427.  
[https://doi.org/10.14505//jemt.v9.3\(27\).03](https://doi.org/10.14505//jemt.v9.3(27).03)
  9. Ставицкая С.С., Гоба В.Е., Петренко Т.П., Ковтун М.Ф., Картель Н.Т. Очистка производственных сточных вод с использованием модифицированных антрацитов и других углеродных сорбентов. *Химия твердого топлива.* 2003;2:56–62.  
 Stavitskaya S.S., Goba V.E., Petrenko T.P., Kovtun M.F., Kartel' N.T. Industrial wastewater treatment using modified anthracite and other carbon sorbents. *Khimiya tverdogo topliva.* 2003;2:56–62. (In Russ.).
  10. Ремпель А.А., Валеева А.А. Материалы и методы нанотехнологий. Екатеринбург: Изд-во УрФУ, 2015. 136 с.
  11. Сержанов Г.М., Шевко В.М., Лавров Б.А., Аманов Д.Д. Термодинамическое моделирование восстановления кремния из оксида алюминием. *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований.* 2015;11(2):161–166. <https://applied-research.ru/ru/article/view?id=7698> (дата обращения: 03.03.2024).  
 Serzhanov G.M., Shevko V.M., Lavrov B.A., Amanov D.D. Thermodynamic modeling of silicon reduction from aluminum oxide. *Mezhdunarodnyi zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy.* 2015;11(2):161–166. (In Russ.). <https://applied-research.ru/ru/article/view?id=7698> (accessed: 03.03.2024).
  12. СанПиН 2.1.3684-21 «Санитарно-эпидемиологические требования к содержанию территорий городских и сельских поселений, к водным объектам, питьевой воде и питьевому водоснабжению, атмосферному воздуху, почвам, жилым помещениям, эксплуатации производственных, общественных помещений, организации и проведению санитарно-противоэпидемических (профилактических) мероприятий», 2021. URL: [https://www.rosпотребнадзор.ru/files/news/SP2.1.3684-21\\_territorii.pdf](https://www.rosпотребнадзор.ru/files/news/SP2.1.3684-21_territorii.pdf) (дата обращения: 01.02.2023).
  13. ГН 2.1.5.1315-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. М.: Минздрав России, 2003. URL: <https://files.stroyinf.ru/Data1/41/41363/index.htm> (дата обращения: 01.02.2023).
  14. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Протасов А.С. Особенности сорбционной очистки водных растворов от катионов тяжелых металлов. Сообщение 1. Среда с негидролизующимся анионом. *Вестник ТГУ.* 2013;18(1):401–404.  
 Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Protasov A.S. Features of sorption purification of aqueous solutions from heavy metal cations. Message 1. Media with non-hydrolyzable anion. *Vestnik TGU.* 2013;(1):401–404. (In Russ.).
  15. СанПиН 2.1.4.1175-02 Гигиенические требования к качеству воды нецентрализованного водоснабжения. Санитарная охрана источников, 2003. URL: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294845/4294845751.pdf> (дата обращения: 01.02.2023).
  16. Li Y., Xia B., Zhao Q., Liu F., Zhang P., Du Q., Wang D., Li D., Wang Z., Xia Y. Removal of copper ions from aqueous solution by calcium alginate immobilized kaolin. *Journal Environmental Science.* 2011;23(3):404–411.  
[https://doi.org/10.1016/s1001-0742\(10\)60442-1](https://doi.org/10.1016/s1001-0742(10)60442-1)
  17. Raji C., Anirudhan T.S. Kinetics of Pb (II) adsorption by polyacrylamide grafted sawdust. *Indian Journal of Chemical Technology.* 1997;4:157–162.
  18. Hayrapetyan S.S., Hayrapetyan M.S. A Method for evaluating the sorption capacity of the sorbents. *International Journal of modern engineering research (IJMER).* 2017;7(6):48–55.
  19. Naumenko K., Frolova N., Petruscha O., Chepel N. The method of determination of the sorption capacity of activated carbon by gas chromatography. *Eureka: Life Sciences.* 2017;(1):12–18.  
<https://doi.org/10.21303/2504-5695.2017.00290>
  20. Smolyanichenko A.S. Physical and chemical properties of silver-containing nanosorbent obtained from rice straw biochar. *Agriculture.* 2023;13(7):1288.  
<https://doi.org/10.3390/agriculture13071288>

### Сведения об авторах



**Алла Сергеевна Смоляниченко** – к.т.н., доцент кафедры «Водоснабжение и водоотведение», Донской государственной технической университет  
 **ORCID:** 0000-0002-1664-2986  
 **E-mail:** arpis-2006@mail.ru

**Елена Вячеславовна Яковлева** – аспирант, ст. преподаватель кафедры «Водоснабжение и водоотведение», Донской государственной технической университет  
 **ORCID:** 0000-0002-5255-1598  
 **E-mail:** ananas199021@yandex.ru

### Information about the Authors

**Alla S. Smolyanichenko** – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Water Supply and Disposal Department, Don State Technical University  
 **ORCID:** 0000-0002-1664-2986  
 **E-mail:** arpis-2006@mail.ru

**Elena V. Yakovleva** – Postgraduate Student, Senior Lecturer, Water Supply and Disposal Department, Don State Technical University  
 **ORCID:** 0000-0002-5255-1598  
 **E-mail:** ananas199021@yandex.ru

### Вклад авторов



**А. С. Смоляниченко** – руководство исследованием, постановка основной концепции, целей и задач исследования, формулировка выводов.

**Е. В. Яковлева** – сбор данных для исследования, анализ полученных первичных данных, обработка результатов исследований.

Оба автора в равной степени участвовали в написании рукописи, и несут ответственность при обнаружении плагиата, самоплагиата или других неэтических проблем.

### Contribution of the Authors

**A. S. Smolyanichenko** – research guidance; main concept, goals, and objectives; conclusions.

**E. V. Yakovleva** – data acquisition, primary data analysis and processing.

Both authors contributed equally to the manuscript and are responsible for any plagiarism, self-plagiarism, or other unethical issues.

Статья поступила 23.03.2023 г.  
Доработана 29.05.2023 г.  
Принята к публикации 05.06.2023 г.

Received 23.03.2023  
Revised 29.05.2023  
Accepted 05.06.2023



Модифицирование поверхности, в том числе пучками  
заряженных частиц, потоками фотонов и плазмы  
Modification of Surface Including Charged Particle Beams  
and Photon and Plasma Fluxes



УДК 621.793.184

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-2-45-52>

Научная статья

Research article



## Влияние температуры ионно-плазменной обработки алюминиевого покрытия на микроструктуру и фазовый состав титанового сплава ВТ6

А. А. Николаев<sup>✉</sup>, А. Ю. Назаров, Э. Л. Варданян, В. Р. МухамадеевУфимский университет науки и технологий  
Россия, 450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32[✉ alex.nkv8@gmail.com](mailto:alex.nkv8@gmail.com)

**Аннотация.** Представлены результаты исследования влияния температуры обработки поверхности алюминиевого покрытия на титановом сплаве ВТ6 в плазме дугового разряда низкого давления на микроструктурные и фазовые изменения. Ионно-плазменную обработку проводили в плазме дугового разряда низкого давления при температурах 450 и 500 °С в среде аргона. Алюминий наносили вакуумно-дуговым методом, толщина покрытия составляла ~3 мкм. Микроструктурные изменения исследовали с помощью растровой электронной микроскопии. Структурно-фазовый состав определяли по результатам расшифровки дифрактограмм, полученных при симметричной съемке в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении. Показано, что после нанесения алюминиевого покрытия в результате нагрева при ионной очистке формируется приповерхностный  $\alpha$ -стабилизированный слой толщиной до 2,5 мкм. Последующая ионно-плазменная обработка приводит к формированию интерметаллидной области  $\text{TiAl}_3$  толщиной до 1,5 мкм,  $\alpha$ -стабилизированная область увеличивается до 5,5 мкм. Выявлено, что повышение температуры обработки приводит как к увеличению толщины указанных выше областей, так и к появлению промежуточной интерметаллидной зоны  $\text{TiAl}$ .

**Ключевые слова:** ионно-плазменная обработка, интерметаллидные покрытия, градиентные покрытия, титановые сплавы

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда в рамках гранта № 22-29-01463, <https://rscf.ru/project/22-29-01463/>.

**Для цитирования:** Николаев А.А., Назаров А.Ю., Варданян Э.Л., Мухамадеев В.Р. Влияние температуры ионно-плазменной обработки алюминиевого покрытия на микроструктуру и фазовый состав титанового сплава ВТ6. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2024;18(2):45–52. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-2-45-52>

## Effects of ion-plasma treatment temperature of the aluminium coating on the structure and phase composition of the VT6 titanium alloy

А. А. Nikolaev<sup>✉</sup>, А. Yu. Nazarov, E. L. Vardanyan, V. R. MukhamadeevUfa University of Science and Technology  
32 Zaki Validi Str., Ufa 450076, Russia[✉ alex.nkv8@gmail.com](mailto:alex.nkv8@gmail.com)

**Abstract.** In this study, we studied the effects of aluminum coating treatment temperature on the microstructure and phase composition when applied to a VT6 titanium alloy substrate within a low-pressure arc discharge plasma environment. The ion-plasma treatment was conducted at 450 and 500 °C, employing argon shielding, while the aluminum coating was deposited using the vacuum-arc process,

resulting in a coating thickness of  $\sim 3 \mu\text{m}$ . Microstructural analysis was performed using a scanning electron microscope, and the structural and phase composition were examined using X-ray diffraction (XRD) imaging in symmetric imaging mode with  $\text{CuK}\alpha$  radiation. Our findings demonstrate that the application of the aluminum coating initiates the formation of a near-surface  $\alpha$ -stabilized layer, extending up to  $2.5 \mu\text{m}$  in thickness due to the heat generated during the ion cleaning process. Subsequent ion-plasma treatment further results in the development of a  $\text{TiAl}_3$  intermetallic site, reaching thicknesses of up to  $1.5 \mu\text{m}$ , while the  $\alpha$ -stabilized region expands to  $5.5 \mu\text{m}$ . Higher temperatures during the treatment process contribute to an increase in the thickness of these aforementioned layers and also lead to the emergence of an intermediate  $\text{TiAl}$  intermetallic layer.

**Keywords:** ion-plasma treatment, intermetallic coatings, gradient coatings, titanium alloys

**Acknowledgements:** This research received support from the Russian Science Foundation under Grant No. 22-29-01463, <https://rscf.ru/project/22-29-01463/>.

**For citation:** Nikolaev A.A., Nazarov A.Yu., Vardanyan E.L., Mukhamadeev V.R. Effects of ion-plasma treatment temperature of the aluminium coating on the structure and phase composition of the VT6 titanium alloy. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(2):45–52. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-2-45-52>

## Введение

Титан и его сплавы широко применяются в авиационной промышленности и медицине [1–3]. Однако их износостойкость находится на низком уровне. В большинстве пар трения с титаном происходят диффузионное взаимодействие поверхностей и их изнашивание [4; 5]. В связи с этим разработка и совершенствование новых методов повышения износостойкости титановых сплавов являются актуальной задачей.

Одними из эффективных способов повышения износостойкости являются модификация поверхностных слоев путем ионного азотирования [6–8] и легирования [9; 10], а также нанесение покрытий [11–13]. В случае титановых сплавов ионное азотирование необходимо проводить при высоких температурах и длительных выдержках [14; 15], а низкотемпературная вариация этого процесса [16; 17] не очень эффективна. Нанесение покрытий позволяет получать сверхтвердые пленки на поверхностях на основе нитридов, карбидов и оксидов переходных металлов [18–20], однако при ударных нагрузках происходит их отслоение [21; 22], что неизбежно приводит к ускоренному износу поверхности изделия, в том числе частицами разрушенного покрытия.

Перспективным направлением в области упрочнения поверхности изделий конструкционного назначения является создание градиентных покрытий из сплавов, которые обладают большей ударопрочностью и стойкостью к агрессивным средам в связи с отсутствием резкой границы основа–покрытие. Для стальных изделий такая проблема решается за счет комбинации азотирования и нанесения покрытий (Duplex Treatment) [23; 24]. Однако для титановых сплавов эта технология не приводит к повышению эксплуатационных свойств ввиду значительно меньших твердости и глубины азотированного слоя при одинаковых времени и температурах обработки.

Титан при взаимодействии со многими металлами образует интерметаллические соединения,

которые в большинстве случаев обладают повышенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами по сравнению с чистым титаном и его сплавами без упрочнения. Интерметаллиды системы  $\text{Ti-Al}$  имеют малый удельный вес ( $3,3\text{--}4,2 \text{ г/см}^3$ ) и отличаются высокими твердостью, жаропрочностью, стойкостью к окислению и коррозии, что делает их перспективными для применения в авиационной промышленности [25]. Однако ввиду своей высокой хрупкости, особенно фазы  $\text{TiAl}_3$ , их применение в качестве объемных материалов не рационально. Работы [26–28] были посвящены получению и изучению покрытий и поверхностных слоев на основе данных интерметаллидов. Результаты исследований показали повышение как прочностных характеристик до 20 %, так и износостойкости на несколько порядков при толщине покрытия менее 16 мкм.

На данный момент основными технологиями получения интерметаллических покрытий системы  $\text{Ti-Al}$  являются: алитирование титана [29], магнетронное [30] и вакуумно-дуговое [31] напыление, лазерная [32] и электронно-лучевая [33] наплавки, ионная имплантация [34], а также комбинации этих методов с последующей термообработкой [35–37]. Однако в случае осаждения покрытий и ионной имплантации трудно контролировать фазовый состав получаемых слоев. При предварительном осаждении алюминия и/или  $\text{Ti-Al}$ -покрытия с последующей термообработкой при температурах старения титановых сплавов покрытие состоит только из фазы  $\text{TiAl}_3$ . Применение последующей ионно-плазменной обработки может интенсифицировать процесс образования интерметаллидов  $\text{TiAl}$  и  $\text{Ti}_3\text{Al}$ , которые по сравнению с фазой  $\text{TiAl}_3$  обладают большей пластичностью.

В настоящем исследовании рассматривается технология, основанная на комбинации вакуумно-дугового осаждения покрытия из чистого алюминия и его последующей обработки в плазме несамостоятельного дугового разряда низкого давления. Цель данной работы – изучить влияние температуры ионно-

плазменной обработки алюминиевого покрытия на структурно-фазовые изменения поверхностных слоев титанового сплава ВТ6.

## Методика исследований

Образцы в форме дисков диаметром 20 мм и толщиной 4 мм были изготовлены из титанового прутка (сплав ВТ6). Комбинированная обработка проводилась в 2 этапа. На первом – методом вакуумно-дугового осаждения на поверхность титанового диска наносилось покрытие из чистого алюминия толщиной ~3 мкм. Предварительно проводилась ионная очистка поверхности образцов в аргоновой плазме при токе разряда 40 А и напряжении смещения 800 В в течение 30 мин до достижения температуры поверхности 450 °С, затем в течение 1 мин – в алюминиевой плазме при токе дугового испарителя 60 А. Температура поверхности измерялась с помощью хромель-капельной термопары и инфракрасного пирометра AST250+ («Accurate Sensors Technologies», Индия). На втором этапе проводилась обработка в газовой плазме, гене-

рируемой плазменным источником с накаливаемым катодом ПИНК (ИСЭ СО РАН, Россия) [38], в течение 1 ч в среде аргона. Напряжение смещения задавалось в зависимости от температуры обработки, ток разряда оставался постоянным и составлял 50 А. Обработка происходила при температурах 450 и 500 °С. Затем образцы охлаждались в вакууме в среде аргона при давлении 1 Па.

Исследование структуры поперечных шлифов образцов после обработки осуществляли с помощью растрового электронного микроскопа Mira («Tescan», Чехия) в режиме вторичных электронов. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Ultima IV («Rigaku», Япония) в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении при симметричной съемке.

## Результаты и их обсуждение

Для определения характера взаимодействия алюминиевого покрытия и титановой подложки из сплава ВТ6 было проведено исследование влияния температуры ионно-плазменной обработки на изме-

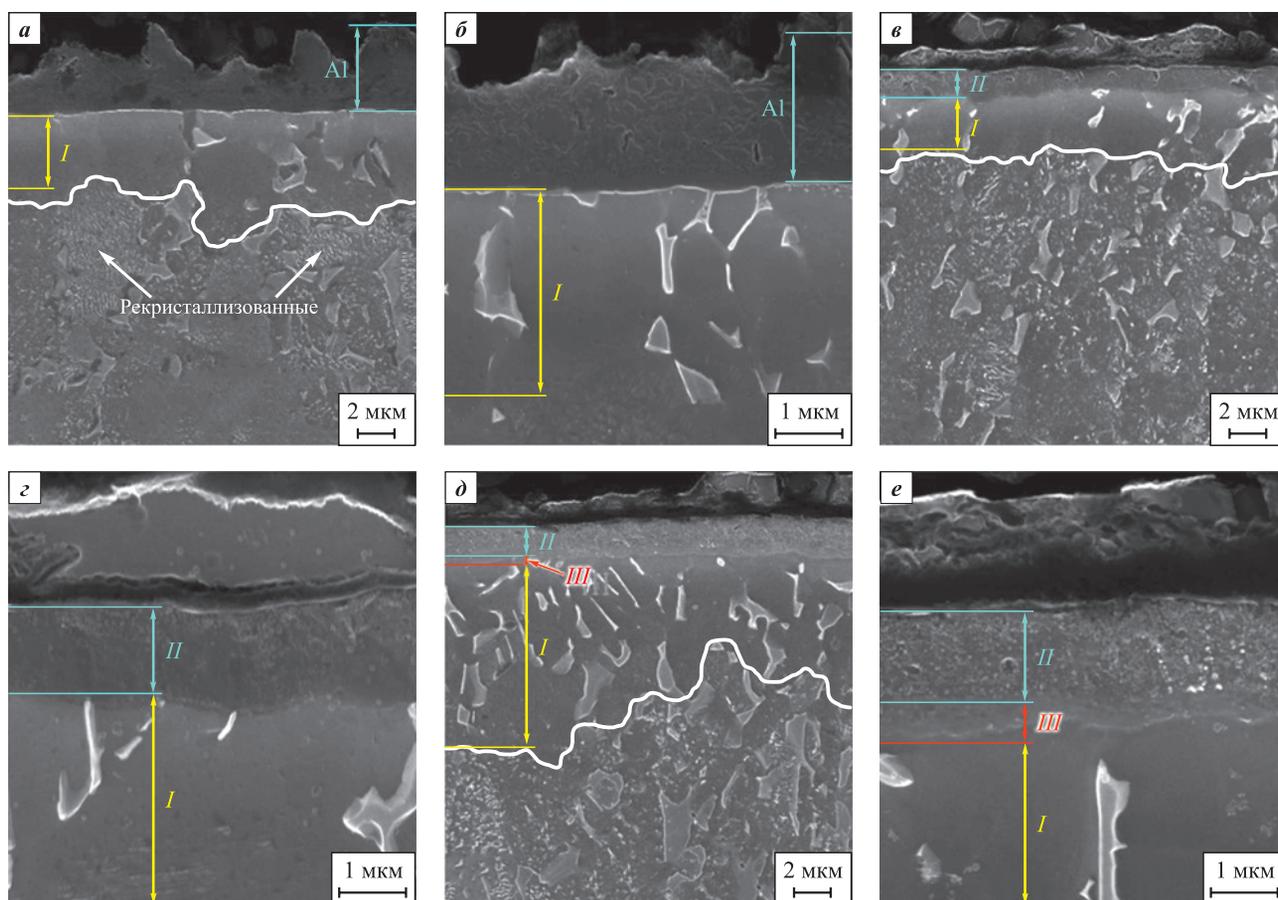


Рис. 1. Изображения структуры поперечного сечения образцов титана с покрытием из алюминия  
а, б – исходное покрытие; в–е – после ионно-плазменной обработки при 450 (в, з) и 500 °С (д, е)

Fig. 1. Polished section structures of the aluminum-coated titanium samples  
а, б – initial coating; в–е – after ion-plasma treatment at 450 (в, з) and 500 °С (д, е)

нение структуры и фазовый состав поверхностных слоев. После осаждения алюминиевого покрытия на исходную шероховатую поверхность (рис. 1, а, б) в приповерхностном слое подложки формируется  $\alpha$ -стабилизированная область I глубиной порядка  $2,5 \pm 0,5$  мкм. Она возникает в результате диффузии элементов покрытия в начальный момент осаждения, когда поверхность титанового сплава после ионной очистки все еще нагрета до температур 450–470 °С. Отличить  $\alpha$ -стабилизированную область от основы можно по растворению мелких рекристаллизованных  $\beta$ -частиц внутри  $\alpha$ -зерен в результате диффузии алюминия вглубь поверхности и стабилизации  $\alpha$ -фазы, поскольку Al является  $\alpha$ -стабилизирующим элементом.

В результате ионно-плазменной обработки при 450 °С (рис. 1, в, з) помимо участка ионного воздействия сформировалась интерметаллидная область, состоящая из фазы  $TiAl_3$  с высоким содержанием алюминия. Суммарная протяженность области

модификации увеличилась до  $5 \pm 0,5$  мкм. Толщина исходного алюминиевого покрытия уменьшилась до  $\sim 2$  мкм в результате травления плазмой. Само покрытие стало хрупким, о чем свидетельствует его разрушение в результате подготовки шлифов. По всей видимости, это связано с хрупкой интерметаллидной фазой  $TiAl_3$  и ее большой объемной концентрацией в поверхностных слоях. Повышение температуры обработки до 500 °С привело к появлению переходной области между основой и зоной III (рис. 1, д, е). Исходя из анализа литературных данных [35; 36] она состоит из интерметаллида  $TiAl$ , выше нее, согласно градиенту концентрации алюминия, находится область, состоящая преимущественно из фазы  $TiAl_3$ , а ниже –  $Ti_3Al$ .

Данное предположение подтверждается результатами рентгенофазового анализа, которые приведены на рис. 2. Фазовый состав поверхностных слоев при температуре обработки 450 °С представлен преимущественно интерметаллидом  $TiAl_3$ . Пики алюминия

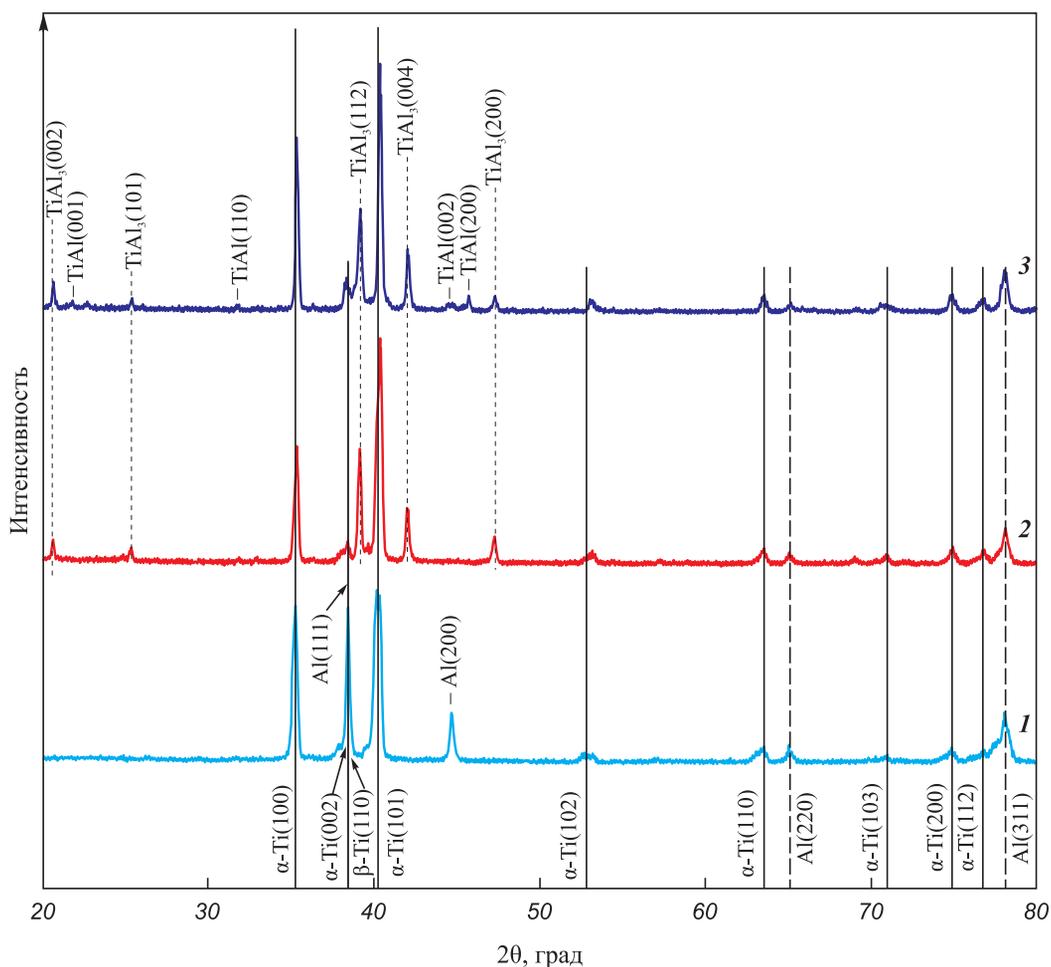


Рис. 2. Дифрактограммы исследуемых образцов

I – исходное покрытие; 2 и 3 – после ионно-плазменной обработки при 450 (2) и 500 °С (3)

Fig. 2. XRD images of the samples

I – initial coating; 2 and 3 – after ion-plasma treatment at 450 (2) and 500 °С (3)

не были обнаружены, вероятно ввиду их малой концентрации в поверхностном слое покрытия. Помимо интерметаллидов происходит образование твердого раствора замещения алюминия в титане, о чем свидетельствует смещение пиков титана в область больших углов дифракции, характеризующее уменьшение периода решетки. При увеличении температуры обработки до 500 °С в составе поверхностных слоев выявлен интерметаллид TiAl, а пики Ti<sub>3</sub>Al не обнаружены. При этом увеличиваются интенсивность и количество пиков от фазы TiAl<sub>3</sub>, что коррелирует с микроструктурными изменениями.

Ввиду хрупкости полученных покрытий в дальнейших работах планируется исследовать влияние времени ионно-плазменной обработки и толщины исходного алюминиевого покрытия на элементный и фазовый составы получаемых слоев и их износостойкость.

## Заключение

Представлены результаты экспериментов по получению интерметаллидных поверхностных слоев путем осаждения алюминиевого покрытия на поверхность титановой подложки с последующей обработкой в газовой плазме несамостоятельного дугового разряда низкого давления.

Показано, что в результате такой обработки в приповерхностном слое титанового сплава ВТ6 образуются интерметаллидный и α-стабилизированный слои. При температуре обработки 450 °С интерметаллидный слой представлен только фазой TiAl<sub>3</sub> толщиной до 1,5 мкм. Увеличение температуры обработки до 500 °С приводит к образованию дополнительно слоя интерметаллида TiAl толщиной 300 нм, который располагается под слоем TiAl<sub>3</sub> толщиной 1,8 мкм. Рефлексы от интерметаллида Ti<sub>3</sub>Al на дифрактограммах не обнаружены.

Формирование α-стабилизированного слоя происходит уже при осаждении алюминиевого покрытия. С ростом температуры ионно-плазменной обработки увеличивается толщина данного слоя, что обусловлено ростом скорости диффузии алюминия в титановую подложку.

## Список литературы / References

1. Павлова Т.В., Кашапов О.С., Ночовная Н.А. Титановые сплавы для газотурбинных двигателей. *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2012;5:8–14.  
Pavlova T.V., Kashapov O.S., Nochovnaya N.A. Titanium alloys for gas turbine engines. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*. 2012;5:8–14. (In Russ.).
2. Хорев А.И. Фундаментальные и прикладные работы по конструкционным титановым сплавам и пер-

спективные направления их развития. *Труды ВИАМ*. 2013;2:4.

- Horev A.I. Fundamental and applied work on structural titanium alloys and promising areas of their development. *Trudy VIAM*. 2013;2:4. (In Russ.).
3. Pawlak W., Kubiak K.J., Wendler B.G., Mathia T.G. Wear resistant multilayer nanocomposite WC<sub>1-x</sub>/C coating on Ti–6Al–4V titanium alloy. *Tribology International*. 2015;82(B):400–406.  
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2014.05.030>
4. Bansal D.G., Eryilmaz O.L., Blau P.J. Surface engineering to improve the durability and lubricity of Ti–6Al–4V alloy. *Wear*. 2011;271(9-10):2006–2015.  
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2010.11.021>
5. Xing Y.Z., Wang G., Zhang Y., Chen Y.N., Dargusch M. Development in plasma surface diffusion techniques of Ti–6Al–4V alloy: A review. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2017;92(5):1901–1912. <https://doi.org/10.1007/s00170-017-0302-5>
6. Ахмадеев Ю.Х., Гончаренко И.М., Иванов Ю.Ф., Коваль Н.Н., Щанин П.М. Азотирование технически чистого титана в тлеющем разряде с полым катодом. *Письма в журнал технической физики*. 2005;31(13):24–30.  
Ahmadeev Yu.Kh, Goncharenko I.M., Ivanov Yu.F., Koval' N.N., Shchanin P.M. Nitriding of commercially pure titanium in a glow discharge with a hollow cathode. *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoi fiziki*. 2005;31(13):24–30. (In Russ.).
7. Коваль Н.Н., Щанин П.М., Ахмадеев Ю.Х., Лопатин И.В., Колобов Ю.Р., Вершинин Д.С., Смолякова М.Ю. Влияние состава плазмообразующего газа на процесс азотирования в несамостоятельном тлеющем разряде с полым катодом большого размера. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2012;(2):62–67.  
Koval' N.N., Shchanin P.M., Akhmadeev Yu.Kh., Lopatin I.V., Kolobov Yu.R., Vershinin D.S., Smolyakova M.Yu. Influence of the composition of the plasma-forming gas on the nitriding process in a non-self-sustained glow discharge with a large hollow cathode. *Poverhnost'. Rentgenovskie, sinhrotronnye i nejtronnye issledovaniya*. 2012;(2):62–67. (In Russ.).
8. Денисов В.В., Ахмадеев Ю.Х., Денисова Ю.А., Иванов Ю.Ф., Коваль Н.Н., Островерхов Е.В., Щанин П.М. Азотирование титана ВТ1-0 в постоянном и импульсном режимах горения несамостоятельного тлеющего разряда с титановым полым катодом. *Известия высших учебных заведений. Физика*. 2017;60(10-2):44–48.  
Denisov V.V., Akhmadeev Yu.Kh., Denisova Yu.A., Ivanov Yu.F., Koval' N.N., Ostroverkhov E.V., Shchanin P.M. Nitriding of titanium VT1-0 in constant and pulsed modes of combustion of a non-self-sustained glow discharge with a titanium hollow cathode. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Fizika*. 2017; 60(10-2):44–48. (In Russ.).
9. Ryabchikov A.I., Sivin D.O., Bozhko I.A., Stepanov I.B., Shevelev A.E. Microstructure of titanium alloy modified

- by high-intensity implantation of low-and high-energy aluminium ions. *Surface and Coatings Technology*. 2020; 391: 125722. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125722>
10. Mikhailov V.V., Gitlevich A.E., Verkhoturov A.D., Mikhailyuk A.I., Belyakov A.V., Konevtsov L.A. Electrospark alloying of titanium and its alloys: The physical, technological, and practical aspects. Part I. The peculiarities of the mass transfer and the structural and phase transformations in the surface layers and their wear and heat resistance. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2013;49(5):373–395. <https://doi.org/10.3103/S1068375513050074>
  11. Mamaeva A., Kenzhegulov A., Panichkin A., Alibekov Z., Wieleba W. Effect of magnetron sputtering deposition conditions on the mechanical and tribological properties of wear-resistant titanium carbonitride coatings. *Coatings*. 2022;12(2):193. <https://doi.org/10.3390/coatings12020193>
  12. Walczak M., Pasierbiewicz K., Szala M. Adhesion and mechanical properties of TiAlN and AlTiN magnetron sputtered coatings deposited on the DMSL titanium alloy substrate. *Acta Physica Polonica: A*. 2019;136(2):294–298. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.136.294>
  13. Ленивцева О.Г., Батаев И.А., Голковский М.Г., Самойленко В.В., Доставалов Р.А. Получение износостойких покрытий на титановых сплавах методом вневакуумной электронно-лучевой обработки. *Обработка металлов: Технология, оборудование, инструменты*. 2013;3(60):103–109.  
Leningceva O.G., Bataev I.A., Golkovskiy M.G., Samoylenko V.V., Dostavalov R.A. Obtaining wear-resistant coatings on titanium alloys by non-vacuum electron beam processing. *Obrabotka metallov: Tekhnologiya, oborudovanie*. 2013;3(60):103–109. (In Russ.).
  14. Рамазанов К.Н., Хайруллина И.З., Ковалевич А.А. Формирование защитно-упрочняющих покрытий на поверхности титановых сплавов методом ионного азотирования. *Вестник СГТУ*. 2011;2(1(53)):96–101.  
Ramazanov K.N., Khayrullina I.Z., Kovalevich A.A. Formation of protective and hardening coatings on the surface of titanium alloys by ion nitriding. *Vestnik SGTU*. 2011;2(1(53)):96–101. (In Russ.).
  15. Белоус В.А., Носов Г.И., Клименко И.О. Упрочнение титановых сплавов ионно-плазменным азотированием. *Вопросы атомной науки и техники*. 2017;5(111):75–82.  
Belous V.A., Nosov G.I., Klimenko I.O. Hardening of titanium alloys by ion-plasma nitriding. *Voprosy atomnoy nauki i tekhniki*. 2017;5(111):75–82. (In Russ.).
  16. Вершинин Д.С., Смолякова М.Ю. Низкотемпературное азотирование титана в плазме несамостоятельного дугового разряда низкого давления. *Физика и химия обработки материалов*. 2011;(5):15–20.  
Vershinin D.S., Smolyakova M.Yu. Low-temperature nitriding of titanium in the plasma of a low-pressure non-self-sustained arc discharge. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*. 2011;(5):15–20. (In Russ.).
  17. Farokhzadeh K., Edrisy A., Pigott G., Lidster P. Scratch resistance analysis of plasma-nitrided Ti–6Al–4V alloy. *Wear*. 2013;302(1-2):845–853. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2013.01.070>
  18. Vardanyan E.L., Ramazanov K.N., Nagimov R.S., Nazarov A.Y. Properties of intermetallic TiAl based coatings deposited on ultrafine grained martensitic steel. *Surface and Coatings Technology*. 2020;389:125657. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125657>
  19. Vereschaka A., Tabakov V., Grigoriev S., Sitnikov N., Milovich F., Andreev N., Bublikov J. Investigation of wear mechanisms for the rake face of a cutting tool with a multilayer composite nanostructured Cr–CrN–(Ti, Cr, Al, Si) N coating in high-speed steel turning. *Wear*. 2019; 438:203069. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.203069>
  20. Погребняк А.Д., Кравченко Я.О., Бондар О.В., Жоллыбеков Б., Купчишин А.И. Структурные особенности и трибологические свойства многослойных покрытий на основе тугоплавких металлов. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2018;54(2):152–172.  
Pogrebnyak A.D., Kravchenko Ya.O., Bondar O.V., Zhollybekov B., Kupchishin A.I. Structural features and tribological properties of multilayer coatings based on refractory metals. *Fizikokhimiya poverhnosti i zashchita materialov*. 2018;54(2):152–172. (In Russ.).
  21. Zhang H., Li Z., He W., Ma C., Liao B., Li Y. Mechanical modification and damage mechanism evolution of TiN films subjected to cyclic nano-impact by adjusting N/Ti ratios. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019;809: 151816. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151816>
  22. Krella A.K. Degradation of protective PVD coatings. In: *Handbook of materials failure analysis with case studies from the chemicals, concrete and power industries*. Butterworth-Heinemann, 2016. P. 411–440. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100116-5.00016-8>
  23. Gronostajski Z., Kaszuba M., Widomski P., Smolik J., Ziemia J., Hawryluk M. Analysis of wear mechanisms of hot forging tools protected with hybrid layers performed by nitriding and PVD coatings deposition. *Wear*. 2019;(420):269–280. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.01.003>
  24. Гренадёрсов А.С., Соловьев А.А., Оскомов К.В. Воздействие дуплексной обработки на механические свойства нержавеющей стали марки 316L. *Письма в Журнал технической физики*. 2020;46(21):14–17.  
Grenadyorov A.S., Solovyev A.A., Oskomov K.V. The effect of duplex processing on the mechanical properties of grade 316L stainless steel. *Technical Physics Letters*. 2020;46(11):1060–1063. <https://doi.org/10.1134/S106378502011005X>
  25. Lazurenko D.V., Bataev I.A., Laptev I.S., Ruktuev A.A., Maliutina I.N., Golkovsky M.G., Bataev A.A. Formation of Ti–Al intermetallics on a surface of titanium by non-vacuum electron beam treatment. *Materials Characterization*. 2017;134: 202–212. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.10.024>
  26. Zhang Y.B., Li H.X., Zhang K. Investigation of the laser melting deposited TiAl intermetallic alloy on titanium alloy. *Advanced Materials Research*. 2011;146:1638–1641. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.146-147.1638>

27. Liu Y., Wang D., Deng C., Huo L., Wang L., Fang R. Novel method to fabricate Ti–Al intermetallic compound coatings on Ti–6Al–4V alloy by combined ultrasonic impact treatment and electrospark deposition. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015;628:208–212. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.144>
28. Parlikar C., Alam M.Z., Das D.K. Effect of Al<sub>3</sub>Ti diffusion aluminide coating on tensile properties of a near α-Ti alloy. *Materials Science and Engineering: A*. 2011;530:565–573. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.10.021>
29. Ковтунов А.И., Хохлов Ю.Ю. Структура покрытий при жидкофазном алитировании титана. *Технология металлов*. 2021;(9):22–26. <https://doi.org/10.31044/1684-2499-2021-0-9-22-26>  
Kovtunov A.I., Khohlov Yu.Yu. The structure of coatings in the liquid-phase aluminizing of titanium. *Tekhnologiya metallov*. 2021;(9):22–26. (In Russ.). <https://doi.org/10.31044/1684-2499-2021-0-9-22-26>
30. Bauer P.P., Laska N., Swadzba R. Increasing the oxidation resistance of γ-TiAl by applying a magnetron sputtered aluminum and silicon based coating. *Intermetallics*. 2021;133:107177. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2021.107177>
31. Zhang M., Shen M., Xin L., Ding X., Zhu, S., Wang F. High vacuum arc ion plating TiAl coatings for protecting titanium alloy against oxidation at medium high temperatures. *Corrosion Science*. 2016;112:36–43. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.07.005>
32. Малютина Ю.Н., Си-Моханд Х. Улучшение триботехнических характеристик титана путем лазерной наплавки порошка γ-TiAl. В сб.: *Электротехника. Энергетика. Машиностроение: Сборник научных трудов I Международной научной конференции молодых ученых* (г. Новосибирск, 02–06 декабря 2014 г.). Новосибирск: Новосибирский государственный технический университет, 2014. Ч. 3. С. 227–230.
33. Батаев И.А., Лазуренко Д.В., Голковский М.Г., Лаптев И.С., Чакин И.К., Иванчик И.С. Поверхностное легирование титана алюминием с использованием метода вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковых смесей. *Обработка металлов: Технология, оборудование, инструменты*. 2017;(1(74)):51–60.  
Bataev I.A., Lazurenko D.V., Golkovskiy M.G., Laptev I.S., Chakin I.K., Ivanchik I.S. Surface alloying of titanium with aluminum using the method of non-vacuum electron-beam surfacing of powder mixtures. *Obrabotka metallov: Tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty*. 2017;(1(74)):51–60. (In Russ.).
34. Nikonenko A.V., Popova N.A., Nikonenko E.L., Kallashnikov M.P., Oks E.M., Kurzina I.A. Influence of the aluminum ion implantation dose on the phase composition of submicrocrystalline titanium. *Vacuum*. 2021;189:110230. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110230>
35. Ramos A.S., Calinas R., Vieira M.T. The formation of γ-TiAl from Ti/Al multilayers with different periods. *Surface and Coatings Technology*. 2006;200(22-23):6196–6200. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.11.023>
36. Garbacz H., Pouquet J.M., García-Lecina E., Díaz-Fuentes M., Wieceński P., Martín R.H., Wierzczoń T., Kurzydowski K.J. Microstructure, fatigue and corrosion properties of the Ti–Al intermetallic layers. *Surface and Coatings Technology*. 2011;205(19):4433–4440. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.03.072>
37. Romankov S.E., Mukashev B.N., Ermakov E.L., Mухamedshina D.N. Structural formation of aluminide phases on titanium substrate. *Surface and Coatings Technology*. 2004;180:280–285. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.10.070>
38. Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф., Лопатин И.В., Ахмаде-ев Ю.Х., Шугуров В.В., Крысина О.В., Денисов В.В. Генерация низкотемпературной газоразрядной плазмы в больших вакуумных объемах для плазмохимических процессов. *Российский химический журнал*. 2013;57(3-4):121–133.  
Koval' N.N., Ivanov Yu.F., Lopatin I.V., Akhmadeev Yu.Kh., Shugurov V.V., Krygina O.V., Denisov V.V. Generation of low-temperature gas-discharge plasma in large vacuum volumes for plasma-chemical processes. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*. 2013;57(3-4):121–133. (In Russ.).

### Сведения об авторах



### Information about the Authors

**Алексей Александрович Николаев** – аспирант кафедры технологии машиностроения, Уфимский университет науки и технологий (УУНИТ)

 ORCID: 0000-0002-2584-4790

 E-mail: alex.nkv8@gmail.com

**Алмаз Юнирович Назаров** – к.т.н., старший преподаватель кафедры технологии машиностроения, УУНИТ

 ORCID: 0000-0002-4711-4721

 E-mail: nazarov\_almaz15@mail.ru

**Эдуард Леонидович Варданян** – д.т.н.

 ORCID: 0000-0001-7047-6459

**Венер Рифкатович Мухаммадеев** – старший преподаватель кафедры механики и цифрового проектирования, УУНИТ

 ORCID: 0000-0002-2018-4877

 E-mail: vener\_muhamadeev@mail.ru

**Alexey A. Nikolaev** – Postgraduate Student, Department of Manufacturing Technology, Ufa University of Science and Technology

 ORCID: 0000-0002-2584-4790

 E-mail: alex.nkv8@gmail.com

**Almaz Yu. Nazarov** – Cand. Sci. (Eng.), Senior Lecturer, Department of Manufacturing Technology, Ufa University of Science and Technology

 ORCID: 0000-0002-4711-4721

 E-mail: nazarov\_almaz15@mail.ru

**Eduard L. Vardanyan** – Dr. Sci. (Eng.)

 ORCID: 0000-0001-7047-6459

**Vener R. Mukhamadeev** – Senior Lecturer, Department of Mechanical Engineering and CAD, Ufa University of Science and Technology

 ORCID: 0000-0002-2018-4877

 E-mail: vener\_muhamadeev@mail.ru

**Вклад авторов****Contribution of the Authors**

**А. А. Николаев** – формирование основной концепции, подготовка текста, формулировка выводов.

**А. Ю. Назаров** – проведение испытаний образцов, подготовка текста статьи, корректировка текста, корректировка выводов.

**Э. Л. Вardanyan** – постановка цели и задачи исследования, научное руководство.

**В. Р. Мухамадеев** – подготовка эксперимента, руководство проведением эксперимента, обеспечение ресурсами.

**A. A. Nikolaev** – conceptualization, paper authoring, conclusions.

**A. Yu. Nazarov** – testing, paper authoring, paper proofreading, conclusion review.

**E. L. Vardanyan** – problem formulation, overall supervision.

**V. R. Mukhamadeev** – test preparation, testing, provision of equipment.

Статья поступила 30.12.2022 г.

Доработана 29.05.2023 г.

Принята к публикации 31.05.2023 г.

Received 30.12.2022

Revised 29.05.2023

Accepted 31.05.2023



Модифицирование поверхности, в том числе пучками  
заряженных частиц, потоками фотонов и плазмы  
Modification of Surface Including Charged Particle Beams  
and Photon and Plasma Fluxes



УДК 621.785.4

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-2-53-60>

Научная статья  
Research article



## Формирование керамического покрытия на поверхности алюминиевого сплава ВАЛ10 при лазерном модифицировании в растворе полисиликатов

Д. Г. Калюжный<sup>1, 2</sup>, М. В. Палабугин<sup>1</sup>, И. Н. Бурнышев<sup>2</sup>,  
В. Ф. Лыс<sup>2</sup>, В. И. Ладьянов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова  
Россия, 426069, г. Ижевск, ул. Студенческая, 7

<sup>2</sup> Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН  
Россия, 426067, г. Ижевск, ул. Татьяны Барамзиной, 34

[dikdik@mail.ru](mailto:dikdik@mail.ru)

**Аннотация.** Представлены результаты экспериментального исследования физико-механических свойств поверхностного слоя алюминиевого сплава ВАЛ10 после лазерного импульсного воздействия на структуру материала, проводимого в ванне с водным раствором полисиликатов (ПС) различной концентрации. Покрытия формировались на образцах размером 10×10×3 мм. Лазерная обработка образцов алюминиевого сплава была произведена с использованием Nd:YAG-лазера. Показано, что качество формируемой поверхности и ее свойства могут меняться в зависимости от параметров лазерного воздействия, а также концентрации раствора полисиликатов и технологии процесса обработки в целом. Рассеяние излучения слоем раствора ПС приводит к существенному снижению шероховатости поверхности. Для образцов, обработанных на воздухе, размеры кратеров на поверхности составили более 400 мкм, а для образцов, обработанных в растворе ПС, они не превышали 100 мкм. Проведен сравнительный анализ влияния концентрации раствора на элементный состав. Исследованы фрикционные характеристики и измерена микротвердость модифицированной поверхности. Установлено, что в результате обработки протекают процессы упрочнения поверхности, связанные с заполнением углублений высокопрочными оксидами. Это позволило получить в поверхностном слое образцов смесь, содержащую карбид кремния и оксид алюминия. Проведены исследования износа модифицированной поверхности в трибосопряжении «шарик – образец». Для образцов, подвергнутых лазерному воздействию в растворе ПС, характерны повышение износостойкости (величина износа уменьшилась на 40 %) и снижение коэффициента трения на 30 %, также установлено увеличение микротвердости.

**Ключевые слова:** алюминиевый сплав, лазерное модифицирование, полисиликаты (ПС), керамическое покрытие, структура поверхности, микротвердость

**Для цитирования:** Калюжный Д.Г., Палабугин М.В., Бурнышев И.Н., Лыс В.Ф., Ладьянов В.И. Формирование керамического покрытия на поверхности алюминиевого сплава ВАЛ10 при лазерном модифицировании в растворе полисиликатов. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2024;18(2):53–60.  
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-2-53-60>

# Formation of ceramic coating on VAL10 aluminum alloy surface via laser modification in polysilicate solution

D. G. Kalyuzhnyi<sup>1, 2</sup>✉, M. V. Palabugin<sup>1</sup>, I. N. Burnyshev<sup>2</sup>,  
V. F. Lys<sup>2</sup>, V. I. Ladyanov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Kalashnikov Izhevsk State Technical University  
7 Studencheskaya Str., Izhevsk 426069, Russia

<sup>2</sup> Udmurt Federal Research Center, Ural Branch of Russian Academy of Sciences  
34 Tatyany Baramzinoi Str., Izhevsk 426067, Russia

✉ dikdik@mail.ru

**Abstract.** This article presents the results of an experimental study on the physical and mechanical properties of the surface layer of the VAL10 aluminum alloy after pulsed laser treatment, conducted in a bath with an aqueous solution of polysilicates (PS) at various concentrations. Ceramic coatings were produced on specimens measuring 10×10×3 mm. The laser processing of aluminum alloy specimens was carried out using an Nd:YAG laser. The study demonstrates that the quality of the resulting surface and its properties can vary depending on the laser exposure parameters, the concentration of the polysilicate solution, and the overall processing technique. The scattering of radiation by the PS solution layer leads to a significant reduction in surface roughness. In specimens processed in ambient air, the crater sizes on the surface exceeded 400 μm, while for specimens processed in a PS solution, they did not exceed 100 μm. A comparative analysis of the impact of solution concentration on elemental composition was performed. The study also included an investigation of friction characteristics and the measurement of microhardness of the modified surface. The research revealed that surface hardening processes occur as a result of the treatment, associated with the filling of recesses with high-strength oxides. This enabled the creation of a mixture containing silicon carbide and aluminum oxide in the surface layer of the specimens. Furthermore, wear tests of the modified surface were conducted using a “ball–specimen” tribological coupling. Specimens subjected to laser irradiation in a PS solution demonstrated increased wear resistance (a 40 % reduction in wear) and a 30 % decrease in the friction coefficient. Additionally, an increase in microhardness was observed.

**Keywords:** aluminum alloy, laser modification, polysilicates (PS), ceramic coating, surface structure, microhardness

**For citation:** Kalyuzhnyi D.G., Palabugin M.V., Burnyshev I.N., Lys V.F., Ladyanov V.I. Formation of ceramic coating on VAL10 aluminum alloy surface via laser modification in polysilicate solution. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(2): 53–60. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-2-53-60>

## Введение

В современном машиностроении курс, взятый на уменьшение массы конечных изделий при неизменно высоком уровне эксплуатационных свойств (прочность, износостойкость и пр.), а также на достижение высокой степени автоматизации процесса, является одним из важнейших [1–3]. В данном контексте упрочнение поверхности алюминиевых сплавов, к достоинствам которых относятся низкая плотность и высокая удельная прочность, имеет большие перспективы [4–9]. В то же время низкие показатели твердости являются существенными недостатками этих материалов [10; 11]. Упрочнение поверхностного слоя позволяет повысить износостойкость детали в целом.

В настоящее время существуют различные методы упрочнения поверхности металлов и сплавов [12]. Наряду с использованием термических и химико-термических процессов, напыления и дробеструйной обработки применяются методы формирования свойств поверхности с помощью лазерного

воздействия [13]. Современные лазерные установки характеризуются высокой скоростью обработки, локальностью, возможностью широкого регулирования параметров энергии и длительности воздействия в зоне обработки [14].

Технологии лазерной модификации поверхности алюминиевых сплавов, и в частности лазерное легирование, относятся к передовым в сфере повышения стойкости алюминиевых сплавов к коррозии, механическим воздействиям, а также адгезионному и абразивному изнашиванию [15]. На данный момент одним из перспективных методов по созданию защитных покрытий на сплавах алюминия является сплавление лазерным излучением легирующих порошков с подложкой [16]. В качестве легирующих компонентов используют как металлы (Ni, Cr и др.), так и неметаллы (B, Si). Предварительно в состав порошка вводят связующий элемент [17]. Получившуюся массу равномерно наносят на подложку, после чего поверхность обрабатывается лазером [18; 19]. Из-за разницы температур плавления элементов, входящих в состав обмазки и подложки из

алюминиевого сплава, перечень компонентов, пригодных к внедрению в состав поверхности алюминиевого образца, сильно ограничен и должен быть сопоставим с температурой плавления алюминия [20]. Использование других составляющих зачастую ведет к существенному снижению качества создаваемого покрытия [21]. Разновидностью описанной технологии можно считать подачу легирующих элементов из жидкой фазы. В этом случае деталь помещается в технологический раствор, и лазерное излучение, образуя парогазовый канал в жидкости, доставляется по нему к поверхности детали.

В последнее время находят применение металлокерамические композитные материалы с матрицей на основе алюминия, упрочненной тугоплавкими керамическими частицами карбида кремния (SiC) [22]. Композиционные материалы с алюминиевой матрицей отличаются высокой удельной прочностью в сочетании с малой плотностью. Легирование частицами карбида кремния позволяет получить материал с низким коэффициентом трения и высокой износостойкостью [23].

Цель данной работы заключалась в исследовании специфики изменения механических свойств керамических покрытий на подложке из алюминиевого сплава VAL10, полученных при воздействии лазерного излучения в ванне с водным раствором полисиликата (ПС), а также в определении параметров обработки, при которых возможно повысить микротвердость поверхностного слоя и его стойкость к истиранию.

## Методика исследований и полученные результаты

Наиболее часто среди неметаллических легирующих компонентов для алюминиевых сплавов используется кремний. Легирование кремнием позволяет получать заэвтектическую структуру на поверхности доэвтектических сплавов с одновременным повышением твердости поверхности. В данной работе формирование покрытий осуществлялось на образцах алюминиевого сплава VAL10, размеры которых составляли  $10 \times 10 \times 3$  мм. Для лазерной обработки их поверхности был использован твердотельный Nd:YAG-лазер с длиной волны излучения 1,06 мкм в составе установки лазерной сварки ЛИС-25 (ООО ЭИКТЛ «Лаген», Россия). Максимальная энергия в импульсе составляла 25 Дж, длительность импульса – 5 мс, частота следования импульсов – 3 Гц. Во время обработки образец помещался в ванну с водным раствором полисиликата  $(\text{Na}_2\text{O})_n \cdot (\text{SiO}_2)_m$ . Концентрация последнего была определена экспериментально и составила 10–15 %. Увеличение концентрации ПС привело к выделению газовых пузы-

рей из среды, что существенно снижало эффективность доставки лазерного излучения к поверхности образца, и к сильному разбрызгиванию раствора ПС. С другой стороны, при меньшей его концентрации содержание кремния в покрытии заметно падало (рис. 1).

Толщина слоя жидкой среды над поверхностью обрабатываемого образца поддерживалась на уровне 1 мм. Были также изготовлены контрольные образцы, обработанные на воздухе и в дистиллированной воде. В результате рассеяния излучения слоем раствора ПС, находящимся над поверхностью образца, существенно снижалась величина неровностей на поверхности.

Так, для образцов, обработанных на воздухе, размер кратеров на поверхности составлял более 400 мкм, а в случае применения раствора ПС следы воздействия не превышали диаметра 100 мкм (рис. 2).

Созданный лазерной обработкой слой на поверхности металла позволяет повысить долговечность детали и ее работоспособность. Лазерная обработка алюминиевого сплава вызывает перераспределение химических элементов по глубине. Кратеры, образующиеся на поверхности, заполняются соединениями кремния и алюминия. Исследование химического состава образцов проводилось на оже-анализаторе JAMP-10 S (JEOL, Япония). По форме оже-линий был сделан вывод, что алюминий находится в окисленном состоянии, а углерод и кремний – в карбидном (рис. 3).

Размер углублений на поверхности детали и их взаимное расположение обусловлены режимом обработки и концентрацией раствора ПС. Отсутствие перекрытия кратеров не позволяет заполнить всю площадь поверхности, что приводит к разрывам в керамическом слое. На необработанных участках остается выход на поверхность основного

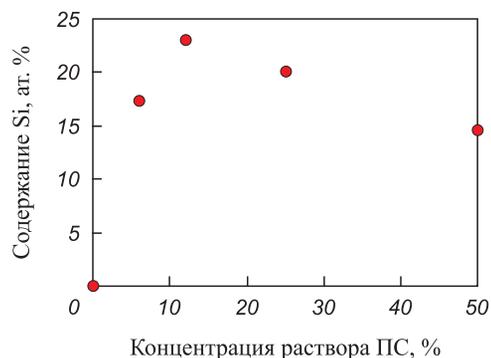


Рис. 1. Содержание кремния в покрытии на глубине 3 нм в зависимости от концентрации раствора полисиликата

Fig. 1. Relationship between the silicon content in the coating at a depth of 3 nm and the concentration of the polysilicate solution

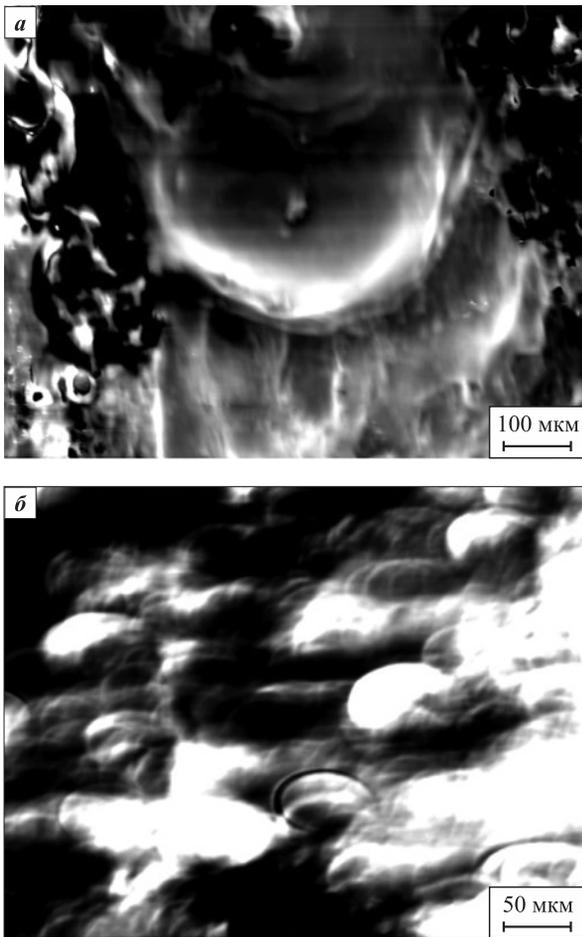


Рис. 2. Изображения поверхности образцов, обработанных на воздухе (а) и в растворе ПС (б)

Fig. 2. Surface images of specimens treated in air (a) and in a polysilicate solution (b)

металла, а слой керамического покрытия получается неоднородным.

Одним из важных эксплуатационных параметров, определяющих качество поверхностного упрочненного слоя, является износостойкость. Испытания на фреттинг-изнашивание проводились на многофункциональной испытательной системе SRV Testsystem («Optimol Instruments», GmbH, Германия) при комнатной температуре по схеме диск-шарик без смазки. Материал шарика (контртела) – инструментальная сталь ШХ15 после упрочняющей термической обработки; амплитуда колебаний составляла 3 мм, частота – 2 Гц, нагрузка на образец – 10 Н, длительность испытаний – 10 мин. По полученным результатам можно сделать вывод, что величина износа поверхности образца сплава ВАЛ110 после лазерной обработки в растворе ПС составила менее 40 мкм, а на необработанном – 60 мкм. Коэффициент трения для обработанного образца при испытаниях незначительно превысил 0,8, а для исходного он был заметно выше 1 (рис. 4).

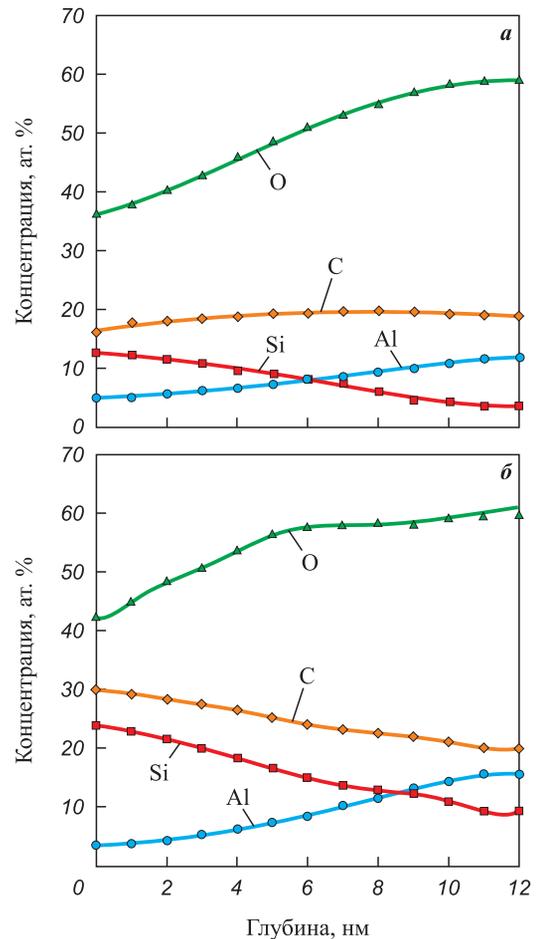


Рис. 3. Распределение элементов по глубине поверхностного слоя при концентрациях раствора ПС 6 % (а) и 12 % (б)

Fig. 3. Element distribution across the surface layer at polysilicate solution concentrations of 6 % (a) and 12 % (b)

Появление оксидных и карбидных составляющих в поверхностном слое после лазерной обработки должно повлиять на микротвердость. Было проведено исследование микротвердости поверхности образца из алюминиевого сплава ВАЛ110 с нанесенным оксидным покрытием на микротвердомере ПМТ-3М (ЛОМО, Россия). В качестве индентора использовалась 4-гранная алмазная пирамида Виккерса. Полученные результаты показывают, что средний размер диагонали отпечатка составил 50 мкм при нагрузке 0,196 Н и выдержке 15 с, что эквивалентно твердости 14,8 кг/мм<sup>2</sup>. Микротвердость исходного образца была определена тем же методом и составила 9,1 кг/мм<sup>2</sup>, т.е. ниже на 62,6 %, по сравнению с модифицированным образцом с покрытием. Образованием соединений более высокой твердости на поверхности алюминиевого сплава в сравнении с основным материалом можно объяснить и снижение коэффициента трения.

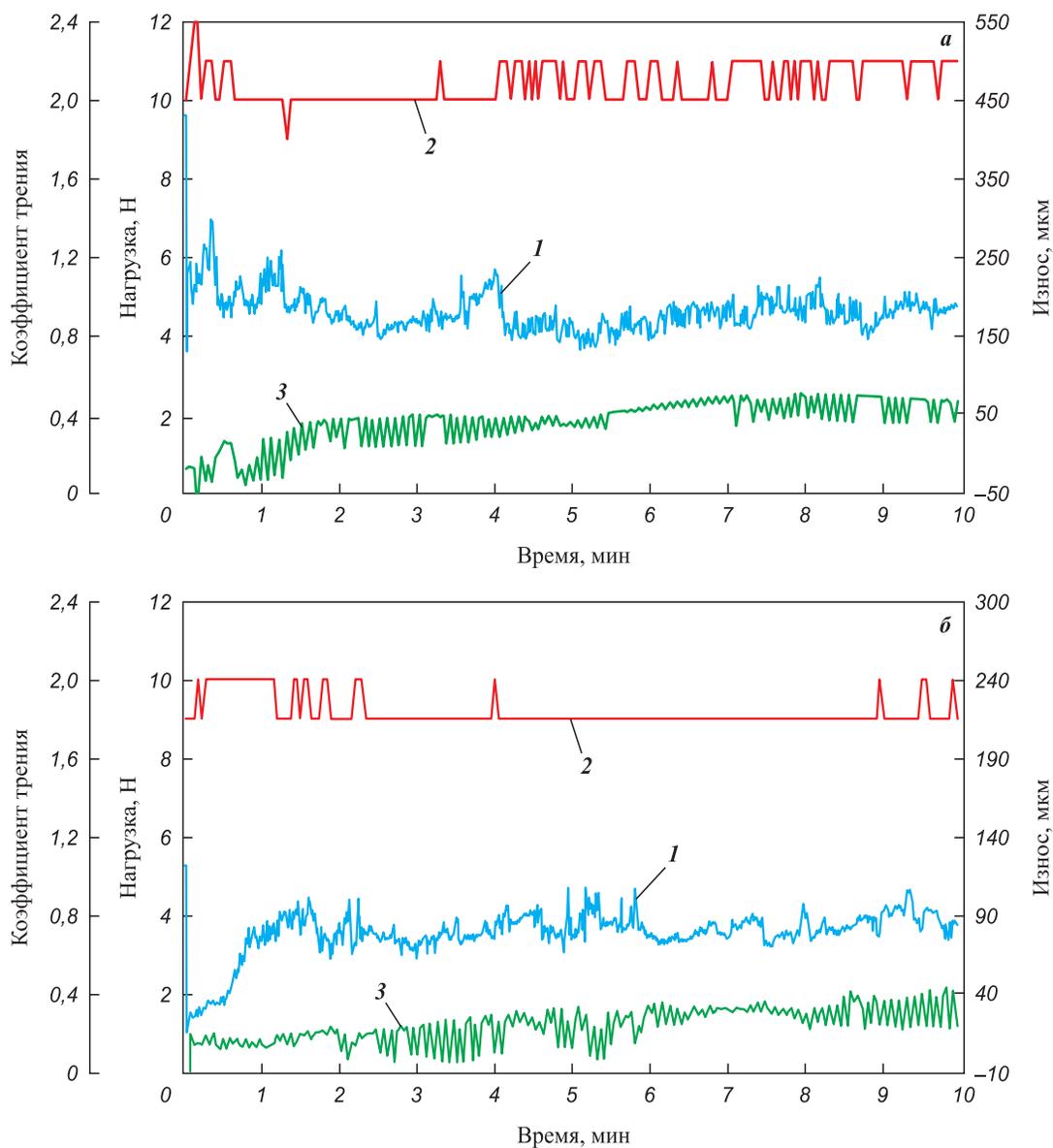


Рис. 4. Результаты испытаний на фреттинг-изнашивание исходного образца сплава ВАЛ10 (а) и обработанного лазерным излучением в растворе полисиликата концентрацией 12 % (б):

1 – коэффициент трения; 2 – нагрузка; 3 – износ

Fig. 4. Results of fretting wear tests of the original VAL10 alloy specimen (a) and specimen treated with laser radiation in a 12 % polysilicate solution (b):

1 – friction coefficient; 2 – load; 3 – wear

## Заклучение

Анализ модифицированной поверхности образцов алюминиевого сплава ВАЛ10 показал зависимость свойств поверхностного слоя от режимов процесса модификации. Изменение параметров лазерной обработки (частоты следования импульсов, коэффициента заполнения поверхности), а также концентрации и толщины слоя раствора над поверхностью образца позволяет регулировать величину воздействия и в конечном итоге – химический состав элементов образующегося покрытия.

В ходе исследования установлено, что лазерная обработка образцов сплава ВАЛ10 в растворе полисиликатов существенно влияет на их эксплуатационные характеристики, в частности повышает стойкость поверхности к истиранию и обеспечивает ее упрочнение.

## Список литературы / References

1. Тарасова Т.В., Гвоздева Г.О., Тихонова Е.П. Перспективы использования лазерного излучения для поверхностной обработки цветных сплавов. *Вестник МГТУ*

- «Станкин». 2012;2(20):140–143.  
<http://www.stankin-journal.ru/ru/articles/596>  
Tarasova T.V., Gvozdeva G.O., Tikhonova E.P. Prospects for the use of laser radiation for surface treatment of non-ferrous alloys. *Vestnik of MGTU "Stankin"*. 2012;2(20):140–143. (In Russ.).  
<http://www.stankin-journal.ru/ru/articles/596>
2. Witkin D.B., Patel D.N., Helvajian H. Surface treatment of powder-bed fusion additive manufactured metals for improved fatigue life. *Journal of Materi Engineering and Perform.* 2019;28:681–692.  
<https://doi.org/10.1007/s11665-018-3732-9>
  3. Hatamleh M. I., Mahadevan J., Malik A. Prediction of residual stress random fields for selective laser melted A357 aluminum alloy subjected to laser shock peening. *Journal of Manufacturing Science & Engineering.* 2019; 141(10):101011. <https://doi.org/10.1115/1.4044418>
  4. Смирнов С.В., Шандаров С.М., Каранский В.В. Принудительное лазерное наноструктурирование поверхности алюмооксидной керамики. *Успехи прикладной физики.* 2021;9(3):224–234.  
<https://doi.org/10.51368/2307-4469-2021-9-3-224-234>  
Smirnov S.V., Shandarov S.M., Karanskii V.V. Forced laser nanostructuring of the surface of alumina ceramics. *Uspekhi prikladnoi fiziki.* 2021;9(3):224–234. (In Russ.).  
<https://doi.org/10.51368/2307-4469-2021-9-3-224-234>
  5. Zhihao H., Wenjun W., Zelin M. Anti-icing ceramics surface induced by femtosecond laser. *Ceramics International.* 2022;48(7):10236–10243.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.238>
  6. Сатаева Н.Е., Емельяненко К.А., Домантовский А.Г. Лазерная обработка алюминиевых сплавов для создания атмосферостойких супергидрофобных покрытий. *Российские нанотехнологии.* 2020;15(2):158–163.  
<https://doi.org/10.1134/S199272232002017X>  
Sataeva N.E., Emel'yanenko K.A., Domantovskii A.G. Laser processing of aluminum alloys to create weather-resistant superhydrophobic coatings. *Rossiiskie nanotekhnologii.* 2020;15(2):158–163. (In Russ.).  
<https://doi.org/10.1134/S199272232002017X>
  7. Jinliang Z., Qingsong W., Dave B. A review of selective laser melting of aluminum alloys: Processing, microstructure, property and developing trends. *Journal of Materials Science & Technology.* 2019;35(2):270–284.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.09.004>
  8. Кисель А.Г., Белан Д.Ю., Тодер Г.Б. Исследование возможности чистовой лазерной обработки заготовок из алюминиевого сплава Д16. *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты).* 2020;22(3):33–43.  
<https://doi.org/10.17212/1994-6309-2020-22.3-33-43>  
Kisel' A.G., Belan D.Yu., Toder G.B. Investigation of the possibility of finishing laser processing of workpieces made of aluminum alloy D16. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty).* 2020;22(3):33–43. (In Russ.).  
<https://doi.org/10.17212/1994-6309-2020-22.3-33-43>
  9. Riveiro A., Quintero F., Boutinguiza M. Laser cutting of aluminum alloy Al-2024-T3. *Procedia Manufacturing.* 2017;13:396–401.  
<https://doi.org/10.1016/j.promfg.2017.09.028>
  10. Куис Д.В., Волочко А.Т., Шегидевич А.А., Свидунович Н.А., Омелюсик А.В., Лежнев С.Н., Мухамедзянова Э.Р., Кузнецова О.Н. Композиционные материалы, полученные при обработке алюминиевого расплава лигатурами, содержащими углеродные частицы. *Вестник Казанского технологического университета.* 2014;17(18):143–145.  
<https://www.elibrary.ru/item.asp?id=22480202>  
Kuis D.V., Volochko A.T., Shegidevich A.A., Svidunovich N.A., Omelyusik A.V., Lezhnev S.N., Mukhamedzyanova E.R., Kuznetsova O.N. Composite materials obtained by processing aluminum melt with ligatures containing carbon particles. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta.* 2014;17(18):143–145. (In Russ.).  
<https://www.elibrary.ru/item.asp?id=22480202>
  11. Shinkaryov A.S., Ozherelkov D.Y., Pelevin I.A. Laser fusion of aluminum powder coated with diamond particles via selective laser melting: Powder preparation and synthesis description. *Coatings.* 2021;11(10):1219.  
<https://doi.org/10.3390/coatings11101219>
  12. Козлова А.А., Кузнецова В.А., Козлов И.А. Влияние длительных нагревов на свойства защитных покрытий для алюминиевого сплава системы Al–Si–Mg. *Авиационные материалы и технологии.* 2019;2(55):74–80.  
<https://doi.org/10.18577/2071-9140-2019-0-2-74-80>  
Kozlova A.A., Kuznetsova V.A., Kozlov I.A. Influence of prolonged heating on the properties of protective coatings for aluminum alloy of the Al–Si–Mg system. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii.* 2019;2(55):74–80. (In Russ.).  
<https://doi.org/10.18577/2071-9140-2019-0-2-74-80>
  13. Mariappan T. Recent developments of intumescent fire protection coatings for structural steel: A review. *Journal of Fire Sciences.* 2016;34(2):120–163.  
<https://doi.org/10.1177/0734904115626720>
  14. Саврай Р.А., Малыгина И.Ю., Макаров А.В. Влияние лазерного легирования порошковыми смесями Cu–Zn–Ti и Si–Cu на структуру и свойства литейного алюминиевого сплава. *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты).* 2019;21(4):70–84.  
<https://doi.org/10.17212/1994-6309-2019-21.4-70-84>  
Savrai R.A., Malygina I.Yu., Makarov A.V. Influence of laser alloying with Cu–Zn–Ti and Si–Cu powder mixtures on the structure and properties of cast aluminum alloy. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty).* 2019;21(4):70–84. (In Russ.).  
<https://doi.org/10.17212/1994-6309-2019-21.4-70-84>
  15. Wang P., Deng L., Prashanth K.G. Microstructure and mechanical properties of Al–Cu alloys fabricated by selective laser melting of powder mixtures. *Journal of Alloys and Compounds.* 2018;735:2263–2266.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.168>

16. Tomida S., Nakata K. Fe–Al composite layers on aluminum alloy formed by laser surface alloying with iron powder. *Surface and Coatings Technology*. 2003; 174-175:559–563.  
[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00698-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00698-4)
17. Aboulkhair N., Everitt N., Maskery I. Selective laser melting of aluminum alloys. *MRS Bulletin*. 2017;42(4): 311–319. <https://doi.org/10.1557/mrs.2017.63>
18. Александров В.Д., Петрова Л.Г., Морщилов М.В. Лазерное легирование поверхностных слоев алюминиевых сплавов с целью повышения их износостойкости. *Технология металлов*. 2019;10:33–39.  
<https://doi.org/10.31044/1684-2499-2019-10-0-33-39>  
Aleksandrov V.D., Petrova L.G., Morshchilov M.V. Laser alloying of surface layers of aluminum alloys in order to increase their wear resistance. *Tekhnologiya metallov*. 2019;10:33–39. (In Russ.).  
<https://doi.org/10.31044/1684-2499-2019-10-0-33-39>
19. Yiming C., Guochao G., Huijun Y. Laser surface alloying on aluminum and its alloys: A review. *Optics and Lasers in Engineering*. 2018;100:23–37.  
<https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2017.07.006>
20. Olakanmi E.O., Cochrane R.F., Dalgarno K.W. A review on selective laser sintering/melting (SLS/SLM) of aluminum alloy powders: Processing, microstructure, and properties. *Progress in Materials Science*. 2015;74:401–477.  
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.03.002>
21. Quazi M.M., Fazal M.A., Farazila Y. Laser-based surface modifications of aluminum and its alloys. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 2016;41(2):106–131.  
<https://doi.org/10.1080/10408436.2015.1076716>
22. Шиганов И.Н., Самарин П.Е. Модифицирование поверхности алюминиевых сплавов карбидами кремния методом лазерного оплавления. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Серия: Машиностроение*. 2012;5:62–68.  
<http://engjournal.ru/articles/226/html/files/assets/basic-html/page1.html>  
Shiganov I.N., Samarin P.E. Surface modification of aluminum alloys with silicon carbides by laser melting. *Vestnik MGTU im. N.E. Baumana. Seriya: Mashinostroenie*. 2012;5:62–68. (In Russ.).  
<http://engjournal.ru/articles/226/html/files/assets/basic-html/page1.html>
23. Pratik S., Subhasisa N., Guanjun W. Surface property modifications of silicon carbide ceramic following laser shock peening. *Journal of the European Ceramic Society*. 2017;37(9):3027–3038.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.03.005>

### Сведения об авторах



### Information about the Authors

**Дмитрий Геннадьевич Калюжный** – к.т.н., доцент кафедры «Физика и оплотехника», Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова; ст. науч. сотрудник Научного центра металлургической физики и материаловедения, Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН

 **ORCID:** 0000-0001-9704-3952

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

**Михаил Вячеславович Палабугин** – магистрант кафедры «Приборы и методы измерений, контроля, диагностики», Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова

 **ORCID:** 0000-0002-8311-0779

 **E-mail:** mr.kadochnikov777@mail.ru

**Иван Николаевич Бурнышев** – к.ф.-м.н., вед. науч. сотрудник Научного центра металлургической физики и материаловедения, Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН

 **ORCID:** 0009-0001-8485-5123

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

**Василий Федорович Лыс** – вед. инженер лаборатории материаловедения и термометрических процессов, Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН

 **ORCID:** 0009-0005-0534-4608

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

**Владимир Иванович Ладьянов** – д.ф.-м.н., гл. научный сотрудник, Научного центра металлургической физики и материаловедения, Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН

 **ORCID:** 0000-0002-7751-1007

 **E-mail:** vilad@udman.ru

**Dmitriy G. Kalyuzhnyi** – Cand. Sci. (Eng.), Assistant Professor of the Department “Physics and Optotechnics”, Kalashnikov Izhevsk State Technical University; Senior Researcher of Scientific Center for Metallurgical Physics and Materials Science, Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (UdmFRC UB RAS)

 **ORCID:** 0000-0001-9704-3952

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

**Mikhail V. Palabugin** – Undergraduate of the Department “Instruments and Measurement, Control, Diagnostics”, Kalashnikov Izhevsk State Technical University

 **ORCID:** 0000-0002-8311-0779

 **E-mail:** mr.kadochnikov777@mail.ru

**Ivan N. Burnyshev** – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Leading Researcher Scientist of Scientific Center for Metallurgical Physics and Materials Science, UdmFRC UB RAS

 **ORCID:** 0009-0001-8485-5123

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

**Vasily F. Lys** – Leading Engineer of the Laboratory of Materials Science and Thermal Deformation Processes, UdmFRC UB RAS

 **ORCID:** 0009-0005-0534-4608

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

**Vladimir I. Ladyanov** – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Chief Research Scientist of Scientific Center for Metallurgical Physics and Materials Science, UdmFRC UB RAS

 **ORCID:** 0000-0002-7751-1007

 **E-mail:** vilad@udman.ru

## Вклад авторов



## Contribution of the Authors

**Д. Г. Калюжный** – определение цели работы, проведение экспериментов, написание текста статьи.

**М. В. Палабугин** – подготовка исходных образцов и смеси для нанесения покрытий, проведение экспериментов, участие в обсуждении результатов и написании статьи.

**И. Н. Бурнышев** – подготовка исходных образцов и смеси для нанесения покрытий, проведение экспериментов.

**В. Ф. Лыс** – исследование фреттинг-изнашивания полученных покрытий, определение микротвердости покрытий.

**В. И. Ладыанов** – определение цели исследования и методики его проведения.

**D. G. Kalyuzhnyi** – formulated the purpose of the work, research objectives, wrote the manuscript.

**M. V. Palabugin** – prepared initial specimens and coating mixtures, conducted experiments, participated in result discussions and manuscript writing.

**I. N. Burnyshev** – prepared initial specimens and coating mixtures, conducted experiments.

**V. F. Lys** – investigated fretting wear of the coatings, determined their microhardness.

**V. I. Ladyanov** – formulated the research objectives and methodology for its implementation.

Статья поступила 10.03.2023 г.

Доработана 02.06.2023 г.

Принята к публикации 05.06.2023 г.

Received 10.03.2023

Revised 02.06.2023

Accepted 05.06.2023



УДК 62-405.8

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-2-61-70>Научная статья  
Research article

## Преобразование стереолитографических прототипов в металлические или керамические модели замещением полимера порошковым титаном

М. А. Марков , С. А. Черобыло, Е. В. Ипполитов, С. В. Камаев,  
М. М. Новиков, В. В. Внук

Федеральное государственное бюджетное учреждение  
«Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»  
Россия, 123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, 1

 Lc250@mail.ru

**Аннотация.** В работе экспериментально подтверждена возможность расширения области использования стереолитографических прототипов. Предложены два способа изготовления пластиковых прототипов, позволяющие впоследствии заместить полимерный материал моделей на металл или керамику. Первый из рассмотренных способов предполагает дополнительные действия конструктора, проектирующего прототип на стадии моделирования, второй – заключается во внесении изменений в технологические процессы подготовки модели и изготовления прототипа на стереолитографической установке. Замещение материала происходит в две стадии. Первая – это холодное заполнение полостей в прототипе порошковым материалом или его смесью с водой. В качестве тестового материала был выбран порошок титана, хотя предлагаемая технология подразумевает возможность использования широкого спектра порошковых материалов – как металлических, так и керамических. Вторая стадия – последующий отжиг. При этом происходят удаление полимера и спекание металлического порошка с сохранением исходной формы и размеров прототипа. Термическая обработка полученных прототипов проводилась как в атмосфере аргона, так и при свободном доступе атмосферного воздуха. Использование различных газовых сред может приводить к протеканию химических преобразований в составе материала, заполняющего прототип. Проведенные эксперименты позволяют сделать вывод о перспективности дальнейшего технологического развития представленных подходов. Также не исключается возможность соединения двух рассмотренных способов в один для достижения оптимального конечного результата. Полученные данные могут способствовать расширению области использования стереолитографических установок – наиболее точных, распространенных и доступных машин на данный момент из широкого типаряда аддитивных аналогов.

**Ключевые слова:** аддитивные технологии, титановый порошок, 3D-модель, спекание

**Благодарности:** Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

**Для цитирования:** Марков М.А., Черобыло С.А., Ипполитов Е.В., Камаев С.В., Новиков М.М., Внук В.В. Преобразование стереолитографических прототипов в металлические или керамические модели замещением полимера порошковым титаном. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2024;18(2):61–70.  
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-2-61-70>

# Transforming stereolithographic prototypes into metal or ceramic models by polymer substitution with titanium powder

M. A. Markov<sup>✉</sup>, S. A. Cherebylo, E. V. Ippolitov, S. V. Kamaev,  
M. M. Novikov, V. V. Vnuk

National Research Centre “Kurchatov Institute”  
1 Kurchatov Sqr., Moscow 123182, Russia

✉ Lc250@mail.ru

**Abstract.** The presented paper experimentally demonstrates the potential expansion of stereolithographic prototype utilization. Two methods for manufacturing plastic prototypes are proposed, enabling the subsequent substitution of the polymer material with either metal or ceramics. The first method involves additional actions by the prototype designer during the modeling stage. The second method necessitates alterations in the technological processes of model preparation and prototype manufacturing using a stereolithography apparatus. Material substitution occurs in two stages. Initially, cavities in the prototype are filled with powder material or a mixture of powder and water. Although titanium powder was chosen as the test material, the proposed technology permits the utilization of a broad spectrum of powder materials, encompassing both metallic and ceramic options. The subsequent stage involves heat treatment, where the polymer is eliminated, and the metal powder is sintered while retaining the original shape and dimensions of the prototype. Heat treatment of the acquired prototypes was conducted in both argon and atmospheric air environments. The utilization of different gas media might induce chemical transformations in the material filling the prototype. The experiments lead to the conclusion that the proposed approaches show promise and merit further development. Additionally, we contemplate amalgamating the two methods in the future to attain an optimized final outcome. The data we have gathered could significantly contribute to broadening the scope of stereolithography applications, given that this technology presently represents one of the most precise, widespread, and accessible additive manufacturing methods.

**Keywords:** additive technologies, titanium powder, 3D part, sintering

**Acknowledgements:** The study was conducted within the framework of the state assignment NRC “Kurchatov Institute”.

**For citation:** Markov M.A., Cherebylo S.A., Ippolitov E.V., Kamaev S.V., Novikov M.M., Vnuk V.V. Transforming stereolithographic prototypes into metal or ceramic models by polymer substitution with titanium powder. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(2):61–70. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-2-61-70>

## Введение

Аддитивное изготовление моделей из различных материалов в настоящий момент широко используется во многих областях человеческой деятельности. Список таких технологий и материалов достаточно широк и регулярно пополняется новыми позициями [1–8]. Лазерная стереолитография, работающая с фотоотверждаемыми полимерами, – это одна из самых распространенных аддитивных технологий с широким выбором материалов и большим диапазоном цен на установки – от дорогих промышленных до дешевых бытовых устройств. Такие установки сохраняют первенство по точности изготавливаемых объектов.

Полимерные прототипы в дальнейшем могут быть преобразованы в детали из керамики или металла. Для этого используются такие методы, например, как формовка или литье по выжигаемым моделям. Но это также подразумевает наличие специального оборудования и соответствующего персонала.

Аддитивное изготовление керамических моделей имеет несколько реализованных решений. Из них стоит выделить послойное спекание порошковой керамики, отверждение фотополимеризующейся композиции с керамическим наполнителем и локальную экструзию наполненного керамикой материала [2–6]. Стоит заметить, что все эти технологии предполагают и стадию высокотемпературной обработки для удаления полимерного связующего, глянцеования поверхности, спекания дополнительной пропитки, заполняющей поры, и т.д. Аддитивное изготовление металлических моделей в настоящее время реализовано в виде послойного спекания металлических порошков, послойного формирования модели полимеризацией наполненной композиции и локальной экструзии наполненного материала (с последующим спеканием) [4–12].

В настоящей работе рассматривается возможность расширить область применения аддитивных стереолитографических установок, работающих с фотополимерами, за счет новых возможностей преобразования прототипов в керамические или металлические детали.

## Экспериментальная часть

Одним из вариантов решения задачи расширения области применения стереолитографических установок, по нашему мнению, было изготовление полимерных стереолитографических моделей со свободным объемом. Для таких моделей допускаются последующее холодное заполнение керамическим или металлическим порошком, а также стадия высокотемпературной обработки, чтобы удалить полимерную образующую модели (обжиг) и провести спекание металла или керамики (далее будет использован термин «спекание», не выделяя отдельно процесс выгорания полимера).

При спекании возможен синтез керамического соединения из вещества, которым предполагается заполнить тело модели [13; 14]. Стадия спекания по данной технологии аналогична методу с использованием наполненных смол.

Мы рассмотрели два простых способа получения моделей, пригодных для последующего заполнения другим материалом. Это изготовление тонкостенной обратной заполняемой модели – матрицы, и бесконтурной модели с высокой степенью свободного объема, равномерно распределенного по ее телу.

Получение обратной модели, или матрицы, проиллюстрировано на рис. 1. Под разработанную модель формируется матрица методом отступа от рабочей поверхности модели на заданную толщину, а также предусматривается отверстие для заполнения порошком и крышка, его закрывающая.

Этот вариант частично аналогичен спеканию в невыгораемой форме [15], но в нашем случае форма сгораемая, а ее сложность ограничивается только возможностями конструктора. В качестве альтернативы матричным моделям нами предложено использовать

оригинальные бесконтурные прототипы. Обычная стереолитографическая модель при изготовлении предполагает рисование контуров (внешних и внутренних) и штрихование пространства между ними. На горизонтальных внешних поверхностях выполняется более плотная наружная штриховка.

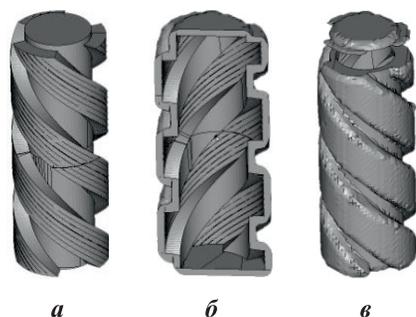
Бесконтурная технология подразумевает изготовление модели с некоторыми изменениями в традиционной стереолитографии, а именно:

- отмена контуров;
- отмена более плотной штриховки наружных поверхностей;
- использование на каждом слое штриховки только по одной из координат ( $X$  или  $Y$ ), чередуя направление штриховки через слой;
- увеличение шага штриховки.

Прореженная штриховка выполняет роль внутренней каркасной структуры, заполненной исходной жидкой смолой в ходе изготовления. По завершении процесса жидкая смола вытекает из внутреннего пространства модели самостоятельно либо выдувается сжатым воздухом.

На рис. 2 представлены традиционный и опробованный нами бесконтурный способы стереолитографического изготовления модели цилиндра.

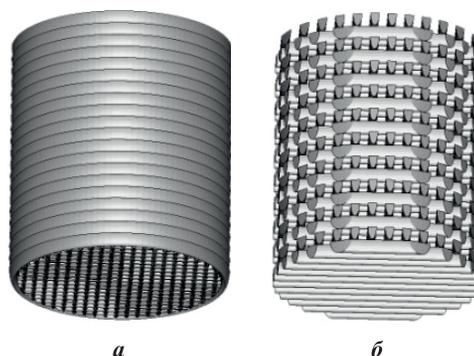
Полученная по такой технологии модель представляет собой открытую со всех сторон ячеистую полимерную конструкцию с равномерно распределенным внутри свободным объемом. Было экспериментально установлено, что при варьировании технологических параметров, таких как толщина слоя ( $h$ ) и шаг штриховки ( $H_s$ ), в диапазонах  $h = 100 \div 200$  мкм и  $H_s = 0,5 \div 0,9$  мм доля свободного объема в такой модели может колебаться от 30 до 80 %. Аналогичная внутренняя полая структура, заполняющая модель, может быть смоделирована конструктором или



**Рис. 1.** Построение матрицы модели для заполнения ее порошком спекаемого материала  
*a* – исходная модель, *б* – пустотелая матрица (в разрезе),  
*в* – модель матрицы с отделенной крышкой

**Fig. 1.** Stages of part matrix construction for powder filling with sintered material

*a* – initial model, *б* – hollow matrix (sectional view),  
*в* – model displaying the matrix with a separated closing lid



**Рис. 2.** Вид моделей, полученных по традиционной стереолитографической технологии (контур + штриховка  $X$ – $Y$ ) (*a*) и бесконтурно, с чередующейся через слой штриховкой  $X$  и  $Y$  (*б*)

**Fig. 2.** The models fabricated via conventional (contour +  $X$ – $Y$  hatching) (*a*) contourless (alternating  $X$  and  $Y$  hatching layer by layer) (*б*) stereolithography techniques

дизайнером, но в таком случае сложность модели скажется на размерах файла, увеличивая его на несколько порядков. Такой размер модели может затруднить или даже сделать невозможной дальнейшую обработку программами, подготавливающими ее к выращиванию. Бесконтурные модели достигают того же эффекта простой корректировкой технологии выращивания детали.

Для проведения тестовых экспериментов по замещению материала прототипа был выбран порошок титана с размером частиц 15–45 мкм. Титан является одним из самых востребованных металлов и в технике, и в медицине. Кроме того, титан, как и ранее использованный нами кремний, может выступать как промежуточный материал, который при соответствующих условиях способен образовывать керамические соединения (нитрид, оксид и карбид) с широким спектром конструктивных свойств [17–19].

Заполнение матричных моделей проводилось сухим способом засыпкой через открытую грань с последующим приклеиванием закрывающей крышки с использованием исходной смолы и УФ-лампы.

Для заполнения бесконтурных моделей готовилась водная суспензия с титановым порошком. Заполнение свободного объема моделей проводилось в вакуумной камере МК-mini («МК-Technology», Германия). Экспериментально нами было установлено, что наилучшие результаты достигаются при объемной доле наполнителя в суспензии примерно  $50 \pm 5\%$ .

После заполнения все образцы подвергались термической обработке. Спекание и матричных, и бесконтурных моделей проводилось в одинаковых условиях. Для этого использовалась печь СУОЛ-0.25.1/12-И1 (Россия). Температура спекания варьировалась от 900 до 1200 °С. Процесс проводился как при продувке газами (аргон, азот), так и при доступе атмосферного воздуха. Время спекания составляло не более 10 мин.

## Экспериментальные результаты

На рис. 3 приведены фотографии тестовых бесконтурных моделей на различных стадиях технологического процесса.

Полученная в результате спекания модель хорошо сохранила начальную форму и габариты, имела цвет исходного Ti-порошка и обладала достаточными механической прочностью и электрической проводимостью. Используемая печь удобна для обеспечения продувки газами (в нашем случае – Ar и N<sub>2</sub>) и не позволяет достигать температур выше 1200 °С. На поверхности моделей, полученных при Ar-продувке, присутствовало небольшое количество слабоспеченного порошка металла – рыхлый слой толщиной до 100 мкм. Спекание при меньших температурах (1000 и 1100 °С) также позволило получить целые детали, но с худшим качеством поверхности. Поскольку температура плавления титана составляет 1670 °С, то можно предположить, что повышение температуры процесса будет способствовать более высокому качеству конечной модели.

Как уже было отмечено, полученные образцы имели тот же цвет, что и исходный металлический порошок. В процессе спекания Ti-полимерной модели в аргоновой среде титан может реагировать с полимером исходного прототипа. В этих условиях возможно образование стехиометрического карбида титана TiC, который, как и Ti, проводит электрический ток, и ряда нестехиометрических карбидов Ti<sub>x</sub>C<sub>y</sub> [19; 20]. Согласно литературным данным при высоких температурах титан активно вступает в реакцию с атмосферными газами – азотом и кислородом, образуя соответственно нитрид и оксид титана. Причем с кислородом могут взаимодействовать не только металлический титан, но и его соединения, такие как карбид и нитрид [18–22].

При проведении спекания бесконтурных моделей в атмосфере азота были получены образцы, также сохраняющие исходную форму и габариты



Рис. 3. Тестовые бесконтурные образцы

*a* – стереолитографическая бесконтурная модель; *б* – та же модель, заполненная титановодяной суспензией;  
*в* – модель после 10 мин спекания при  $t = 1200\text{ °C}$  с продувкой аргоном

Fig. 3. Contourless samples

*a* – stereolithographic contourless model; *б* – the same model filled with titanium-water suspension;  
*в* – the model after a 10 min sintering at 1200 °C under argon purging

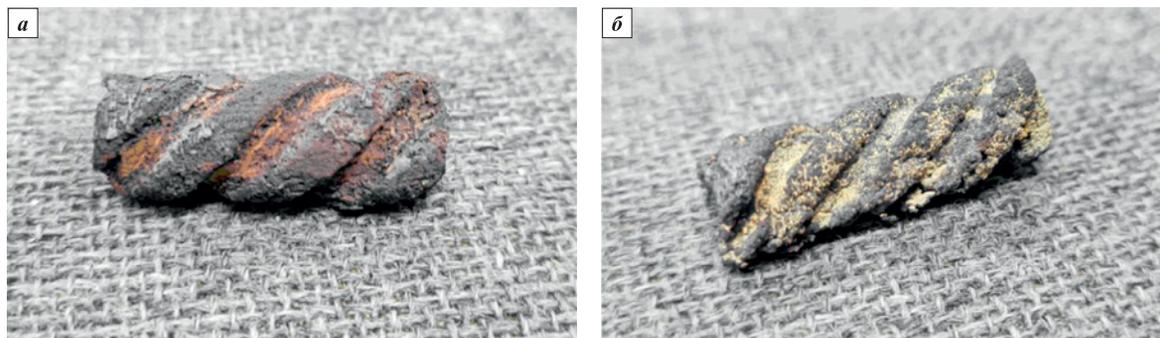


Рис. 4. Тестовые бесконтурные образцы после проведения спекания при  $t = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  с продувкой азотом (а) и в атмосферном воздухе (б)

Fig. 4. Counterless samples following heat treatment at  $t = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  under nitrogen purging (a) and in atmospheric air (b)

аналогично экспериментам в аргоновой среде. Они обладали электрической проводимостью, хотя для установления этого факта иногда приходилось зачищать поверхность образца. И нитрид, и карбид титана являются проводниками металлического типа (если речь идет о стехиометрических соединениях TiN или TiC), в то время как оксид  $\text{TiO}_2$  – диэлектриком [23–25].

При проведении спекания в атмосфере азота образцы приобрели рыже-бурый цвет, характерный для нитрида титана TiN (рис. 4, а). Однако при прекращении азотной продувки до полного остывания образцов на их поверхности образовался слой белого или желтого цвета, что характерно для оксида титана  $\text{TiO}_2$ . На рис. 4, б представлен образец, полученный при термообработке в атмосферном воздухе. Оба образца (рис. 4, а, б) имели несколько оплавленную поверхность, что особенно заметно при сравнении с образцом на рис. 3, в. Согласно справочным данным [26] энтальпия образования диоксида титана  $\Delta H_f^{\circ} = -944 \div -938$  кДж/моль (для разных модификаций), а нитрида  $\Delta H_f^{\circ} = -323$  кДж/моль. Сама структура

образцов в процессе спекания после удаления полимера была пористой, с разветвленной поверхностью. За счет протекания химической реакции температура на их поверхности повышалась, что и приводило к появлению локальных зон плавления материала.

Спекание матричных моделей проводилось аналогично вышеописанной процедуре для бесконтурных прототипов. На рис. 5 представлены этапы подготовки образца и результат спекания с продувкой аргоном.

На поверхности спеченной модели, особенно на выступающих частях, сформировался слой вещества оранжевого цвета. Похожая картина наблюдалась и на бесконтурных моделях с азотной продувкой, но там это происходило в местах заглублений. Полученные таким образом модели, как видно из рис. 5, в, точнее передают форму исходной модели. Механически это также крепкие детали, и оранжевый слой с поверхности может быть удален обработкой абразивными материалами или инструментом. После такой обработки деталь приобретает серый цвет, схожий с цветом титанового порошка.

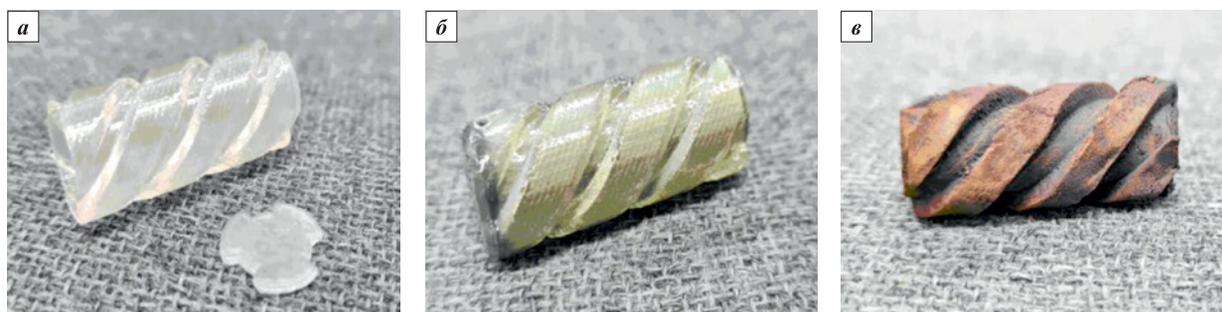


Рис. 5. Тестовые матричные объекты

а – стереолитографическая модель матрицы объекта с крышкой; б – заклеенная матрица, заполненная титановым порошком; в – образец после 10 мин спекания при  $t = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  с продувкой аргоном

Fig. 5. Matrix samples

а – stereolithographic part depicting a component matrix with a lid; б – sealed matrix filled with titanium powder; в – the sample after a 10 min sintering at  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  under argon purging

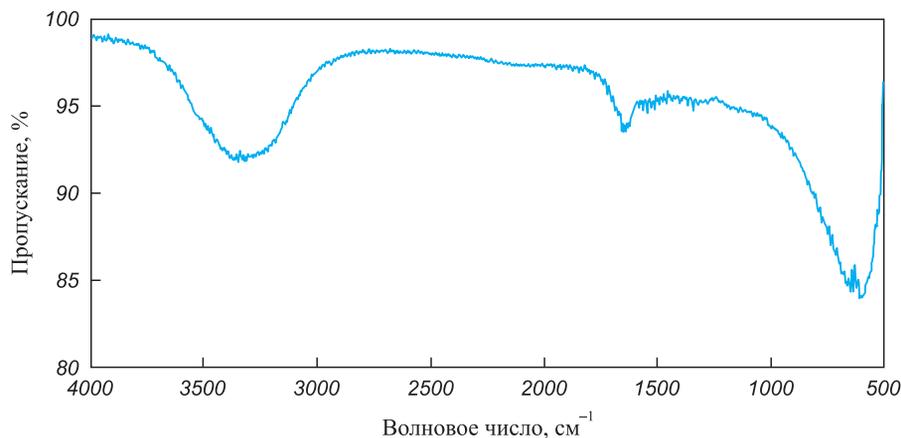


Рис. 6. FTIR спектр вещества с внешних выступающих частей поверхности матричного образца после 10 мин спекания при  $t = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  с продувкой аргоном

Fig. 6. FTIR spectrum analysis of substance from outer protruding parts of sintered matrix sample surface following 10 min sintering at  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  under argon purging

Спектроскопическое исследование (ИК-Фурье, FTIR) слоя вещества, снятого с поверхности матричных моделей, показало (рис. 6), что ближе всего этот результат к спектру нестехиометрического карбида  $\text{Ti}_3\text{C}_2$ . Линии, характерные для связей Ti–N, в полученном спектре отсутствуют [19; 27–34].

На рис. 7 и 8 представлены матричные образцы, полученные отжигом с продувкой азотом и на воздухе. В первом случае спеченные в атмосфере азота образцы имели более окисленную поверхность, чем при продувке воздухом. Подготовленные к спеканию матричные образцы были заполнены металлическим порошком достаточно плотно, как описано выше. От окружающей среды металл отделен самой матрицей, т.е. слоем отвержденного полимера. При нагреве в первую очередь начиналось горение, или термическое разложение этого полимера, а затем протекала реакция металла с продуктами такого разложения. Как было установлено ранее, в инертной аргоновой

среде это приводило к образованию на поверхности слоя из соединений титана с углеродом. Когда в ходе выгорания слой полимера истончался и оказывался проницаемым для атмосферного воздуха или других газов, процессы образования карбида и нитрида титана начинали конкурировать друг с другом [35; 36], и далее нитрид титана, реагируя с тяжелыми продуктами терморазложения полимера, содержащими достаточное количество кислорода, превращался в оксид. Окисление нитрида титана начинается при меньших температурах, чем карбида титана. Совокупность этих экзотермических реакций на поверхности образца приводила к дополнительному разогреву и оплавлению поверхности вне зависимости от температуры термообработки (см. рис. 7).

Образцы, отжигаемые в атмосферном воздухе (рис. 8), сильно отличались по внешнему виду от образцов с азотной продувкой. Для них также характерна зависимость от температуры отжига – чем она

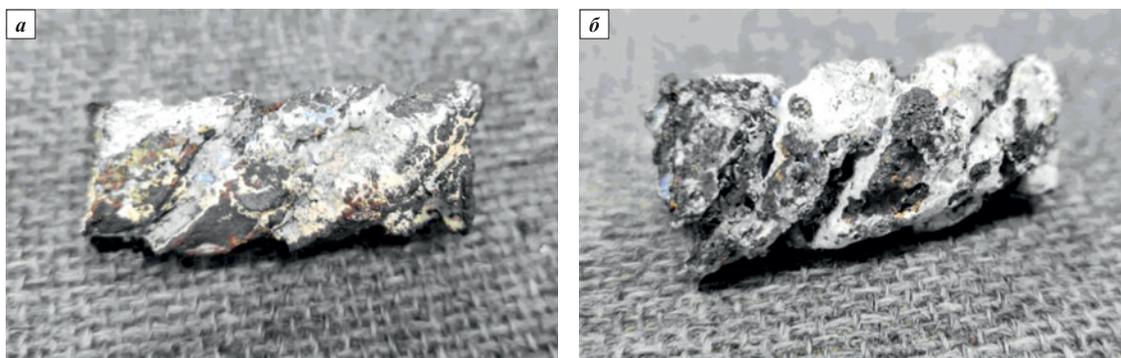


Рис. 7. Тестовые матричные образцы после спекания с продувкой азотом при  $t = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  (а) и  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  (б)

Fig. 7. Matrix samples following sintering under nitrogen purging at  $t = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  (a) and  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  (b)



**Рис. 8.** Тестовые матричные образцы после спекания на воздухе при  $t = 900\text{ °C}$  (а),  $1000\text{ °C}$  (б) и  $1100\text{ °C}$  (в)

**Fig. 8.** Matrix samples following sintering in air at  $t = 900\text{ °C}$  (a),  $1000\text{ °C}$  (b) and  $1100\text{ °C}$  (c)

ниже (в определенных пределах), тем лучше образец сохранял форму и тем чище была его поверхность. Также эти образцы, несмотря на присутствие атмосферного кислорода, характеризовались образованием незначительного количества оксида титана, и только при температуре выше  $1100\text{ °C}$ .

Такое протекание процесса спекания, как мы полагаем, связано с тем, что при доступе атмосферного кислорода полимерная матрица не разлагалась, а сгорала, и основные продукты такого сгорания ( $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ ) не задерживались на поверхности отжигаемого образца. Более того, отток горячих газообразных продуктов горения из зоны реакции затруднял попадание туда азота и кислорода. Сгорание полимера также приводило к снижению количества карбида на поверхности титана. При температуре спекания  $900\text{ °C}$  получались образцы с самой чистой (по сравнению с другими) поверхностью.

## Обсуждение результатов

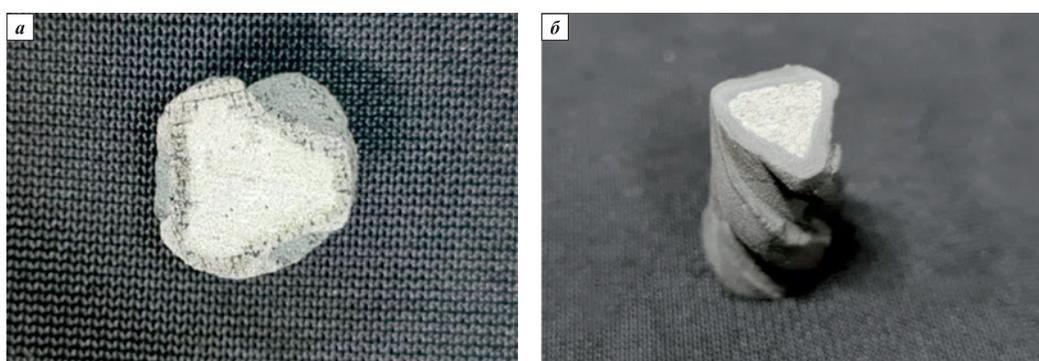
На рис. 9 представлены фотографии поперечных срезов образцов, спеченных с аргоновой продув-

кой. Бесконтурный образец по краям сохранил сетчатую структуру, обратную исходному прототипу, а в центре оказывалась область спеченного порошка, характеризующаяся несплошным точечным металлическим блеском. Матричный образец имел более темный наружный слой, но вся остальная его часть представляла собой блестящий металл.

Эти исследования доказывают возможность получения металлических 3D-моделей, имея в своем распоряжении стереолитографическую установку и не прибегая к литейным методам. Каждый из вариантов предлагаемой нами технологии имеет свои особенности, которые необходимо учесть на стадии разработки конечного технологического решения. Созданию рабочего технологического решения должна предшествовать стадия экспериментов с исследованием прочности получаемых моделей.

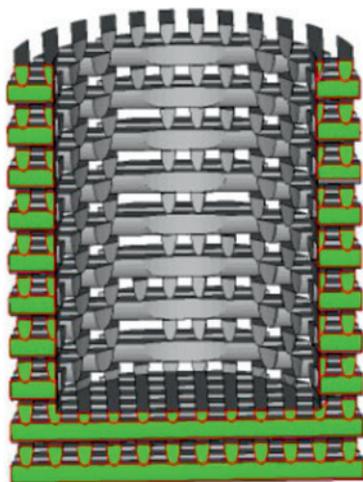
Моделям, изготовленным любым из рассмотренных способов, потребовалась постобработка с удалением наружного слоя материала, и это должно быть учтено на стадии компьютерного моделирования.

Нам представляется интересной идея объединения бесконтурной и матричной технологий в одну



**Рис. 9.** Срезы образцов, спеченных при  $t = 1000\text{ °C}$   
а – бесконтурный образец; б – матричный образец

**Fig. 9.** Cross-sections of a sample sintered at  $t = 1000\text{ °C}$   
a – counterless sample; б – matrix sample



**Рис. 10.** Модель цилиндрической детали в разрезе, имеющая бесконтурную оболочку и внутреннюю полость для последующего заполнения металлическим порошком или суспензией

**Fig. 10.** Cross-section of a cylindrical sample model with contourless shell and internal cavity for metal powder or suspension filling

посредством создания бесконтурной матрицы (рис. 10). Стенку такой матрицы предполагается заполнять металловодной суспензией, а внутреннюю полость – либо сухим порошком, либо той же суспензией. Подобранный технологический режим спекания, при котором наружная пористая часть будет слабоспеченной и легко удалится, конечная модель будет представлять собой спеченный порошок без каналов от полимерных элементов, контакты которого при отжиге с внешней средой будут минимальны.

## Заключение

Таким образом, проведенные нами эксперименты доказали реальную возможность преобразования стереолитографических прототипов в металлическую или металлокерамическую форму. На примере титана наглядно доказана возможность такого преобразования. Использование описанных прототипов расширяет область применения стереолитографических установок, делая их более универсальными. Предлагаемое решение не требует внесения каких-то изменений в фотополимер.

Аддитивные технологии, работающие с металлами или керамикой, как правило, предполагают использование значительно более дорогого оборудования, тогда как стереолитографические установки были и остаются одними из самых точных и доступных пользователям машин, работающих в аддитивной области.

Также стоит отметить, что предлагаемые методы позволяют получать модели с разной степенью пористости, что может быть важно не только в тех-

нических, но и в медицинских областях применения моделей.

## Список литературы / References

- Jacobs P.F. Introduction to rapid prototyping and manufacturing. rapid prototyping and manufacturing: Fundamentals of stereolithography. 1<sup>st</sup> ed. Dearborn, MI, USA: Society of Manufacturing Engineers, 1992. 434 p
- Baumers M., Dickens P., Tuck C., Hague R. The cost of additive manufacturing: machine productivity, economies of scale and technology-push. *Technological Forecasting and Social Change*. 2016;102:193–201. <https://doi.org/10.1016/j.techfore.2015.02.015>
- Bartolo P.J., Gaspar J. Metal filled resin for stereolithography metal part. *CIRP Annals-Manufacturing Technology*. 2008;57(1):235–238. <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2008.03.124>
- Colombo P., Mera G., Riedel R., Soraru G.D. Polymer-derived ceramics: 40 years of research and innovation in advanced ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2010;93(7):1805–1837. <https://doi.org/10.1002/9783527631940.ch57>
- Rice R.W. Ceramic fabrication technology. New York: CRC Press, 2003. 362 p.
- Gonzalez-Gutierrez J., Cano S., Schuschnigg S., Kukla C., Sapkota J., Holzer C. Additive manufacturing of metallic and ceramic components by the material extrusion of highly-filled polymers: A review and future perspectives. *Materials*. 2018;11(5):840. <https://doi.org/10.3390/ma11050840>
- Popovich A., Sufiarov V. Metal powder additive manufacturing. *New Trends in 3D Printing*. 2016;215–236. <https://doi.org/10.5772/63337>
- DebRoy T., Wei H.L., Zuback J.S., Mukherjee T., Elmer J.W., Milewski J.O., Beese A.M., Wilson-Heid A., Zhang A.W. Additive manufacturing of metallic components – Process, structure and properties. *Progress in Material Science*. 2018;92:112–224. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.10.001>
- Halloran J. W., Griffith M., Chu T-M. Stereolithography resin for rapid prototyping of ceramics and metals: Patent 6117612A (USA).1997.
- Mireles J., Espalin D., Roberson D., Zinniel B., Medina F., Wicker Fused R. Fused deposition modeling of metals. In: *Proceedings of 23<sup>rd</sup> Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium. An Additive Manufacturing Conference* (Austin Texas, 6–8 August 2012). 2012. P. 836–845.
- Liu B., Wang Y., Lin Z., Zhang T. Creating metal parts by fused deposition modeling and sintering. *Materials Letters*. 2020;263:127252. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.127252>
- Giberti H., Strano M., Annoni M. An innovative machine for fused deposition modeling of metals and advanced ceramics. In: *MATEC Web of Conferences (4<sup>th</sup> International Conference on Nano and Materials Science)*. 2016;43: 1–5. <https://doi.org/10.1051/mateconf/20164303003>
- Внук В.В., Ипполитов Е.В., Камаев С.В., Марков М.А., Новиков М. М., Чербыло С. А. Исследование процес-

- са лазерной фотополимеризации композитных материалов на основе метакриловых олигомеров и порошка кремния. *Химическая физика*. 2020;39(9):88–93. <https://doi.org/10.31857/s0207401x20090137>
- Vnuk V.V., Ippolitov E.V., Kamaev S.V., Markov M.A., Novikov M.M., Cherebylo S.A. Investigation of the process of laser photopolymerization of composite materials based on methacrylic oligomers and silicon powder. *Khimicheskaya fizika*. 2020;39(9):88–93. (In Russ.). <https://doi.org/10.31857/s0207401x20090137>
14. Markov M., Vnuk V., Ippolitov E., Kamayev S., Cherebylo S. The prospects for transforming stereolithographic parts from polymer to ceramic by using powder silicon as photocurable resin filler. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2020;111:1863–1871. <https://doi.org/10.1007/s00170-020-06239-0>
  15. Кисеев В.М., Напоминающий А.С. Способ получения пористого титана: Патент RU2407817 (РФ). 2010.
  16. Евсеев А.В., Лазарянец В.Э., Марков М.А., Михлин В.С., Суровцев М.А., Ферштут Е.В. Жидкая фотополимеризующая композиция для лазерной стереолитографии: Патент 2395827 (РФ). 2008.
  17. Gotman I., Gutmans E.Y. Titanium nitride-based coatings on implantable medical devices. *Advanced Biomaterials and Devices in Medicine*. 2014;1:53–73.
  18. Shabalin I.L., Roach D.L. Oxidation of titanium carbide-graphite hetero-modulus ceramics with low carbon content: I. Phenomenological modeling of the ridge effect. *Journal of the European Ceramic Society*. 2008;28(16):3165–3176. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.04.035>
  19. Li Y., Zhou X., Wang J., Deng Q., Li M., Du S., Han Y-H., Lee J., Huang Q. Facile preparation of *in situ* coated  $Ti_3C_2T_x/Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  composites and their electromagnetic performance. *RSC Advances*. 2017;7(40):24698–24708. <https://doi.org/10.1039/C7RA03402D>
  20. Lee J.-Y., Jo W.-K. Control of methyl tertiary-butyl ether via carbon-doped photocatalysts under visible-light irradiation. *Environmental Engineering Research*. 2012;12(4):179–184. <https://doi.org/10.4491/eer.2012.17.4.179>
  21. Gray B.M., Hector A.L., Jura M., Owen J.R., Whittam J. Effect of oxidative surface treatments on charge storage at titanium nitride surface for super capacitor applications. *Journal of Materials Chemistry: A*. 2017;5(9):4550–4559. <https://doi.org/10.1039/C6TA08308K>
  22. Pambudi A.B., Kurniawati R., Iryani A., Hartanto D. Effect of calcination temperature in the synthesis of carbon doped  $TiO_2$  without external carbon source. In: *The 3<sup>rd</sup> International Seminar on Chemistry: AIP Conference Proceedings, 2018* (Surabaya, Indonesia, 18–19 July 2018). P. 020074. <https://doi.org/10.1063/1.5082479>
  23. Ishkov A.V., Sagalakov A.M. Electric conductivity of composites containing nonstoichiometric titanium compounds. *Technical Physics Letters*. 2006;32(5):377–378. <https://doi.org/10.1134/S1063785006050038>
  24. Ghidui M., Lukatskaya M.R., Zhao M.-Q., Gogots Y.I., Barsoum M. Conductive two-dimensional titanium carbide “clay” with high volumetric capacitance. *Nature*. 2014;516(7529):78–81. <https://doi.org/10.1038/nature13970>
  25. Andrievskii R.A., Alekseev S.A., Dzodziev G.T., Dzenladze A.Z., Travushkin G.G., Turchin V.N., Chertovich A.F. Physicomechanical properties of titanium carbide with titanium nitride additions. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 1980;19:612–615.
  26. Химическая энциклопедия. Т. 4. Москва: Большая российская энциклопедия, 1995. С. 1176–1178.
  27. Chen C., Liu F., Li S., Wang N., Popov A., Jiao M., Wei T., Li Q., Dunsch L., Yang S. Titanium/yttrium mixed metal nitride clusterfullerene  $TiY_2N@C_{80}$ : synthesis, isolation, and effect of the group-III metal. *Inorganic Chemistry*. 2012;51:3039–3045. <https://doi.org/10.1021/ic202354u>
  28. Wang X.B., Ding C.F., Wang L.S. Vibrational resolved photoelectron spectra of  $TiC_x^-$  ( $x = 2–5$ ) clusters. *The Journal of Physical Chemistry: A*. 1997;101(42):7699–7701. <https://doi.org/10.1021/jp971838k>
  29. Snyder M.Q., McCool B.A., DiCarlo J., Tripp C.P., Desisto W. An infrared study of the surface chemistry of titanium nitride atomic layer deposition on silica from  $TiCl_4$  and  $NH_3$ . *Thin Solid Films*. 2006;514(1-2):97–102. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.03.013>
  30. Leon A., Reuquen P., Garin C., Segura R., Vargas P., Zapata P., Orihuela P. FTIR and Raman characterization of  $TiO_2$  nanoparticles coated with polyethylene glycol as carrier for 2-methoxyestradiol. *Applied Sciences*. 2017;7(49):1–9. <https://doi.org/10.3390/app7010049>
  31. Foratirad H., Baharvandi H.R., Maragheh M.G. Chemorheological behavior of aqueous titanium carbide suspension and evaluation of the gelcasted green body properties. *Material Research*. 2017;20(1):175–182. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0410>
  32. Schramke K., Qin Y., Held J.T., Mkhoyan K.A., Kortshagen U. Nonthermal plasma synthesis of titanium nitride nanocrystals with plasmon resonances at near-infrared wavelength relevant to photothermal therapy. *ACS Applied Nano Materials*. 2018;1:2869–2876. <https://doi.org/10.1021/acsnm.8b00505>
  33. Spectra base. URL: <https://spectrabase.com/spectrum/IKP1d7RLMfa> (accessed: 18.05.2023).
  34. Kaviyarasu K., Thema F.T., Manikandan E., Maaza M.  $TiO_2$  doped graphene oxide (GO) wrinkle nanosheets by wet-chemical method. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*. 2016;7129:722.
  35. Jiao K., Zhang J., Liu Z., Kuang S., Liu Y., Liu F. Dissection investigation of Ti(C,N) behavior in blast furnace hearth during vanadium titanomagnetite smelting. *ISIJ International*. 2017;57(1):48–54. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2016-419>
  36. Wang B., Matsumaru K., Ishiyama H., Yang J., Ishizaki K., Matsushita J. Low temperature oxidation of titanium nitride under high oxygen pressure by  $O_2$ -HIP. In: *Proc. International Conference on Hot Isostatic Pressing Kobe* (Japan, 12–14 April 2011). *Journal of Materials online*. <https://doi.org/10.2240/azojomo3038>

## Сведения об авторах



**Михаил Александрович Марков** – науч. сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»  
 **ORCID:** 0000-0003-1054-2615  
 **E-mail:** Lc250@mail.ru

**Светлана Александровна Чербыло** – науч. сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»  
 **ORCID:** 0000-0003-0502-9681  
 **E-mail:** Svetlana.cherebylo@rambler.ru

**Евгений Викторович Ипполитов** – науч. сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»  
 **ORCID:** 0000-0002-0622-6727  
 **E-mail:** ippevg@yandex.ru

**Сергей Валентинович Камаев** – науч. сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»  
 **ORCID:** 0000-0001-7423-1264  
 **E-mail:** ksv6@rambler.ru

**Михаил Михайлович Новиков** – ст. науч. сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»  
 **ORCID:** 0000-0003-0626-793X  
 **E-mail:** novikov@rambler.ru

**Вячеслав Владимирович Внук** – мл. науч. сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»  
 **ORCID:** 0000-0003-2536-6626  
 **E-mail:** ren651@mail.ru

## Information about the Authors

**Mikhail A. Markov** – Researcher, National Research Centre “Kurchatov Institute”  
 **ORCID:** 0000-0003-1054-2615  
 **E-mail:** Lc250@mail.ru

**Svetlana A. Cherebylo** – Researcher, National Research Centre “Kurchatov Institute”  
 **ORCID:** 0000-0003-0502-9681  
 **E-mail:** Svetlana.cherebylo@rambler.ru

**Evgeniy V. Ippolitov** – Researcher, National Research Centre “Kurchatov Institute”  
 **ORCID:** 0000-0002-0622-6727  
 **E-mail:** ippevg@yandex.ru

**Sergey V. Kamaev** – Researcher, National Research Centre “Kurchatov Institute”  
 **ORCID:** 0000-0001-7423-1264  
 **E-mail:** ksv6@rambler.ru

**Mikhail M. Novikov** – Senior Researcher, National Research Centre “Kurchatov Institute”  
 **ORCID:** 0000-0003-0626-793X  
 **E-mail:** novikov@rambler.ru

**Vyacheslav V. Vnuk** – Junior Researcher, National Research Centre “Kurchatov Institute”  
 **ORCID:** 0000-0003-2536-6626  
 **E-mail:** ren651@mail.ru

## Вклад авторов



## Contribution of the Authors

**М. А. Марков** – разработка компьютерных моделей, участие в проведении экспериментов, обсуждении результатов и написании статьи.

**С. А. Чербыло** – проведение экспериментов (стереолитографическая часть), участие в написании статьи.

**Е. В. Ипполитов** – проведение экспериментов (подготовка моделей и термическая стадия), участие в обсуждении результатов.

**С. В. Камаев** – участие в обсуждении результатов, написании статьи.

**М. М. Новиков** – проведение экспериментов (заполнение моделей порошковым наполнителем), участие в обсуждении результатов.

**В. В. Внук** – проведение экспериментов (термическая стадия, спектроскопия).

**M. A. Markov** – contributed to computer model development, participated in conducting experiments, discussions of results, and paper writing.

**S. A. Cherebylo** – conducted experiments related to the stereolithographic component, contributed to paper writing.

**E. V. Ippolitov** – conducted experiments involving model preparation and the heat treatment stage, participated in result discussions.

**S. V. Kamaev** – contributed to result discussions and paper writing.

**M. M. Novikov** – conducted experiments related to filling models with powder filler, participated in result discussions.

**V. V. Vnuk** – conducted experiments related to the heat treatment stage and spectroscopy.

Статья поступила 06.12.2022 г.  
Доработана 19.07.2023 г.  
Принята к публикации 21.07.2023 г.

Received 06.12.2022  
Revised 19.07.2023  
Accepted 21.07.2023



**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)**

