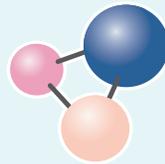


ISSN 1997-308X
eISSN 2412-8767

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ



ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ
И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

POWDER METALLURGY
AND FUNCTIONAL COATINGS

2024

Том 18 № 3
Vol. 18 No. 3

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 № 3
Vol. 18 No. 3

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

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

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

Подписано в печать 20.06.2024. Формат 60×90 1/8
Бум. офсетная № 1. Печать цифровая. Усл. печ. л. 10,75
Заказ 20000. Цена свободная
Отпечатано в типографии Издательского Дома МИСИС
119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1
Тел./факс: +7 (499) 236-76-17



© НИТУ МИСИС, Москва, 2024



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

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

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: A.A. Kudinova

Executive Editor: O.V. Sosnina

Layout Designer: V.V. Rasenets

Signed print 20.06.2024. Format 60×90 1/8
Offset paper No. 1. Digital printing. Quires 10.75

Order 20000. 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

Процессы получения и свойства порошков

**Авдеева Ю.А., Лужкова И.В.,
Мурзакаев А.М., Ермаков А.Н.**
Плазмохимический синтез высокодисперсных
структур «ядро–оболочка» из механической смеси
карбида титана с никелидом титана 5

Теория и процессы формования и спекания порошковых материалов

**Дорофеев В.Ю., Бессарабов Е.Н., Свиридова А.Н.,
Иванова И.В., Свистун Л.И., Водолаженко Р.А.**
Структура и свойства горячештампованного
порошкового биметалла типа «сталь–бронза»
с добавками SiC 16

Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы

Песин В.А., Васильева М.В., Осмаков А.С.
Особенности метода секущих, используемого
для определения размера зерна в сплавах WC–Co 28

**Суворова В.С., Непапущев А.А.,
Суворов Д.С., Кусков К.В., Московских Д.О.**
Самораспространяющийся высокотемпературный
синтез и искровое плазменное спекание
высокоэнтропийного карбонитрида (Hf,Ta,Nb)(C,N) 38

Пористые материалы и биоматериалы

Агеева М.В., Демин В.А., Демина Т.В.
Физико-математическая модель доставки
паров кремния в ходе высокотемпературного
силицирования пористых углеродных материалов 49

Материалы и покрытия, получаемые методами аддитивных технологий

Фарбер Э.М., Борисов Е.В., Попович А.А.
Особенности получения образцов сплава TiNi
методом СЛС из коммерческих порошков
с повышенным содержанием кислорода 62

**Бубнёнков Б.Б., Жармухамбетов А.С.,
Иванов И.А., Юдин А.В., Такташов А.Е.,
Старков А.М., Шаратов И.С., Алексеева Е.М.**
Исследование влияния технологических параметров
на свойства образцов из SiC, получаемых методом
селективного лазерного спекания. Часть 1 71

Хроника

Памяти Льва Иосифовича Клячко 85

Production Processes and Properties of Powders

**Avdeeva Yu.A., Luzhkova I.V.,
Murzakaev A.M., Ermakov A.N.**
Plasma-chemical synthesis of highly dispersed
core–shell structures from a mechanical mixture
of titanium carbide and titanium nickelide 5

Theory and Processes of Formation and Sintering of Powder Materials

**Dorofeyev V.Yu., Bessarabov E.N., Sviridova A.N.,
Ivanova I.V., Svistun L.I., Vodolazhenko R.A.**
Structure and properties of hot-forged
powder steel–bronze bimetal with SiC additives 16

Refractory, Ceramic, and Composite Materials

Pesin V.A., Vasilyeva M.V., Osmakov A.S.
Features of the linear intercept method used
for measuring the grain size in WC–Co hardmetals 28

**Suvorova V.S., Nepapushev A.A.,
Suvorov D.S., Kuskov K.V., Moskovskikh D.O.**
Self-propagating high-temperature synthesis
and spark plasma sintering of high-entropy
(Hf,Ta,Nb)(C,N) carbonitride 38

Porous Materials and Biomaterials

Ageeva M.V., Demin V.A., Demina T.V.
Physical and mathematical model of the silicon
vapor transport during high-temperature silicification
of a porous carbon media 49

Materials and Coatings Fabricated Using the Additive Manufacturing Technologies

Farber E.M., Borisov E.V., Popovich A.A.
Features of obtaining TiNi alloy samples
from commercial powders with high oxygen content
using the SLM technique 62

**Bubnenkov B.B., Zharmukhambetov A.S.,
Ivanov I.A., Yudin A.V., Taktashov A.E.,
Starkov A.M., Sharapov I.S., Alekseeva E.M.**
Investigation of influence of technological
parameters on the properties of SiC samples fabricated
by selective laser sintering. Part 1 71

Chronicle

In memory of Lev Iosifovich Klyachko 85



УДК 546.261'82'74-047.84-022.532

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-3-5-15>Научная статья
Research article

Плазмохимический синтез высокодисперсных структур «ядро–оболочка» из механической смеси карбида титана с никелидом титана

Ю. А. Авдеева¹✉, И. В. Лужкова¹, А. М. Мурзакаев², А. Н. Ермаков¹¹ Институт химии твердого тела УрО РАН

Россия, 620990, Свердловская обл., г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

² Институт электрофизики УрО РАН

Россия, 620216, Свердловская обл., г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 106

✉ y-avdeeva@list.ru

Аннотация. Проведены исследования, направленные на формирование ультрадисперсных и нанокристаллических структур «ядро–оболочка» на основе тугоплавких соединений титана с никелем в ходе плазмохимического синтеза механической смеси TiC и TiNi в низкотемпературной азотной плазме. Охлаждение происходило в интенсивно закрученном потоке газообразного азота в закалочной камере. Продукты переработки сепарировались в условиях циклона вихревого типа и тканевого фильтра рукавного типа. После переработки продукты подвергались капсулированию, направленному на понижение пирофорности для длительного хранения полученных высокодисперсных порошков в нормальных условиях. Переработанные порошковые продукты плазмохимического синтеза исследовались методами рентгенографии, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и измерения плотности. Дополнительно, для уточнения среднего размера частиц, проводились измерения удельной поверхности по методике ВЕТ. Результаты аппаратных исследований показали наличие ультра- и нанодисперсных частиц со структурой «ядро–оболочка» в порошковых продуктах. Эти частицы включали карбидно-нитридные соединения титана в качестве тугоплавкого ядра и металлический никель в виде металлической оболочки. Дополнительно зафиксировано присутствие сложного титан-никелевого нитрида $Ti_{0,7}Ni_{0,3}N$. Нанокристаллическая фракция по результатам прямых измерений характеризуется средним размером частиц $18,9 \pm 0,2$ нм. На основе полученных результатов исследований была сформирована химическая модель кристаллизации структур «ядро–оболочка» TiC_xN_y-Ni , реализуемая в условиях закалочной камеры со скоростью кристаллизации 10^5 °C/с. Для составления модели использовались справочные данные о температурах кипения и кристаллизации элементов и соединений, входящих в состав высокодисперсных композиций и зафиксированных рентгенографически, а также зависимости $\Delta G(t)$ для TiC и TiN.

Ключевые слова: никелид титана, карбид титана, плазмохимический синтез, низкотемпературная плазма, рентгенофазовый анализ, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

Благодарности: Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН (тема № 124020600024-5).

Для цитирования: Авдеева Ю.А., Лужкова И.В., Мурзакаев А.М., Ермаков А.Н. Плазмохимический синтез высокодисперсных структур «ядро–оболочка» из механической смеси карбида титана с никелидом титана. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2024;18(3):5–15. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-3-5-15>

Plasma-chemical synthesis of highly dispersed core–shell structures from a mechanical mixture of titanium carbide and titanium nickelide

Yu. A. Avdeeva¹ , I. V. Luzhkova¹, A. M. Murzakaev², A. N. Ermakov¹

¹ Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch, Russian Academy of Sciences

91 Pervomaiskaya Str., Yekaterinburg, Sverdlovsk Region 620990, Russia

² Institute of Electrophysics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences

106 Amundsen Str., Yekaterinburg, Sverdlovsk Region 620216, Russia

 y-avdeeva@list.ru

Abstract. In this paper, we studied the formation of ultrafine and nanocrystalline core–shell structures based on refractory compounds of titanium with nickel during plasma-chemical synthesis of a mechanical mixture of TiC and TiNi in a low-temperature nitrogen plasma. Cooling took place in an intensely swirling nitrogen flow in a quenching chamber. The derived products were separated in a vortex-type cyclone and a bag-type fabric filter. After processing, the products were subjected to encapsulation aimed at reducing the pyrophoricity for long-term storage of the resulting finely dispersed powders under normal conditions. *X*-ray diffraction and high-resolution transmission electron microscopy were used to study the resulting powder products of plasma-chemical synthesis, and density measurements were conducted. Additionally, to define the average particle size more accurately, the specific surface was measured using the BET method. The instrumental research revealed the presence of ultra- and nanodispersed particles with a core–shell structure in the powder products. These particles included titanium carbide-nitride compounds as a refractory core and metallic nickel as a metallic shell. In addition, the presence of complex titanium-nickel nitride $Ti_{0.7}Ni_{0.3}N$ was recorded. According to direct measurements, the average particle size of the nanocrystalline fraction is 18.9 ± 0.2 nm. The obtained research results enabled us to develop a chemical model of crystallization of TiC_xN_y -Ni core–shell structures, which is implemented in a hardening chamber at a crystallization rate of 10^5 °C/s. To fabricate the model, we used the reference data on the boiling and crystallization temperatures of the elements and compounds being a part of highly dispersed compositions and recorded by *X*-ray diffraction, as well as the $\Delta G(t)$ dependences for TiC and TiN.

Keywords: titanium nickelide, titanium carbide, plasma-chemical synthesis, low-temperature plasma, *X*-ray phase analysis, high-resolution transmission electron microscopy

Acknowledgements: The work was carried out in accordance with the state assignment for the Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (theme No. 24020600024-5).

For citation: Avdeeva Yu.A., Luzhkova I.V., Murzakaev A.M., Ermakov A.N. Plasma-chemical synthesis of highly dispersed core–shell structures from a mechanical mixture of titanium carbide and titanium nickelide. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(3):5–15. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-3-5-15>

Введение

Нанокристаллическое состояние вещества в настоящее время широко исследуется [1–5] ввиду ряда уникальных физико-химических и физико-механических свойств, определенных высокой дисперсностью частиц. Так, например, к наиболее производительным способам формирования нанокристаллических материалов можно отнести плазмохимический синтез в низкотемпературной газовой плазме [6]. С точки зрения фундаментальных исследований [7], в условиях плазмохимического синтеза в низкотемпературной газовой плазме протекают «квазиравновесные» процессы, позволяющие использовать закономерности равновесной термодинамики для расчета конечного состояния реагирующей системы.

Организация структур «ядро–оболочка» заданного состава в ходе синтеза ультра- и нанодисперс-

ных материалов на основе тугоплавких соединений IV–VIA подгрупп Периодической системы Менделеева с участием таких металлов, как Ni и Co, позволяет формировать композитные порошковые продукты, пригодные к непосредственному использованию. Одним из технологических примеров может служить применение наноматериалов, полученных в ходе плазмохимического синтеза в низкотемпературной азотной плазме, на основе тугоплавких соединений титана, ванадия, циркония и других элементов IV–VIA подгрупп, в качестве модификаторов литейного производства сталей и цветных сплавов, как это описано в [8–10]. В процессе внепечной обработки сталей нанокристаллические материалы различными способами вводятся в ковш, относительно равномерно распределяются по всему объему расплава стали или цветного сплава, выполняя роль

искусственных зародышей в процессе кристаллизации. Металлические составляющие композитных нанокристаллических частиц, в свою очередь, служат буферным слоем между расплавом и тугоплавким ядром, предохраняя последнее от преждевременного твердофазного растворения. Введение микроколичеств таких модификаторов улучшает физико-механические характеристики литых материалов с сохранением их заданного химического состава.

С другой стороны, тугоплавкие соединения на основе элементов IV–VIA подгрупп Периодической системы, обладающие высокими значениями твердости, применяются в качестве основы инструментальных материалов [11]. Связующими фазами являются металлы и их интерметаллидные соединения, позволяющие формировать металлокерамические композиции, где матрица, представленная зернами тугоплавких соединений, в процессе высокотемпературного спекания в вакууме с участием жидкой фазы пропитывается металлическим расплавом. Закономерности таких процессов для различных порошковых композиций на основе карбонитрида титана $TiC_{0,5}N_{0,5}$ ранее были описаны в работах [12–16].

Основная цель представленной работы – изучение закономерностей формирования ультрадисперсных и нанокристаллических частиц со структурой «ядро–оболочка» в условиях плазмохимического синтеза механической смеси $TiC-TiNi$ (1:1) в низкотемпературной азотной плазме.

Методика исследований

В качестве исходных компонентов шихты для плазмохимического синтеза использовались микрокристаллические порошки карбида титана (50 мкм) и никелида титана (40 мкм). Для осуществления плазмохимического синтеза применялась промышленная плазмохимическая установка, описанная в работе [6], производительность которой может достигать 1 т/ч, что подтверждает целесообразность технологии в плане ее себестоимости.

Мощность плазмохимической установки (ФГУП ГНИИХТЭОС, г. Саратов) составляла 25 кВт, напряжение – 200–220 В, сила тока – 100–110 А, скорость потока плазмы – 55 м/с, расход газообразного азота в плазменном реакторе – 25–30 м³/ч (из них на плазмообразование – 6 м³/ч, стабилизацию и закалку – 19–24 м³/ч). Расход исходной механической смеси составлял 200 г/ч.

Переработанный ультрадисперсный и нанокристаллический порошок пневмотранспортом перемещался для сепарации в циклон вихревого типа и тканевый фильтр рукавного типа. В качестве газотранспортера использовался азот. После остывания

производился медленный напуск воздуха в узлы сепарации для формирования тонкой пассивирующей оксидной пленки. Следующим этапом пассивации являлось капсулирование в специализированном узле плазмохимической установки (капсуляторе), обеспечивающем длительное хранение высокодисперсных материалов в нормальных условиях. Более подробно технологическая схема плазмохимического синтеза в низкотемпературной азотной плазме, выполненного по схеме плазменной переконденсации, описана в работе [6].

Переработанные в виде ультрадисперсного и нанокристаллического порошков структуры «ядро–оболочка» исследовались методами рентгенографии (рентгеновский дифрактометр SHIMADZU XRD 7000, CuK_{α} -катод, Япония) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) (просвечивающий электронный микроскоп JEOL JEM 2100, Япония). Результаты рентгенографических исследований обрабатывались с применением программного обеспечения WinXPOW (база данных ICDD) для определения фазового состава полученных структур «ядро–оболочка». Кристаллографические параметры фазовых составляющих уточнялись в программном пакете «PowderCell 2.3» с применением картотеки ICSD, размещенной на электронной платформе «Springer Materials». Обработка электронно-микроскопических изображений на предмет измерения размеров частиц производилась в программном обеспечении «Measurer» с дополнительной обработкой в стандартных математических редакторах для построения гистограмм распределения и определения среднего размера частиц. Высокоразрешенные изображения обрабатывались в программном обеспечении «DigitalMicrograph 7.0». Результаты измерений межплоскостных расстояний сопоставлялись с картотекой базы данных ICDD для уточнения фазового состава и определения локальных состояний дополнительно обнаруженных фаз.

Плотность конечных продуктов синтеза оценивалась с помощью гелиевого пикнометра (AccuPyc II 1340 V1.09, Micromeritics, США). Измерения удельной поверхности по методике BET проводились на анализаторе удельной поверхности (Gemini VII 2390 V1.03 (V1.03t), США). На основе данных о плотности и удельной поверхности был рассчитан средний размер частиц для каждой из переработанных фракций [17].

Результаты и их обсуждение

Результаты рентгенографических исследований фракций структур «ядро–оболочка», полученных в процессе плазмохимического синтеза в низкотем-

пературной азотной плазме механической смеси TiC с TiNi, представлены на рис. 1 и в таблице. Тугоплавкая фаза в обеих фракциях дисперсных материалов представлена кубическими соединениями.

В процессе уточнения параметров элементарных ячеек было установлено, что при кристаллизации в условиях закалочной камеры со скоростью 10^5 °C/c

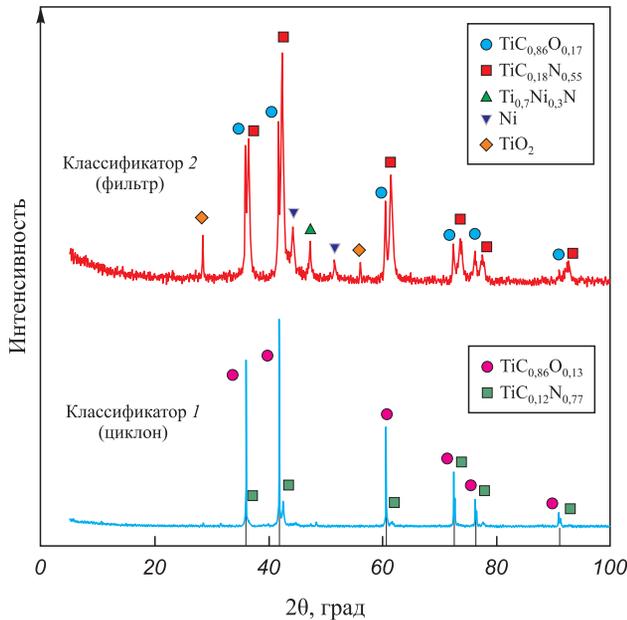


Рис. 1. Рентгенограммы высокодисперсных фракций, полученных из механической смеси TiC–TiNi (1:1) в процессе плазмохимического синтеза в низкотемпературной азотной плазме

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of highly dispersed fractions obtained from a mechanical mixture of TiC and TiNi (1:1) during plasma-chemical synthesis in a low-temperature nitrogen plasma

в каждой из фракций формируется оксикарбидная и карбонитридная фазы различного состава, как указано в таблице. Состав карбонитрида формируется с преобладающим количеством азота в неметаллической подрешетке.

Фаза Ni кубической модификации (пр. гр. *Fm-3m*), по результатам рентгенографии, наблюдается только во фракции тканевого фильтра, где ее количество определено в размере 5 мас. % (см. таблицу). Одновременно с этим на рентгенограмме порошковой композиции из фильтра присутствует сложный титан-никелевый нитрид $Ti_{0,7}Ni_{0,3}N$ в количестве 5 мас. %. Исходя из данных рентгенограмм (см. рис. 1), титан-никелевый нитрид $Ti_{0,7}Ni_{0,3}N$, визуализация которого была представлена в работе [18], находится в сильнодеформированном состоянии, ответственном за изменение интенсивностей [19]. Это характеризуется преимущественной ориентацией кристаллической решетки, в соответствии с [20], что может быть обеспечено высокой скоростью кристаллизации получаемых порошков. Вопросы практического получения и идентификации $Ti_{0,7}Ni_{0,3}N$ на примере структуры «ядро–оболочка» TiN–Ni, исследованной в рамках просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, изложены в работе [21]. Фаза TiO_2 рутильной модификации формируется в процессе принудительного подкисления путем медленного натекания воздуха в классификаторы 1 и 2, ее доля составляет 2 мас. %.

Измерения пикнометрической плотности и удельной поверхности методом ВЕТ, представленные в таблице, показали, что сформированные структуры «ядро–оболочка» отличаются по значениям плотности. Этот эффект можно связать с количественным наполнением переработанных композиций.

Фазовый состав, плотность (ρ), удельная поверхность ($S_{уд}$) и расчетное значение среднего размера полученных частиц (d_{cp}) из механической смеси TiC–TiNi (1:1) после плазмохимического синтеза в низкотемпературной азотной плазме

Phase composition, density (ρ), specific surface area (S_{sp}) and the calculated value of the average size of the resulting particles (d_{av}) from the mechanical mixture of TiC and TiNi (1:1) after plasma-chemical synthesis in a low-temperature nitrogen plasma

Фракция	Фазовый состав	Пространственная группа	Доля фазы, мас. %	Параметр решетки, нм	ρ , г/см ³	$S_{уд}$, м ² /г	d_{cp} , мкм
Классификатор 1 (циклон)	$TiC_{0,86}O_{0,13}$	<i>Fm-3m</i>	86	$a = 0,43162$	5,99	5,27	0,19
	$TiC_{0,12}N_{0,77}$	<i>Fm-3m</i>	14	$a = 0,42496$			
Классификатор 2 (фильтр)	TiC	<i>Fm-3m</i>	44	$a = 0,43222$	5,66	106,00	0,01
	$TiC_{0,18}N_{0,55}$	<i>Fm-3m</i>	44	$a = 0,42606$			
	Ni	<i>Fm-3m</i>	5	$a = 0,35406$			
	TiO_2	<i>P42/mnm</i>	2	$a = 0,44860$ $c = 0,29859$			
	$Ti_{0,7}Ni_{0,3}N$	<i>P-6m2</i>	5	$a = 0,29735$ $c = 0,28934$			

Визуализация структуры «ядро–оболочка» на примере нанокристаллической фракции из классификатора 2 – тканевого фильтра рукавного типа – подтверждена методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (рис. 2).

На рис. 2, *а, б* представлена общая картина, по которой можно судить о том, что фракция из фильтра действительно является нанодисперсной, так как средний размер частиц по результатам 767 измерений равен $18,9 \pm 0,2$ нм – гистограмма распределения размеров частиц приведена на рис. 2, *в*.

Наличие структуры «ядро–оболочка» определяется присутствием высококонтрастных областей на периферии зерен, а сами зерна имеют как округлую, так и угловатую форму, как показано на рис. 3.

На рис. 3 представлены результаты фиксации металлического никеля (участок 1) и карбида титана TiC (участок 2). По результатам измерений межплоскостных расстояний на участке 1 металлический Ni кубической (пр. гр. *Fm-3m*) модификации характеризуется межплоскостными расстояниями $d_{200} = 0,1797$ нм, $d_{111} = 0,2054$ нм, $d_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}} = 0,2087$ нм. На участке 2 идентифицированные плоскости принадлежат TiC (пр. гр. *Fm-3m*), $d_{111} = 0,2533$ нм.

Гексагональная модификация Ni представлена в виде плоскости (002) с межплоскостным расстоянием $d_{002} = 0,2189$ нм на участке электронно-микроскопического изображения, приведенном на рис. 4.

Наличие титан-никелевого нитрида $Ti_{0,7}Ni_{0,3}N$ гексагональной модификации (пр. гр. *P-6m2*,

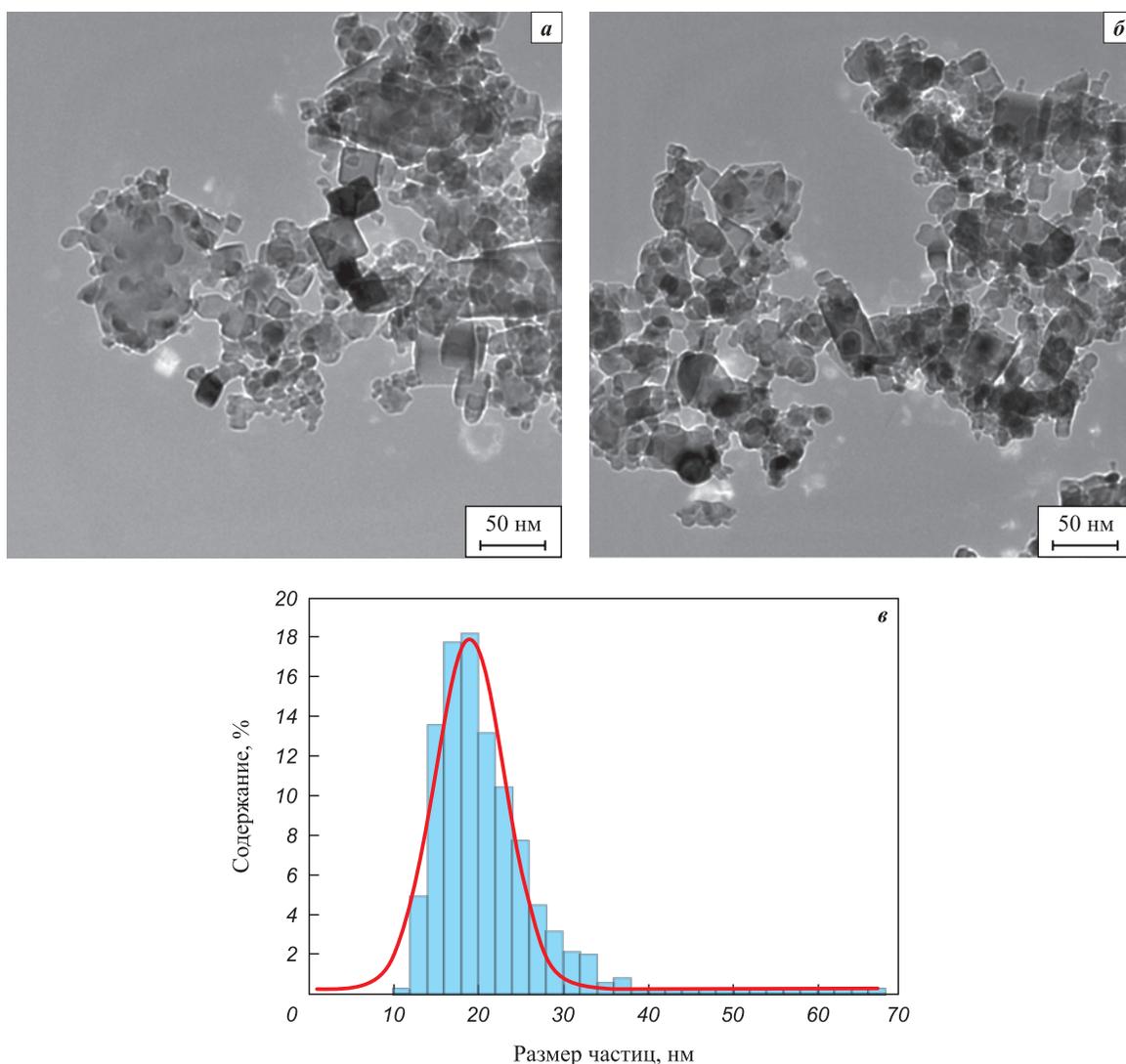


Рис. 2. ПЭМ ВР нанокристаллического порошка со структурой «ядро–оболочка», полученного из порошковой механической смеси TiC–TiNi (1:1) в ходе плазмохимического синтеза в низкотемпературной азотной плазме (*а, б*), и гистограмма распределения размеров частиц, построенная на основе прямых измерений (*в*)

Fig. 2. HR TEM of a nanocrystalline powder with a core-shell structure obtained from a powder mechanical mixture of TiC and TiNi (1:1) during plasma-chemical synthesis in a low-temperature nitrogen plasma (*a, b*) and histogram of particle size distribution plotted based on direct measurements (*c*)

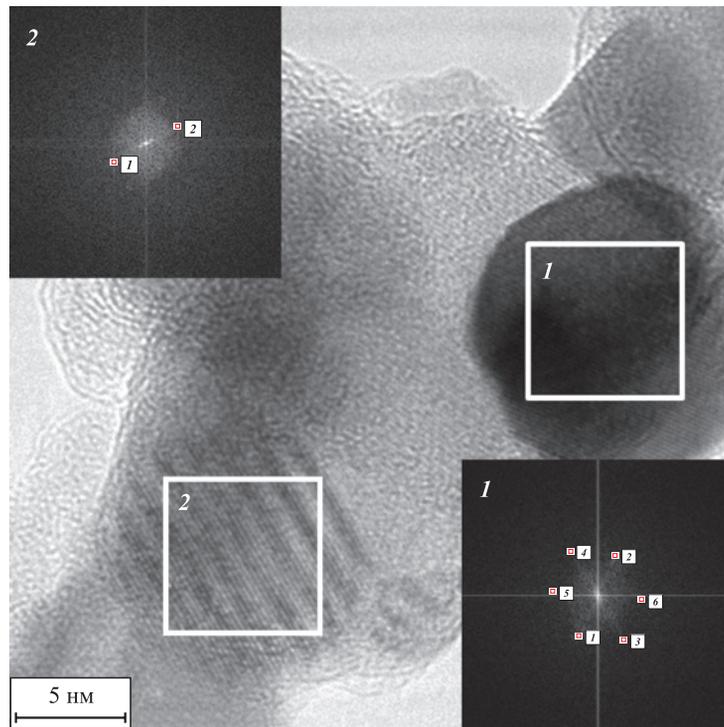


Рис. 3. ПЭМ ВР нанокристаллических частиц порошка со структурой «ядро–оболочка», полученного из порошковой механической смеси TiC–TiNi (1:1) в ходе плазмохимического синтеза в низкотемпературной азотной плазме, с учетом присутствия металлического Ni (участок 1) и карбида титана TiC (участок 2)

Fig. 3. HR TEM of nanocrystalline powder particles with a core–shell structure obtained from a powder mechanical mixture of TiC and TiNi (1:1) during plasma-chemical synthesis in a low-temperature nitrogen plasma, taking into account the presence of metallic Ni (plot 1) and titanium carbide TiC (plot 2)

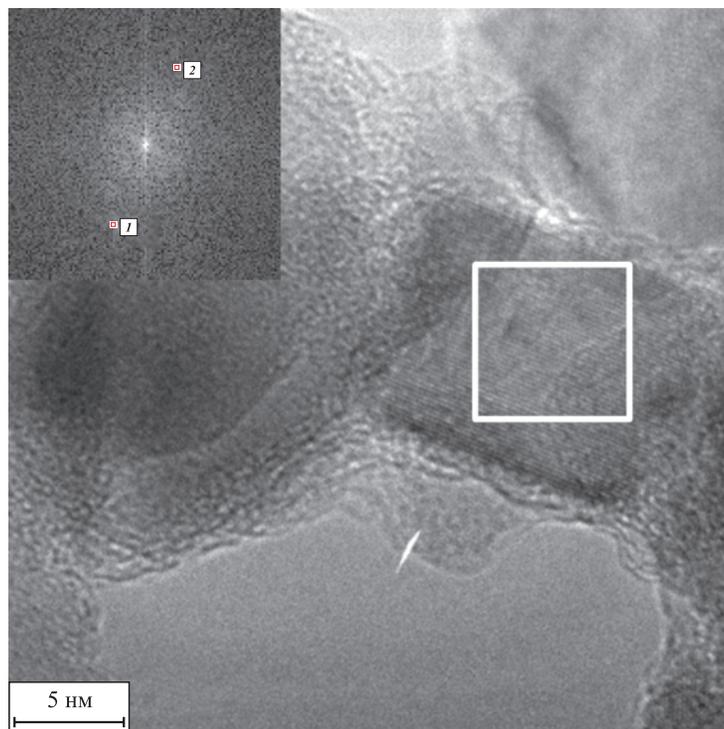


Рис. 4. Локализованное состояние металлического Ni гексагональной модификации по результатам ПЭМ ВР и быстрого преобразования Фурье

Fig. 4. Localized state of hexagonal metallic Ni according to the results of HR TEM and fast Fourier transform

$d_{100} = 0,2543$ нм) наряду с гексагональным Ni (пр. гр. $P6_3/mmc$, $d_{100} = 0,2250$ нм) и кубическим TiC (пр. гр. $Fm-3m$, $d_{111} = 0,2568$ нм) представлено на рис. 5.

В заключение ПЭМ-исследований на рис. 6 приводится пример наличия ограниченных частиц карбида титана TiC кубической модификации – состав пред-

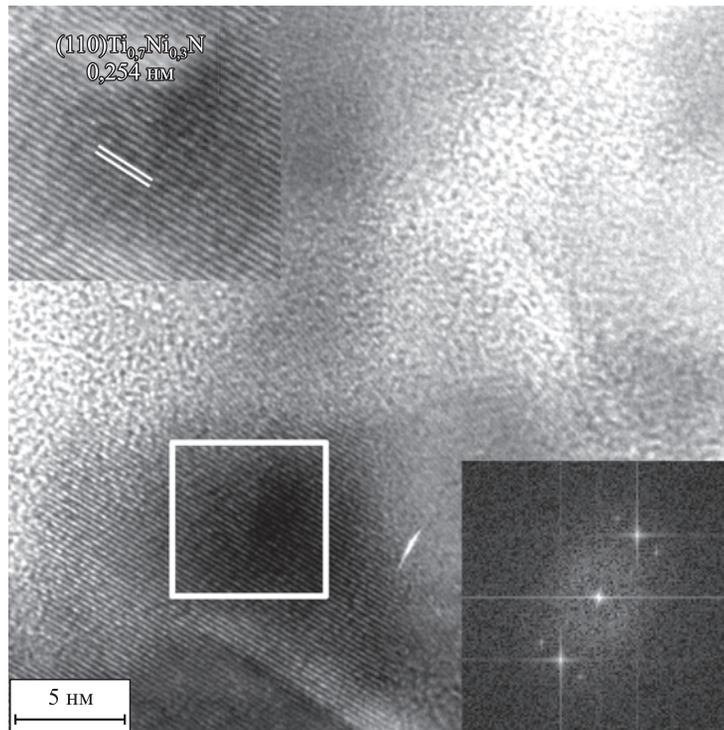


Рис. 5. Локализованное состояние $Ti_{0,7}Ni_{0,3}N$ (пр. гр. $P-6m2$) по результатам ПЭМ ВР
 Fig. 5. Localized state of $Ti_{0,7}Ni_{0,3}N$ ($P-6m2$ space group) according to the results of HR TEM

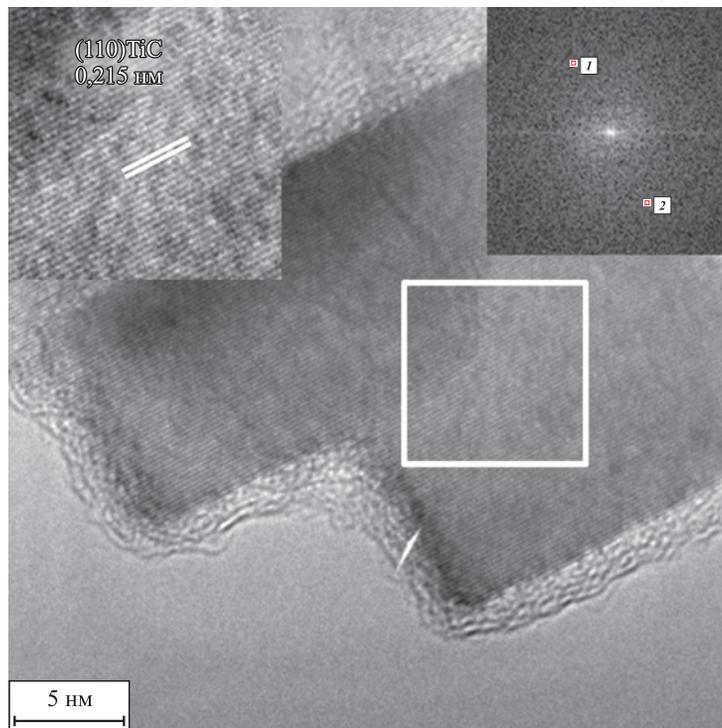


Рис. 6. Ограниченная нанокристаллическая частица TiC, покрытая аморфным слоем металлического никеля
 Fig. 6. Faceted nanocrystalline TiC particle coated with an amorphous layer of metallic nickel

ставленной ограниченной частицы интерпретируется плоскостью (200) TiC (пр. гр. *Fm-3m*), $d_{200} = 0,2150$ нм.

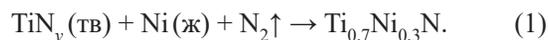
Обобщая изложенные результаты рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, можно сформулировать химическую модель организации структур «ядро–оболочка» в ходе плазмохимического синтеза в низкотемпературной азотной плазме с последующей кристаллизацией в интенсивно закрученном потоке газообразного азота (рис. 7). В основу модели положены физико-химические свойства всех интерпретированных фазовых составляющих, к которым можно отнести температуры кипения, конденсации и кристаллизации [22; 23], а также функциональные зависимости $\Delta G(t)$ в условиях равновесного состояния [24]. Дополнительно были привлечены сведения о смачиваемости тугоплавких соединений [22] расплавом металлического никеля для обоснования металлической оболочки на периферии нанокристаллических тугоплавких частиц.

В рамках модели поток низкотемпературной плазмы с механической смесью TiC и TiNi при входе в закалочную камеру, заполненную азотом, разделяется температурными барьерами. В качестве температурного барьера выбираются температуры кипения или кристаллизации всех фазовых составляющих, определенных рентгенографически.

Имея в виду, что интервал существования низкотемпературной плазмы ограничен температурами 4000–6000 °С, в качестве первого температурного барьера, ответственного за кристаллизацию тугоплавких компонент формирующихся структур «ядро–оболочка», можно обозначить переход карбида титана из газообразного состояния в твердое,

описанное в работах [25–28], температура которого равна 4300 °С [23]. Учитывая значительный переизбыток газообразного азота во всем объеме закалочной камеры, в этих условиях можно констатировать его взаимодействие с твердофазным TiC с последующим образованием карбонитрида TiC_xN_z (см. таблицу). Функциональные зависимости $\Delta G(t)$ для этих процессов [24] и данные о фазообразовании в системе Ti–C–N [29] подтверждают возможность организации взаимных твердых растворов с широкими областями гомогенности. Одновременно с этим, при кристаллизации тугоплавких компонент в условиях закалочной камеры допускается формирование на поверхности наночастиц нитридов титана TiN_y , изоморфных соединениям Ti–C–N.

Отдельно следует упомянуть, что никель при прохождении температурного интервала 4300–3930 °С находится в газообразном состоянии вплоть до температуры перехода из газообразного состояния в жидкое, равной 2730 °С [30] и являющейся вторым температурным барьером. По мере перехода температуры кипения жидкий никель активно взаимодействует с тугоплавкими зернами. В этих условиях происходит формирование титан-никелевого нитрида $Ti_{0,7}Ni_{0,3}N$ [21] в соответствии с теорией зародышеобразования Б. Чалмерса [31], отдельные положения которой приведены в [8] по уравнению реакции



При этом следует отметить, что сложный нитрид $Ti_{0,7}Ni_{0,3}N$ и его аналог $Ti_{0,7}Co_{0,3}N$ были зафиксированы методами рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии ранее в работах [21; 32–34].

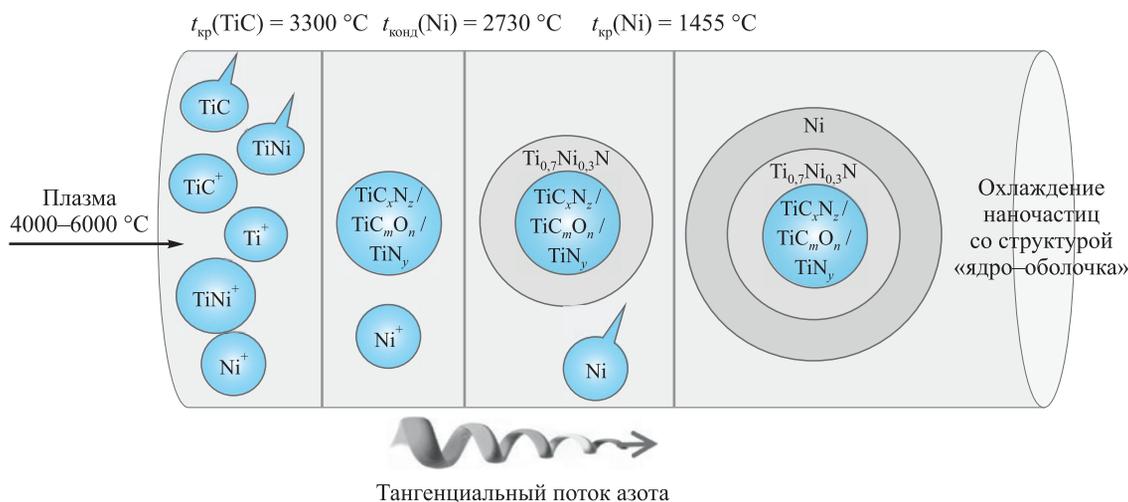


Рис. 7. Химический механизм формирования структуры «ядро–оболочка» в ходе плазмохимического синтеза порошковой смеси TiC–TiNi (1:1) в низкотемпературной азотной плазме

Fig. 7. Chemical mechanism of formation of a core–shell structure during plasma-chemical synthesis of the powder mixture of TiC and TiNi (1:1) in a low-temperature nitrogen plasma

Реакция (1) протекает в интервале температур от 1600 °С [18] до 1455 °С, соответствующей температуре кристаллизации металлического никеля и являющейся третьим температурным барьером в излагаемой модели. По мере кристаллизации никеля химических взаимодействий в сформированных структурах «ядро–оболочка» не происходит, и на данном этапе можно допускать только охлаждение всех полученных композиций. Далее смесь переработанных фракций транспортируется для разделения в классификаторах 1 и 2.

Заключение

В результате плазмохимического синтеза в низкотемпературной азотной плазме из механической смеси карбида титана TiC с никелидом титана TiNi в соотношении 1:1 были получены ультрадисперсная и нанокристаллическая фракции частиц со структурой «ядро–оболочка».

Все полученные порошковые композиции были исследованы методами рентгенографии и гелиевой пикнометрии. Определена площадь удельной поверхности по методике ВЕТ. Нанокристаллическая фракция была подробно изучена методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

По результатам исследований можно сделать следующие выводы:

1. Сформированные в условиях плазмохимического синтеза ультра- и нанодисперсные композиции обладают структурой «ядро–оболочка». По данным рентгенофазового анализа, подтвержденным результатами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, в качестве тугоплавкого ядра выступают соединения TiC_xN_y/TiC_xO_z , покрытые оболочкой из металлического Ni, роль межфазного слоя выполняет сложный титан-никелевый нитрид $Ti_{0,7}Ni_{0,3}N$.

2. На основе данных рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии с учетом физико-химических особенностей обнаруженных фазовых составляющих сформулирован химический механизм организации ультрадисперсных и нанокристаллических частиц со структурой «ядро–оболочка» в условиях кристаллизации со скоростью 10^5 °С/с в тангенциальном потоке газообразного азота в закалочной камере плазмотрона.

3. Основной сутью химического механизма организации нанокристаллических частиц является преодоление температурных барьеров потоком плазмы с испаренными в ней элементами, входящими в состав шихты. В качестве температурных барьеров выступают температуры кристаллизации фазовых составляющих, присутствующих, по данным рентгенографии, в ультрадисперсных и нанокристаллических частицах.

Список литературы / References

- Song M., Yang Y., Xiang M., Zhu Q., Zhao H. Synthesis of nano-sized TiC powders by designing chemical vapor deposition system in a fluidized bed reactor. *Powder Technology*. 2021;380:256–264. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.11.045>
- Dorosheva I.B., Vokhmintsev A.S., Weinstein I.A., Rempel A.A. Induced surface photovoltage in TiO₂ sol-gel nanoparticles. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2023;14(4):447–453. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2023-14-4-447-453>
- Kozlova T.O., Popov A.L., Romanov M.V., Savintseva I.V., Vasilyeva D.N., Baranchikov A.E., Ivanov V.K. Ceric phosphates and nanocrystalline ceria: selective toxicity to melanoma cells. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2023;14(2):223–230. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2023-14-2-223-230>
- Balestrat M., Cheype M., Gervais C., Deschanel X., Bernard S. Advanced nanocomposite materials made of TiC nanocrystals in situ immobilized in SiC foams with boosted spectral selectivity. *Materials Advances*. 2023;(4):1161–1170. <https://doi.org/10.1039/D2MA00886F>
- Kapusta K., Drygas M., Janik J.F., Olejniczak Z. New synthesis route to kesterite Cu₂ZnSnS₄ semiconductor nanocrystalline powders utilizing copper alloys and a high energy ball milling-assisted process. *Journal of Materials Research and Technology*. 2020;9(6):13320–13331. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.09.062>
- Стороженко П.А., Гусейнов Ш.Л., Малашин С.И. Нанодисперсные порошки: Методы получения и способы практического применения. *Российские нанотехнологии*. 2009;4(1–2):27–39. <https://doi.org/10.1134/S1995078009050024>
- Storozhenko P.A., Guseinov Sh.L., Malashin S.I. Nanodispersed powders: Synthesis methods and practical applications. *Nanotechnologies in Russia*. 2009;4:262–274. <https://doi.org/10.1134/S1995078009050024>
- Tsvetkov Yu.V. Plasma metallurgy: current state, problems and prospects. *Pure and Applied Chemistry*. 1999;71(10):1853–1862. <https://doi.org/10.1351/pac199971101853>
- Жуков М.Ф., Черский И.Н., Черепанов А.Н., Коновалов Н.А., Сабуров В.П., Павленко Н.А., Галевский Г.В., Андрианова О.А., Крушенко Г.Г. Упрочнение металлических полимерных и эластомерных материалов ультрадисперсными порошками плазмохимического синтеза. Новосибирск: Наука, 1999. 307 с.
- Ермаков А.Н., Лужкова И.В., Авдеева Ю.А., Дьяков А.А., Маурин Н.И. Способ модифицирования стали: Патент 2781940 (РФ). 2022.
- Ермаков А.Н., Лужкова И.В., Авдеева Ю.А. Способ модифицирования стали: Пат. 2781935 (РФ). 2022.
- Pastor H. Titanium-carbonitride-based hard alloys for cutting tools. *Materials Science and Engineering: A*. 1988.105–106:401–409. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(88\)90724-0](https://doi.org/10.1016/0025-5416(88)90724-0)
- Аскарова Л.Х., Григоров И.Г., Зайнулин Ю.Г. Жидкофазное взаимодействие в системе TiC_{0,5}N_{0,5}–TiNi–Ti. *Металлы*. 1998;2:20–24.

- Askarova L.Kh., Grigorov I.G., Zainulin Yu.G. Liquid-phase interaction in the $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}\text{-TiNi-Ti}$ system. *Metally*. 1998;(2):20–24. (In Russ.).
13. Аскарова Л.Х., Щипачев Е.В., Ермаков А.Н., Григоров И.Г., Зайнулин Ю.Г. Влияние ванадия и ниобия на фазовый состав керметов на основе карбида – нитрида титана с титан-никелевой связкой. *Неорганические материалы*. 2001;37(2):207–210.
Askarova L.Kh., Shchipachev E.V., Ermakov A.N., Grigorov I.G., Zainulin Yu.G. Influence of vanadium and niobium on the phase composition of cermets based on carbide-titanium nitride with a titanium-nickel bond. *Neorganicheskie Materialy*. 2001;37(2):207–210. (In Russ.).
 14. Аскарова Л.Х., Григоров И.Г., Федоренко В.В., Зайнулин Ю.Г. Жидкофазное взаимодействие в сплавах $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}\text{-TiNi-Ti-Zr}$ и $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}\text{-TiNi-Ti-Zr}$. *Металлы*. 1998;(5):16–19.
Askarova L.Kh., Grigorov I.G., Fedorenko V.V., Zainulin Yu.G. Liquid-phase interaction in $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}\text{-TiNi-Ti-Zr}$ and $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}\text{-TiNi-Ti-Zr}$ alloys. *Metally*. 1998;(5):16–19. (In Russ.).
 15. Аскарова Л.Х., Григоров И.Г., Зайнулин Ю.Г. Жидкофазное взаимодействие в сплавах $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}\text{-TiNi-Mo}$ и $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}\text{-TiNi-Ti-Mo}$. *Металлы*. 1998;(6):24–27.
Askarova L.Kh., Grigorov I.G., Zainulin Yu.G. Liquid-phase interaction in $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}\text{-TiNi-Mo}$ and $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}\text{-TiNi-Ti-Mo}$ alloys. *Metally*. 1998;(6):24–27. (In Russ.).
 16. Аскарова Л.Х., Григоров И.Г., Зайнулин Ю.Г. Особенности фазо- и структурообразования при жидкофазном спекании сплавов $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}\text{-TiNi-Nb}$ и $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}\text{-TiNi-Ti-Nb}$. *Металлы*. 2000;(1):130–133.
Askarova L.Kh., Grigorov I.G., Zainulin Yu.G. Features of phase and structure formation during liquid-phase sintering of $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}\text{-TiNi-Nb}$ and $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}\text{-TiNi-Ti-Nb}$ alloys. *Metally*. 2000;(1):130–133. (In Russ.).
 17. Садовников С.И., Гусев А.И. Влияние размера частиц и удельной поверхности на определение плотности нанокристаллических порошков сульфида серебра Ag_2S . *Физика твердого тела*. 2018;60(5):875–879. <https://doi.org/10.21883/FTT.2018.05.45780.313>
Sadovnikov S.I., Gusev A.I. Effect of particle size and specific surface area on the determination of the density of nanocrystalline silver sulfide Ag_2S powders. *Physics of the Solid State*. 2018;60:877–881. <https://doi.org/10.1134/S106378341805027X>
 18. Bhaskar U.K., Pradhan S.K. Microstructural evolution of nanostructured $\text{Ti}_0.7\text{Ni}_0.3\text{N}$ prepared by reactive ball-milling. *Materials Research Bulletin*. 2013;48:3129–3135. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.04.061>
 19. Bunaciu A.A., Udriștiu E.G., Aboul-Enein H.Y. X-ray diffraction: Instrumentation and applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 2015;45(4):289–299. <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>
 20. Фульц Б., Хау Дж.М. Просвечивающая электронная микроскопия и дифрактометрия материалов. М.: Техносфера, 2011. 904 с. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-73886-2>
 - Fultz B., Howe J.M. Transmission electron microscopy and diffractometry of materials, 3rd ed. Berlin, Heidelberg: Springer, 2008. 758 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-73886-2>
 21. Ermakov A.N., Luzhkova I.V., Avdeeva Yu.A., Murzakaev A.M., Zainulin Yu.G., Dobrinsky E.K. Formation of complex titanium-nickel nitride $\text{Ti}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{N}$ in the “core-shell” structure of TiN-Ni . *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2019.84:104996. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.104996>
 22. Mhadhbi M., Driss M. Titanium carbide: Synthesis, properties and applications. *Brilliant Engineering*. 2021;2:1–11. <https://doi.org/10.36937/ben.2021.002.001>
 23. Banaszek K., Klimek L. Wettability and surface free energy of Ti(C,N) coatings on nickel-based casting prosthetic alloys. *Archives of Foundry Engineering*. 2015;15:11–16. <https://doi.org/10.1515/afe-2015-0050>
 24. Barin I. Thermochemical data of pure substances. 3rd ed. Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo: VCH, 1995. 2003 с.
 25. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле. Екатеринбург: НИСО УрО РАН, 2001. 579 с.
 26. Самохин А.В., Поляков С.Н., Асташов А.Г., Цветков Ю.В. Моделирование процесса синтеза нанопорошков в плазменном реакторе струйного типа. I. Постановка задачи и проверка модели. *Физика и химия обработки материалов*. 2013;(6):40–46.
Samokhin A.V., Polyakov S.N., Astashov A.G., Tsvetkov Yu.V. Simulation of the process of synthesis of nanopowders in a plasma reactor jet type. I. Statement of the problem and model validation. *Fizika i Khimiya Obrabotki Materialov*. 2013;(6):40–46. (In Russ.).
 27. Самохин А.В., Поляков С.Н., Асташов А.Г., Цветков Ю.В. Моделирование процесса синтеза нанопорошков в плазменном реакторе струйного типа. II. Формирование наночастиц. *Физика и химия обработки материалов*. 2014;(3):12–17. <https://doi.org/10.1134/S2075113314030149>
Samokhin A.V., Polyakov S.N., Astashov A.G., Tsvetkov Yu.V. Simulation of the process of nanopowder synthesis in a jet-type plasma reactor. II. Nanoparticles formation. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2014;5(3):224–229. <https://doi.org/10.1134/S2075113314030149>
 28. Ширяева Л.С., Горбузова А.К., Галевский Г.В. Производство и применение карбида титана (оценка, тенденции, прогнозы). *Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета*. 2014;2(195):100–107.
Shiryayeva L.S. Gorbuzova A.K., Galevsky G.V. Production and application of titanium carbide (assessment, trends, forecasts). *Nauchno-tekhnicheskie vedomosti Sankt-Peterburgskogo Gosudarstvennogo Universiteta*. 2014;2(195):100–107. (In Russ.).
 29. Binder S., Lengauer W., Ettmayer P., Bauer J., Debuinge J., Bohn M. Phase equilibria in the systems Ti-C-N , Zr-C-N and Hf-C-N . *Journal of Alloys and Compounds*. 1995;217(1):128–136. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)01314-8](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)01314-8)

30. Moghimi Z.A., Halali M., Nusheh M. An investigation on the temperature and stability behavior in the levitation melting of nickel. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2006;37B:997–1005. <https://doi.org/10.1007/BF02735022>
31. Filkov M., Kolesnikov A. Plasmachemical synthesis of nanopowders in the system Ti(O,C,N) for material structure modification. *Journal of Nanoscience*. 2016;2016:1361436. <https://doi.org/10.1155/2016/1361436>
32. Avdeeva Yu.A., Luzhkova I.V., Ermakov A.N. Mechanism of formation of nanocrystalline particles with core-shell structure based on titanium oxynitrides with nickel in the process of plasma-chemical synthesis of TiNi in a low-temperature nitrogen plasma. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2022;13(2):212–219. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2022-13-2-212-219>
33. Avdeeva Yu.A., Luzhkova I.V., Ermakov A.N. Formation of titanium-cobalt nitride $Ti_{0.7}Co_{0.3}N$ under plasma-chemical synthesis conditions in a low-temperature nitrogen plasma. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2021;12(5):641–649. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2021-12-5-641-649>
34. Авдеева Ю.А., Лужкова И.В., Ермаков А.Н. Плазмохимический синтез наночастиц TiC–Mo–Co со структурой «ядро–оболочка» в низкотемпературной азотной плазме. *Металлы*. 2022;(5):41–49. <https://doi.org/10.1134/s0036029522090038>
- Avdeeva Yu.A., Luzhkova I.V., Ermakov A.N. Plasmachemical synthesis of TiC–Mo–Co nanoparticles with a core-shell structure in a low-temperature nitrogen plasma. *Russian Metallurgy*. 2022;(9):1019–1026. <https://doi.org/10.1134/s0036029522090038>

Сведения об авторах



Information about the Authors

Юлия Александровна Авдеева – науч. сотрудник Института химии твердого тела (ИХТТ) УрО РАН

ORCID: 0000-0002-1470-0476

E-mail: y-avdeeva@list.ru

Ирина Викторовна Лужкова – науч. сотрудник ИХТТ УрО РАН

ORCID: 0000-0001-9123-5371

E-mail: key703@yandex.ru

Айдар Маркович Мурзакаев – к.ф.-м.н., ст. науч. сотрудник Института электрофизики УрО РАН

ORCID: 0000-0003-4440-427X

E-mail: aidar@iep.uran.ru

Алексей Николаевич Ермаков – к.х.н., ст. науч. сотрудник ИХТТ УрО РАН

ORCID: 0000-0002-2746-5292

E-mail: ermakovihim@yandex.ru

Yuliya A. Avdeeva – Research Scientist at the Institute of Solid State Chemistry (ISSC) UB RAS

ORCID: 0000-0002-1470-0476

E-mail: y-avdeeva@list.ru

Irina V. Luzhkova – Research Scientist at the ISSC UB RAS

ORCID: 0000-0001-9123-5371

E-mail: key703@yandex.ru

Aidar M. Murzakaev – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher at the Institute of Electrophysics UB RAS

ORCID: 0000-0003-4440-427X

E-mail: aidar@iep.uran.ru

Alexey N. Ermakov – Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher at the ISSC UB RAS

ORCID: 0000-0002-2746-5292

E-mail: ermakovihim@yandex.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

Ю. А. Авдеева – обработка результатов РФА, ПЭМ ВР, участие в обсуждении результатов.

И. В. Лужкова – проведение экспериментов, участие в обсуждении результатов.

А. М. Мурзакаев – проведение ПЭМ ВР, обработка ПЭМ ВР, участие в обсуждении результатов.

А. Н. Ермаков – определение цели работы, проведение экспериментов, написание статьи, участие в обсуждении результатов.

Yu. A. Avdeeva – processing the XRF and HR TEM results, participating in the discussion of the results.

I. V. Luzhkova – conducting experiments, participating in the discussion of the results.

A. M. Murzakaev – conducting HR TEM, processing the HR TEM results, participating in the discussion of the results.

A. N. Ermakov – determining the purpose of the work, conducting experiments, writing the article, participating in the discussion of the results.

Статья поступила 28.06.2023 г.

Доработана 16.11.2023 г.

Принята к публикации 20.11.2023 г.

Received 28.06.2023

Revised 16.11.2023

Accepted 20.11.2023



УДК 621.762.016

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-3-16-27>

Научная статья
Research article



Структура и свойства горячештампованного порошкового биметалла типа «сталь–бронза» с добавками SiC

В. Ю. Дорофеев¹, Е. Н. Бессарабов¹, А. Н. Свиридова¹,
И. В. Иванова¹, Л. И. Свистун², Р. А. Водолаженко³

¹ Южно-Российский государственный политехнический университет им. М.И. Платова (НПИ)
Россия, 346428, Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132

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

³ Университет «Синергия»
Россия, 129090, г. Москва, Ленинградский пр-т, 80, корп. Г

✉ dvyu56.56@mail.ru

Аннотация. Одна из главных проблем при получении биметаллов (БМ) связана с различием физико-механических и структурных характеристик соединяемых материалов. При получении БМ нашли применение как твердофазные, так и жидкофазные методы. Основная задача технологии заключается в необходимости создания условий формирования переходной зоны между рабочим слоем и подложкой, имеющей с ними адгезионные связи. Приведен анализ известных способов получения компактных и порошковых биметаллов (заливка, диффузионная сварка в твердой фазе, инфильтрация, горячее изостатическое прессование и др.). Оценка прочности связи слоев БМ зачастую проводится по результатам механических испытаний на срез или отрыв, однако такая оценка не обеспечивает возможность анализа осуществимости эксплуатации изделия в режиме частых теплосмен. Перспективным в плане повышения показателей механических и триботехнических свойств, снижения риска структурной деградации частиц упрочняющих добавок, а также улучшения характеристик качества соединения слоев биметаллов «сталь–бронза» является использование ранее предложенного способа, заключающегося в совместной горячей допрессовке предварительно раздельно холоднопрессованных и спеченных заготовок рабочего слоя и подложки. При этом разогрев рабочего слоя осуществляется за счет передачи тепла со стороны подложки, нагретой до более высокой температуры. Представлены результаты исследования влияния технологических условий получения горячештампованного порошкового биметалла «сталь–бронза» на структуру, особенности термоусталостного разрушения и триботехнические свойства. Для проведения структурного анализа, термоусталостных и триботехнических испытаний получали образцы БМ с вертикальным и горизонтальным расположением слоев. При получении подложки из стали ПК40 в качестве основы применяли распыленный железный порошок ПЖРВ 3.200.28. Углеродсодержащей добавкой служил порошок графита ГК-3 (ГОСТ 4404-78). Рабочий слой изготавливали из порошка бронзы БрО10, полученного методом распыления. Для повышения триботехнических характеристик рабочего слоя порошок бронзы смешивали с измельченным шлифовальным микропорошком F1000 карбида кремния черного 53С. Оценку качества соединения слоев БМ проводили по результатам испытаний на термоудар. Триботехнические испытания проводили в режиме сухого трения по схеме «вал–колодка». Предложена технология получения горячештампованного порошкового биметалла «сталь ПК40 – бронза БрО10», включающая самостоятельное выполнение операций холодного прессования заготовок подложки и рабочего слоя, их спекания в восстановительной среде, преддеформационного нагрева подложки и рабочего слоя при температурах, обеспечивающих удовлетворительную деформируемость подложки и рабочего слоя, сборки нагретых заготовок подложки и рабочего слоя в пресс-форме и последующей совместной горячей допрессовки. Полученный биметалл характеризуется повышенными значениями термо- и износостойкости в сравнении с образцами-свидетелями, изготовленными по традиционной технологии горячей допрессовки холоднопрессованной биметаллической заготовки.

Ключевые слова: горячая штамповка, пористые заготовки, порошковый биметалл, несплошности, микротрещины, термоусталостное разрушение, конструкционная порошковая сталь, оловянистая бронза, рабочий слой, основа, износ, коэффициент трения, карбид кремния

Благодарности: Структурный и элементный анализ на растровом микроскопе-микроанализаторе «Quanta 200 i 3D» проведен в Центре коллективного пользования «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ).

Для цитирования: Дорофеев В.Ю., Бессарабов Е.Н., Свиридова А.Н., Иванова И.В., Свистун Л.И., Водолаженко Р.А. Структура и свойства горячештампованного порошкового биметалла типа «сталь–бронза» с добавками SiC. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2024;18(3):16–27. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-3-16-27>

Structure and properties of hot-forged powder steel–bronze bimetal with SiC additives

V. Yu. Dorofeyev¹✉, E. N. Bessarabov¹, A. N. Sviridova¹,
I. V. Ivanova¹, L. I. Svistun², R. A. Vodolazhenko³

¹ Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI)
132 Prosveshcheniya Str., Novocherkassk, Rostov Region 346428, Russia

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

³ Synergy University
G Bld, 80 Leningradskiy Prosp., Moscow 129090, Russia

✉ dvyu56.56@mail.ru

Abstract. One of the main problems in the production of bimetals is associated with the difference in the physico-mechanical and structural properties of the materials being joined. Both solid-phase and liquid-phase methods are used to obtain bimetals. The main technological task is to create conditions for the formation of a transition zone between the working layer and adhesively bound substrate. We analyzed the known methods for producing compact and powder bimetals (insert molding, diffusion welding in the solid phase, infiltration, hot isostatic pressing, etc.). The bonding strength of bimetal layers is evaluated according to the results of mechanical shear or pull tests; however, such an assessment does not enable to determine if the product can be operated in the mode of frequent thermal cycles. The above method, which involves joint hot repressing of previously separately cold-pressed and sintered blanks of the working layer and substrates, is promising in terms of improving the mechanical and tribotechnical properties, reducing the risk of structural degradation of particles of hardening additives, as well as enhancing the quality of the connection of steel–bronze bimetal layers. In this case, the working layer is heated through heat transfer from the side of the substrate warmed up to a higher temperature. We studied the impact of technological conditions for obtaining hot-forged powder steel–bronze bimetal on the structure, features of thermal fatigue failure and tribological properties and presented the research results. For structural analysis, thermal fatigue and tribotechnical tests, the bimetal samples with vertical and horizontal arrangement of layers were obtained. The atomized iron powder PZhRV 3.200.28 was used as a base for fabricating the substrate from PK40 steel. Graphite powder GK-3 (GOST 4404-78) was used as a carbonaceous additive. The working layer was fabricated from BrO10 bronze powder obtained by atomizing. To improve the tribotechnical characteristics of the working layer, bronze powder was mixed with superfine grinding micropowder F1000 of black silicon carbide 53S. The quality of bonding of bimetal layers was assessed based on the thermal shock test results. Tribotechnical tests were carried out in the dry friction mode according to the “shaft–block” scheme. We proposed the technique for producing hot-forged powder bimetal “PK40 steel–BrO10 bronze”, which includes the following independent procedures: cold pressing of the substrate and working layer blanks, their sintering in a reducing environment, pre-deformation heating of the substrate and working layer at temperatures that ensure their satisfactory formability, assembly of heated substrate and working layer blanks in the mold and subsequent joint hot repressing. The resulting bimetal is characterized by increased values of thermal fatigue and wear resistance in comparison with the control samples manufactured using the traditional technology of hot repressing of the cold-pressed bimetallic blank.

Keywords: hot forging, porous blanks, powder bimetal, discontinuities, microcracks, thermal fatigue failure, structural powder steel, tin bronze, working layer, substrate, wear, friction coefficient, silicon carbide

Acknowledgements: Structural and elemental analysis using Quanta 200 i 3D scanning electron/microprobe analyzer was carried out at Nanotechnology, a resource sharing center operated by Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI).

For citation: Dorofeyev V.Yu., Bessarabov E.N., Sviridova A.N., Ivanova I.V., Svistun L.I., Vodolazhenko R.A. Structure and properties of hot-forged powder steel–bronze bimetal with SiC additives. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(3):16–27. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-3-16-27>

Введение

Использование биметаллов (БМ) в практике промышленного производства обеспечивает возможность существенного снижения металлоемкости конструкций и увеличения их рабочих параметров и надежности [1]. Одна из главных проблем при получении БМ связана с различием физико-механических и структурных характеристик соединяемых материалов (коэффициентов теплопроводности и линейного расширения, параметров кристаллической решетки, строения электронных оболочек, деформируемости, температур плавления и др.). В производстве БМ нашли применение как твердофазные, так и жидкофазные методы. Основная задача технологии заключается в необходимости создания условий формирования переходной зоны между рабочим слоем и подложкой, имеющей с ними адгезионные связи.

Влияние температуры процесса получения БМ на толщину переходной зоны и прочность связи слоев носит неоднозначный характер. При создании БМ методом заливки диффузия в граничной зоне «сталь–медь» протекает при температурах выше 850 °С [2]. Пластическая деформация БМ на 45–50 % способствует снижению температуры начала диффузии до 700 °С. Заметное влияние на величину переходной зоны и прочность связи слоев БМ при диффузионной сварке в твердой фазе оказывает фазовое превращение в стальной подложке: диффузия Fe из состава стали AISI 1010 в медь при температуре превращения 845 °С существенно меньше, чем при $t = 770$ °С, в связи с затратами внутренней энергии системы на фазовое превращение [3].

При диффузионной сварке в твердой фазе оловянных бронз со сталями исключается вероятность формирования в рабочем слое дендритной и зональной ликвации, а также усадочной междендритной пористости, характерной для бронз указанного класса и связанной с широким температурным и концентрационным интервалом их затвердевания [1]. Снижение температуры сварки предотвращает рост ликвационных образований олова в области соединения и уменьшает риск появления дефектов [4]. Полученные таким образом соединения стабильны при кратковременном нагреве до 800–850 °С, что позволяет проводить термическую обработку стальной подложки в составе БМ для повышения ее прочностных свойств.

Диффузионная сварка в твердой фазе ($t = 680$ °С; $\tau = 1$ ч) БМ «сталь – свинцовистая бронза» обеспечивает формирование на границе раздела пластичной переходной зоны с невысокой микротвердостью, что предотвращает возникновение очагов хрупкого разрушения в этой зоне [5]. Напротив, при получении БМ «бронза – нержавеющая сталь» методом вакуумной заливки ($t = 1160$ °С; $\tau = 1$ ч) образуется переходная

зона, микротвердость и модуль упругости которой выше, чем у матричных сплавов. Разрушение такого БМ развивается преимущественно вдоль границы раздела по механизму скола [6]. Охрупчиванию переходной зоны способствует также диффузия атомов бронзы по границам зерен стали. Микроструктура границ зерен формируется в процессе «просачивания» эвтектики сетчатого строения между зернами.

Аналогичный эффект наблюдается при реализации технологического процесса «спекание–пайка» (*sinter–brazing*) [7]. Длительный контакт расплавленного припоя приводит к появлению сетки по границам зерен основного материала, что обуславливает образование трещин в процессе усадки при охлаждении. Наличие бронзы в структуре границ зерен переходного слоя БМ представляет потенциальную опасность в плане инициирования разрушения при испытаниях и эксплуатации. В частности, в процессе трения зернограничная (или межчастичная) сетка медьсодержащей фазы может деформироваться, что снизит показатели износостойкости по аналогии с инфильтрованной порошковой сталью [8]. Эксплуатация материала в режиме частых теплосмен заключает в себе риск возникновения трещин, локализация которых может быть связана не только непосредственно с границей раздела слоев, но и с межфазными границами «железо–медь» в пределах переходной зоны.

Следует отметить в этой связи, что оценка качества соединения слоев БМ должна носить комплексный характер. Это обеспечит возможность проведения объективного и всестороннего анализа влияния структурных эффектов, получающих развитие в процессе получения БМ в переходной зоне, на эксплуатационную надежность изделий. При оценке прочности связи слоев БМ по результатам механических испытаний на срез или отрыв оказывается, что зернограничная диффузия (или смачивание границ зерен при наличии жидкой фазы) является фактором позитивным [9]. Однако в свете вышеизложенного такой вывод представляется не вполне правомерным, поскольку при других условиях испытаний наличие сетки пластичного материала по границам зерен в переходной зоне может стать причиной развития процессов деформирования (продавливания) и образования дефектов.

Порошковые БМ, получаемые методом инфильтрации, характеризуются наличием пор, являющихся резервуарами жидкой смазки и способствующих снижению коэффициента трения в трибосопряжении. Тем не менее триботехнические характеристики БМ на высокоплотной стальной подложке оказываются выше в связи с ее большей прочностью [10]. Это свидетельствует о целесообразности разработки эффективных методов получения высокоплотных порошковых БМ.

Оловянные бронзы являются одним из наиболее распространенных и перспективных материалов, используемых при получении рабочего слоя БМ. В 2006 г. в Европейском союзе был обновлен регламент RoHS, запрещающий использовать свинец и свинецсодержащие вещества при изготовлении оборудования [11]. В связи с этим, несмотря на очевидное преимущество свинецсодержащих бронз, заключающееся в возможности снижения коэффициента трения БМ за счет формирования пленки структурно свободного свинца в трибосопряжении, при выборе материала рабочего слоя следует предусматривать возможность замены этих бронз на бронзы, не содержащие свинец.

Повысить триботехнические характеристики бронз можно за счет введения ультрадисперсных добавок твердых частиц, обеспечивающих торможение пластической деформации в мягкой медной фазе [12–14]. Положительные результаты были получены при введении в порошковые и компактные бронзы частицы SiC [15; 16]. В процессе трения частицы SiC срезаются и схватываются адгезионными связями с поверхностью контртела, что приводит к формированию тонкой пленки. Наличие твердой и прочной пленки SiC между поверхностями трибосопряжения минимизирует возможность развития пластической деформации и обеспечивает повышение износостойкости.

При получении композита «медь–SiC» методом горячего изостатического прессования (ГИП) частицы SiC распадаются при температуре выше 850 °С, кремний диффундирует в медную матрицу, а образовавшийся углерод, практически не растворимый в меди, вызывает формирование несплошностей и трещин в зоне межфазного взаимодействия. Для предотвращения структурной деградации на частицы SiC наносят покрытие на основе молибдена или нитрида титана [17; 18]. Однако покрытие характеризуется неравномерностью по толщине и наличием разрывов, что обуславливает возникновение отдельных пор на межфазных поверхностях при последующем ГИП.

Положительные результаты в плане предотвращения структурной деградации частиц SiC обеспечивает технология искрового плазменного спекания, однако ее применение связано с необходимостью использования специализированного оборудования и вызывает технологические трудности при получении БМ с резко различающимися характеристиками деформируемости и температурами плавления материалов рабочего слоя и подложки. Существенное уменьшение вероятности контактного межфазного взаимодействия наблюдается при горячей штамповке (ГШ) заготовки композита, в которой частицы SiC покрыты нитридом титана [18]. В цитируемой

работе продолжительность штамповки составляла 15 с. В отечественной терминологии, принятой в порошковой металлургии, такие процессы относят к прессованию, а штамповкой считается проведение доуплотнения пористой заготовки на быстроходных механических прессах или молотах (продолжительность деформирования составляет, соответственно, 50–100 и 2–8 мс) [19–21].

Горячая штамповка пористых заготовок (ГШПЗ) БМ «сталь – бронза Бр05Ц5С5» с применением неизотермического нагрева обеспечивает получение материала с антифрикционными свойствами на уровне литых аналогов [22]. Однако неизотермический нагрев биметаллической заготовки предусматривает возможность плавления бронзы и последующей пропитки пор стальной подложки, локализованных в непосредственной близости к границе контакта слоев. Размеры зон подплавления и пропитки зачастую имеют неконтролируемый характер, что обуславливает нестабильность свойств БМ. Дестабилизирующими факторами являются также формирование в переходной зоне зернограницной сетки медьсодержащей фазы и развитие процессов ликвации.

Перспективным в плане повышения показателей механических и триботехнических свойств, а также характеристик качества соединения слоев БМ «сталь–бронза» представляется использование способа, заключающегося в совместной горячей допрессовке предварительно отдельно холоднопрессованных и спеченных заготовок рабочего слоя и подложки [23]. При этом разогрев рабочего слоя осуществляется за счет передачи тепла со стороны подложки, нагретой до более высокой температуры. Оптимальная продолжительность выдержки сборки «заготовка подложки – заготовка рабочего слоя» до момента ее горячей допрессовки определяется в соответствии с математическим выражением, полученным при решении системы уравнений теплового баланса. Это обеспечивает возможность назначения оптимального температурного режима горячей допрессовки, характеризующегося минимально необходимой продолжительностью контактного взаимодействия расплава бронзы с твердой поверхностью стальной подложки. Установлено, что при получении БМ типа «сталь–бронза» горячей штамповкой отдельно нагретых заготовок подложки и рабочего слоя оптимальные термические условия формирования зоны срачивания слоев достигаются при нагреве подложки и рабочего слоя до температур, соответственно, 1150 и 520 °С. В этом случае при сборке заготовки БМ в пресс-форме обеспечивается термическое равновесие на границе контакта при $t = 970 \div 990$ °С, что сопровождается формированием незначительного количества жидкой фазы [24].

Цель настоящей работы, являющейся продолжением ранее выполненных исследований, заключалась в изучении влияния технологических условий получения горячештампованного порошкового БМ типа «сталь–бронза» на структуру, особенности термоусталостного разрушения и трибологические свойства.

Методика исследования

Для проведения структурного анализа, термоусталостных и триботехнических испытаний получали образцы БМ с вертикальным и горизонтальным расположением слоев (рис. 1). При получении подложки из стали ПК40 в качестве основы использовали распыленный железный порошок ПЖРВ 3.200.28 (ПАО «Северсталь», г. Череповец). Углеродсодержащей добавкой служил порошок графита ГК-3 (ГОСТ 4404-78). Рабочий слой изготавливали из порошка бронзы БрО10, полученного методом распыления в условиях ООО «Мост-Цветмет» (г. Батайск) (см. таблицу). Для повышения триботехнических характеристик рабочего слоя порошок бронзы смешивали с измельченным шлифовальным микропорошком F1000 карбида кремния черного 53С производства ОАО «Волжский абразивный завод» (г. Волжский). Размер частиц исходного микропорошка составлял 1–10 мкм, после измельчения – 0,5–1,0 мкм.

Измельчение проводили в планетарной центробежной мельнице САНД-1 (опытно-экспериментальный завод, г. Ереван). Отношение массы размольных тел к массе измельчаемого порошка составляло 12:1. Размольные тела изготавливали из твердого сплава. Размол выполняли в ацетоне, который заливали в кюветы с порошком SiC. Содержание порошка SiC в шихте варьировали. С целью обеспечения равно-

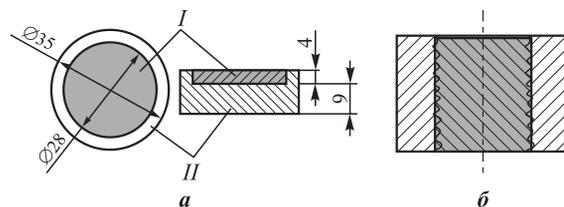


Рис. 1. Схема биметаллического образца с горизонтальным (а) и вертикальным (б) расположениями слоев

I – рабочий слой, бронза БрО10; II – подложка, сталь ПК40

Fig. 1. Scheme of a bimetallic sample with horizontal (a) and vertical (b) layers

I – working layer, BrO10 bronze; II – substrate, PK40 steel

мерного распределения частиц SiC в объеме порошка бронзы при подготовке шихты материала рабочего слоя также проводили в планетарной центробежной мельнице САНД-1, что минимизировало вероятность сегрегации компонентов [25].

Технологические схемы получения образцов представлены на рис. 2. Статическое холодное прессование (СХП) заготовок подложки и рабочего слоя проводилось отдельно. Пористость заготовок после СХП составляла 22–25 %. Холоднопрессованную заготовку подложки спекали в среде диссоциированного аммиака (1150 °С, 1 ч). Пористую заготовку бронзового рабочего слоя спекали при $t = 800$ °С в течение 1 ч (схема 2). Часть заготовок рабочего слоя не спекали для обеспечения возможности проведения сравнительного анализа (схема 3). Преддеформационный нагрев заготовок проводили в течение 10 мин. Температуры отдельного нагрева заготовок подложки и рабочего слоя (схемы 2, 3) были выбраны оптимальными и составляли, соответственно, 1150 и 520 °С [24].

Характеристики используемых порошков

Characteristics of the powders used

Материал	Содержание, мас. %	Физические и технологические свойства			
		Гранулометрический состав	Насыпная плотность ρ_n , г/см ³	Текучесть, г/с	Уплотняемость при давлении 600 МПа, г/см ³
ПЖРВ 3.200.28	Fe – осн. С – 0,03 О – 0,30 Si – 0,04 Mn – 0,12 P – 0,02 S – 0,01	+200 – 0 +160 – 3,7 +45 – 78,8 –45 + 17,5	2,72	32	7,27
БрО10	Cu – 90,130 Sn – 9,750 P – 0,198 O – 0,640	+150 – 5,50 +106 – 54,22 +75 – 21,04 +45 – 14,70 –45 – 4,54	3,30	30	7,68

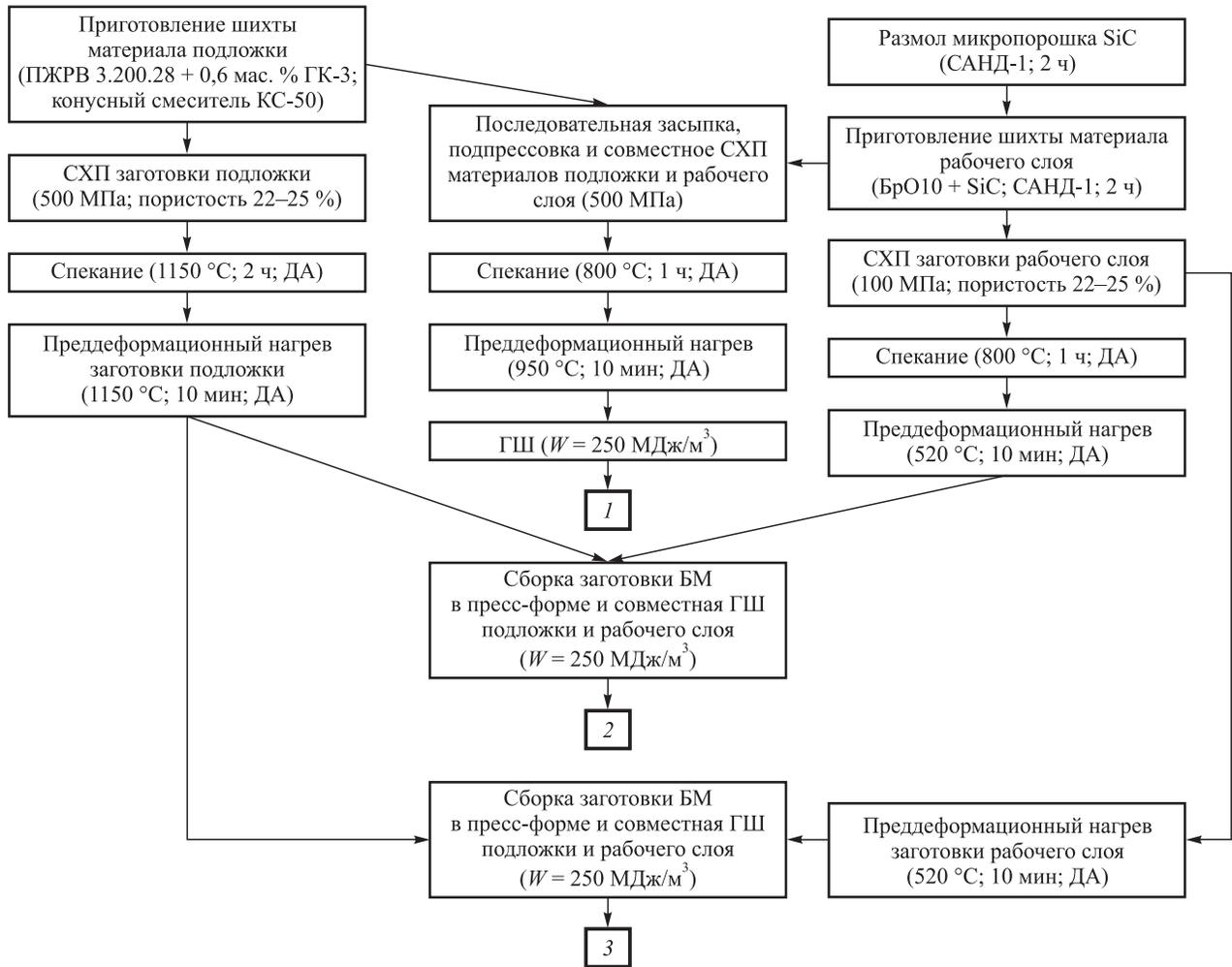


Рис. 2. Технологические схемы получения горячештампованного порошкового БМ «сталь ПК40 – бронза БрО10»
 ДА – диссоциированный аммиак, W – приведенная работа уплотнения

Fig. 2. Flow diagrams for producing hot-forged powder bimetal “PK40 steel–BrO10 bronze”
 ДА – dissociated ammonia, W – reduced compaction work

Горячую допрессовку пористых заготовок рабочего слоя и подложки проводили совместно. В нагретую заготовку подложки устанавливали заготовку рабочего слоя. После выравнивания температуры в объеме сборки заготовки биметаллического образца осуществляли ГШ на лабораторном копке с массой падающих частей 100 кг. Продолжительность выдержки определяли с использованием выражения, приведенного в работе [23].

Технологическая схема 1 представляла собой стандартную технологию получения горячештампованного БМ. При этом проводили горячую допрессовку спеченной биметаллической заготовки, которую нагревали при $t = 950$ °С.

Образцы БМ после ГШ охлаждали на воздухе. Их разрезали и использовали полученные части при проведении структурного анализа, термоусталостных и трибологических испытаний. Качество соединения слоев БМ оценивали по результатам испытаний

на термоудар. При этом образец нагревали в индукторе до температуры 870 °С, после чего охлаждали в воде. Затем его очищали от окалины и осматривали на предмет наличия трещин и расслоений в переходной зоне. Фиксировали количество циклов «нагрев–охлаждение» до появления дефектов.

Термостойкость позволяет оценить сопротивление материала термическим ударам и пластической деформации [26]. Термоусталостное разрушение развивается под воздействием повторных пластических деформаций при превышении термическими напряжениями предела текучести. Термостойкость является информативным критерием оценки степени адгезионного взаимодействия на межфазных границах гетерогенных и биметаллических материалов.

Триботехнические испытания проводили на машине трения МИ в режиме сухого трения по схеме «вал–колодка». Контртела изготавливали из стали У8А, термообработанной до 50–55 HRC₃. Размеры

контртел составляли: наружный и внутренний диаметры – соответственно 50 и 12 мм, высота – 15 мм; шероховатость рабочей поверхности – $R_a = 0,63$ мкм. Перед испытаниями образец проходил приработку при давлении 2,5 МПа в течение 10 мин, что обеспечивало полное прилегание поверхностей трения. Частота вращения контртела составляла 210 мин^{-1} , скорость скольжения – 0,55 м/с.

Для металлографических исследований использовали оптический микроскоп AltamiMET-1M (ООО «Альтами», Россия) и растровый микроскоп-микроанализатор «Quanta 200 i 3D» (FEI Company, США). Изучали нетравленные и травленные шлифы. Травление проводили в 3 %-ном нитале, так как оно обеспечивает достаточный контраст при анализе структуры переходной зоны БМ и материала подложки – стали ПК40.

Микротвердость измеряли на цифровом микротвердомере HVS-1000 (L.H. Testing Instruments Co., Ltd, Китай) по ГОСТ 9450-76 (0,2 Н; 10 с).

Результаты и их обсуждение

Максимальные значения термостойкости продемонстрировали образцы с горизонтальным расположением слоев, полученные горячей допрессовкой спеченных заготовок рабочего слоя и подложки, сборка которых осуществлялась в пресс-форме перед деформацией (схема 2 на рис. 2; рис. 3, кр. 1). Локализация очагов разрушения носит множествен-

ный характер и связана, в основном, с межфазными границами «сталь–бронза» в переходной зоне со стороны подложки (рис. 4, а). Указанная зона характеризуется наличием пор и несплошностей, заполненных расплавом бронзы при контакте нагретой до $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ заготовки подложки с относительно холодной ($520 \text{ }^\circ\text{C}$) заготовкой рабочего слоя. Глубина пропитки составляет 0,2–0,5 мм.

При термоциклировании микротрещины формируются также в материале рабочего слоя на границе раздела «матрица–SiC» (рис. 4, б). Растрескивание агломератов частиц SiC наблюдается в образцах, содержащих более 0,8 мас. % карбида кремния.

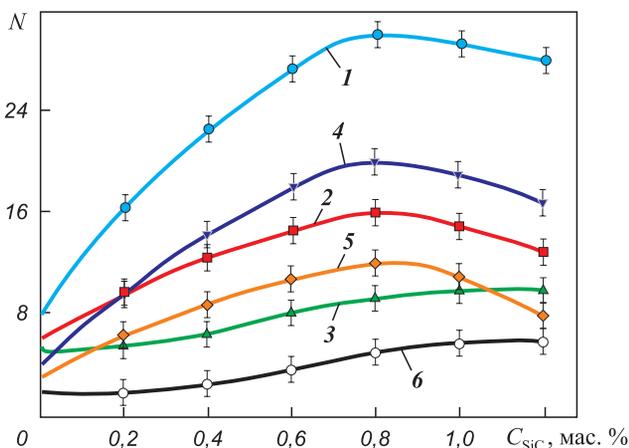
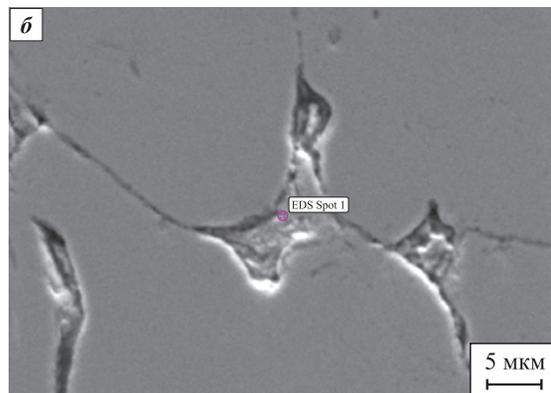
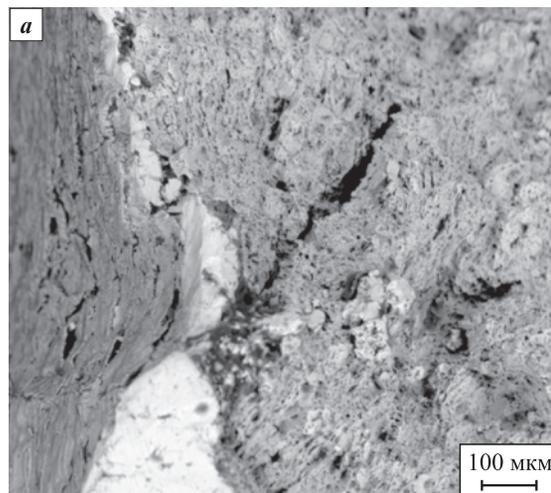


Рис. 3. Влияние содержания SiC в шихте материала рабочего слоя на термостойкость БМ

1–3 – горизонтальное расположение слоев, 4–6 – вертикальное
2, 5 – технологическая схема 1; 1, 4 – схема 2; 3, 6 – схема 3
N – число циклов

Fig. 3. Impact of the SiC content in the working layer material charge on the bimetal thermal resistance

1–3 – horizontal arrangement of layers, 4–6 – vertical arrangement of layers
2, 5 – process flow diagram 1; 1, 4 – flow diagram 2; 3, 6 – flow diagram 3
N – number of cycles



C	Fe	Si	Всего
35,2	7,5	57,3	100,0

Рис. 4. Формирование трещин при термоциклическом усталостном разрушении БМ и элементный анализ выделенной области материала рабочего слоя

Схема 2, $C_{SiC} = 0,8$ мас. %

а – переходная зона;

б – рабочий слой, граница раздела «матрица–SiC»

Fig. 4. Formation of cracks during thermal-cycle fatigue failure of bimetal and elemental analysis of a selected area of the working layer material

Flow diagram 2, $C_{SiC} = 0,8$ wt. %

а – transition zone; б – working layer, “matrix–SiC” interface

Структура рабочего слоя состоит из α -фазы и эвтектоида $\alpha + \delta$. Структура подложки представляет собой ферритоперлит. Перлит сорбитообразный, 340–360 HV (рис. 5). Смачивание границ зерен стальной подложки расплавом бронзы не наблюдается. К границе раздела со стороны подложки прилегает полоска феррита (140–160 HV), ниже которой располагается перлитная зона. Формирование полосчатой структуры (полоска феррита – полоска перлита) в переходной зоне со стороны подложки связано с вытеснением углерода, входящего в состав аустенита, от границы раздела при диффузии меди в сталь [2].

Зависимость $N(C_{SiC})$ носит немонотонный характер: увеличение C_{SiC} до 0,8 мас. % приводит к росту значений термостойкости в связи с упрочнением межчастичных границ материала рабочего слоя дисперсными частицами SiC. Дальнейшее повышение C_{SiC} обуславливает снижение термостойкости в результате формирования агломератов частиц карбида кремния.

Термостойкость образцов-свидетелей (схема 1) заметно ниже (рис. 3, кр. 2) по сравнению с БМ, полученным по схеме 2 (рис. 3, кр. 1). Это связано с неблагоприятными температурными условиями проведения спекания и горячей деформации стальной подложки и переходной зоны БМ: спекание при $t = 800\text{ }^\circ\text{C}$ и горячая допрессовка при $t = 950\text{ }^\circ\text{C}$ не обеспечивают формирование когезионных связей между частицами железного порошка и обуславливают наличие остаточных пор в подложке и на границе раздела слоев БМ. При этом влияние частиц SiC на термостойкость также носит немонотонный характер.

Наименьшую термостойкость продемонстрировали образцы, полученные по технологической схеме 3, реализация которой не предусматривала проведение спекания холоднопрессованных заготовок рабочего слоя (рис. 3, кр. 3). В процессе испытаний трещины формировались как на границе раздела слоев, так и в материале рабочего слоя (рис. 6, а).

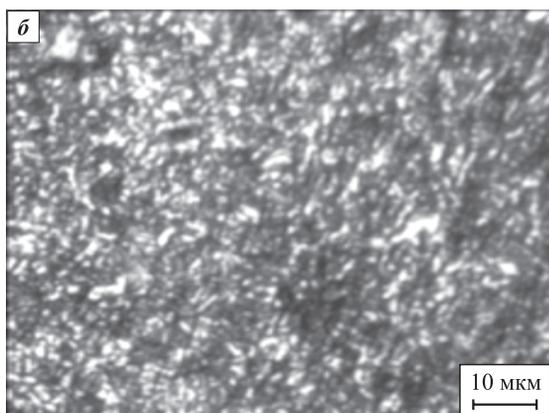
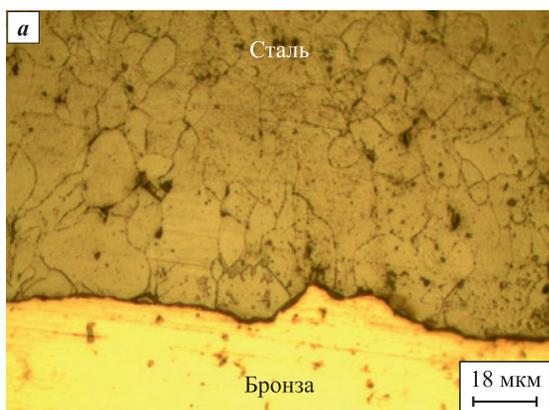


Рис. 5. Микроструктура горячештампованного порошкового БМ
 Схема 2, $C_{SiC} = 0,8$ мас. %
 а – переходная зона; б – подложка, сталь ПК40
 Расположение слоев горизонтальное

Fig. 5. Microstructure of hot-forged powder bimetal
 Flow diagram 2, $C_{SiC} = 0.8$ wt. %
 а – transition zone; б – substrate, PK40 steel
 Horizontal layer arrangement

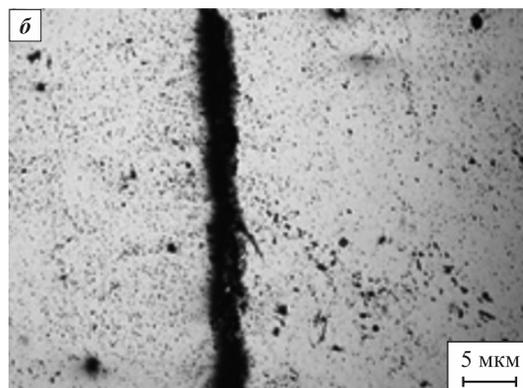
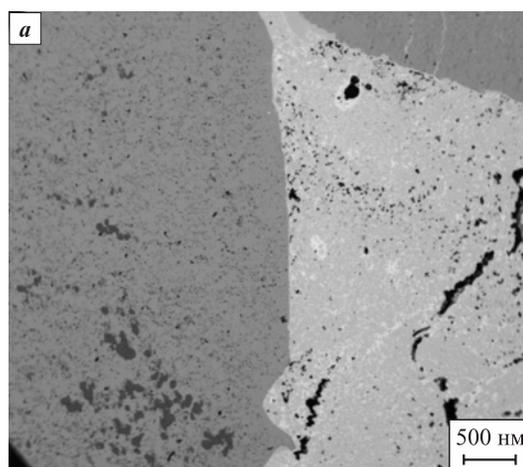


Рис. 6. Микроструктура порошкового БМ (схема 3) после испытаний на термоусталость (а) и в состоянии после спекания (б)
 Расположение слоев горизонтальное, $C_{SiC} = 0,8$ мас. %

Fig. 6. Microstructure of powder bimetal (flow diagram 3) after thermal fatigue tests (а) and in the as-sintered state (б)
 Horizontal layer arrangement, $C_{SiC} = 0.8$ wt. %

Причина повышенной склонности к трещинообразованию в образцах данной группы заключается в высокой вероятности реализации механизма водородного охрупчивания медных сплавов [27]. Содержание кислорода в исходном порошке BrO10 составляет 0,64 мас. % (см. таблицу). В процессе нагрева при спекании и перед горячей деформацией в среде диссоциированного аммиака медьсодержащие оксиды, локализованные на межчастичных и межзеренных границах, восстанавливаются с образованием водяного пара, что приводит к возникновению пузырей, трещин и расслоений.

При спекании, длительность которого составляла 1 ч, обеспечивались условия удаления пара из тела заготовки рабочего слоя. Расслоения и трещины, образовавшиеся на этапе спекания, залечивались при последующей горячей деформации (рис. 6, б). В противоположность этому при совместной горячей допрессовке подложки и неспекенной заготовки рабочего слоя формирование указанных дефектов протекало практически синхронно с деформацией, что минимизировало вероятность их залечивания. Влияние данного фактора было преобладающим, что в значительной мере нивелировало упрочняющий эффект добавок SiC.

Описанные выше особенности влияния C_{SiC} на термостойкость образцов с горизонтальным расположением слоев наблюдаются также и на образцах с вертикальным их расположением (рис. 3, кр. 4–6). Отличие заключается в меньшей абсолютной величине термостойкости, что связано с большей величиной термических напряжений, развивающихся в материале образца при испытаниях.

Максимальную износостойкость продемонстрировали образцы БМ, полученные по схеме 2, с содержанием 0,8 мас. % SiC (рис. 7, кр. 1). При этом зависимость $f(P)$ носит немонотонный характер: при увеличении P в интервале 3–5 МПа наблюдается снижение коэффициента трения f . По всей видимости, это связано с формированием твердой пленки SiC на поверхностях трибосопряжения (рис. 7, а; кр. 4) [16].

Износостойкость образцов, полученных по схемам 1 и 3, заметно ниже. Увеличение нагрузки в процессе испытаний образцов, полученных по схеме 1, в интервале 4–5 МПа приводит, как и в предыдущем случае, к некоторому снижению коэффициента трения, однако его абсолютные значения остаются достаточно высокими (рис. 7, а; кр. 5). Образцы, полученные по схеме 3, характеризуются наличием несплошностей и микротрещин, локализованных вблизи границ «SiC–бронза», механизм формирования которых описан выше (рис. 8). Частицы SiC, слабо связанные с материалом матрицы, в процессе трения выкрашиваются, что обуславливает повышение величин износа и коэффициента трения (рис. 7, а; кр. 3, б). На рабочей поверхности образцов после испытаний визуализируются глубокие риски, образовавшиеся в результате абразивного воздействия частиц SiC.

Усиление абразивного эффекта при повышении содержания частиц SiC в материале рабочего слоя обуславливает увеличение значений f образцов, полученных по схеме 3 (рис. 7, б; кр. 6). При этом абсолютные величины износа находятся на высо-

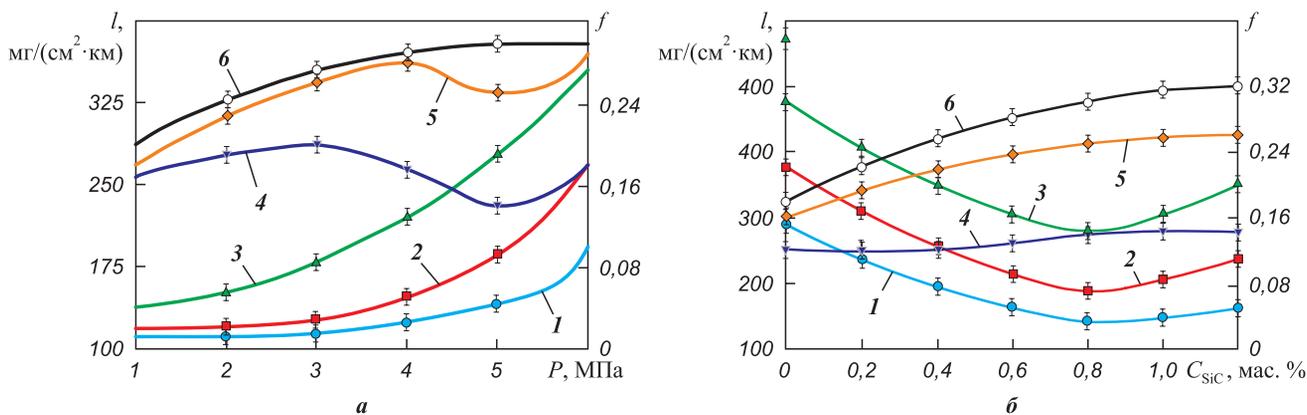
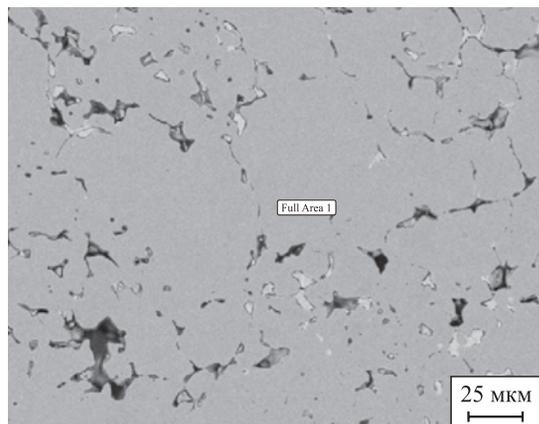


Рис. 7. Зависимости износа (1–3) и коэффициента трения (4–6) материала рабочего слоя БМ от удельной нагрузки (а) и содержания SiC (б) при испытаниях в условиях сухого трения

2, 5 – технологическая схема 1; 1, 4 – схема 2; 3, 6 – схема 3
а – $C_{SiC} = 0,8$ мас. %; б – $P = 5$ МПа
Расположение слоев горизонтальное

Fig. 7. Dependences of the wear (1–3) and friction coefficient (4–6) of the bimetal working layer on the specific load (a) and SiC content (b) during tests under dry friction conditions

2, 5 – process flow diagram 1; 1, 4 – flow diagram 2; 3, 6 – flow diagram 3
а – $C_{SiC} = 0.8$ wt. %; б – $P = 5$ MPa
Horizontal layer arrangement



C	Fe	Si	Всего
29,1	9,3	61,6	100,0

Рис. 8. Микроструктура горячештампованного порошкового БМ и элементный анализ выделенной области материала

Схема 3; рабочий слой; $C_{SiC} = 0,8$ мас. %; расположение слоев горизонтальное

Fig. 8. Microstructure of hot-forged powder bimetal and elemental analysis of the material selected area

Flow diagram 3; working layer; $C_{SiC} = 0.8$ wt. %; horizontal layer arrangement

ком уровне, несмотря на их снижение в интервале $C_{SiC} = 0 \div 0,8$ мас. % (рис. 7, б; кр. 3). Последнее, по всей видимости, связано с дисперсионным упрочнением межчастичных границ и торможением пластической деформации в бронзовом слое при трении [12].

По сравнению с рассмотренной группой образцов износостойкость образцов-свидетелей (схема 1) выше, а значения f ниже (рис. 7, б; кр. 2 и 5 соответственно). Зависимость $f(C_{SiC})$ носит монотонный характер: увеличение C_{SiC} приводит к росту значений f . В отличие от образцов, полученных по схеме 3, высокие значения величин износа и коэффициента трения связаны не с дефектностью рабочего слоя, а с недоуплотнением подложки и переходной зоны, что обусловлено относительно невысокой температурой преддеформационного нагрева (950 °С). Пористость подложки этих образцов находилась на уровне 5–7 %. Наличие остаточных пор в подложке приводит к «продавливанию» рабочего слоя в процессе нагружения при испытаниях. Действие указанного фактора было преобладающим, несмотря на проявление эффекта дисперсионного упрочнения бронзового слоя при введении частиц SiC (рис. 7, б; кр. 2).

Оптимальные условия формирования структуры обеспечила реализация схемы 2. В этом случае образцы продемонстрировали наименьшие значения износа и коэффициента трения (рис. 7, б; кр. 1 и 4). Значения f обнаруживают слабую зависимость

от C_{SiC} в исследованном концентрационном интервале. Наибольшая износостойкость наблюдается на образцах, содержащих 0,8 мас. % SiC. Остаточная пористость материалов подложки и рабочего слоя составляет 0,5–1,0 мас. %.

Выводы

1. Предложена технология получения горячештампованного порошкового биметалла «сталь ПК40 – бронза БрО10», включающая самостоятельное выполнение операций холодного прессования заготовок подложки и рабочего слоя, их спекания в восстановительной среде, преддеформационного нагрева подложки и рабочего слоя при температурах, обеспечивающих удовлетворительную деформируемость подложки и рабочего слоя, сборки нагретых заготовок подложки и рабочего слоя в пресс-форме и последующей совместной горячей допрессовки. Полученный БМ характеризуется повышенными значениями термо- и износостойкости в сравнении с образцами-свидетелями, изготовленными по традиционной технологии горячей допрессовки холоднопрессованной биметаллической заготовки.

2. Введение порошка SiC в материал рабочего слоя обеспечивает повышение термо- и износостойкости БМ за счет дисперсионного упрочнения межчастичных границ. Оптимальное содержание добавки SiC составляет 0,8 мас. %.

3. Проведение предварительного спекания пористой заготовки рабочего слоя обеспечивает возможность восстановления оксидов, входящих в состав бронзового порошка, и последующего удаления продуктов реакции из тела заготовки, что предотвращает формирование дефектов при горячей деформации.

Список литературы / References

1. Малевский Ю.Б., Несмих В.С. Сварка давлением бронзы со сталью. М.: Металлургия, 1981. 108 с.
2. Головатенко С.А., Меандров Л.В. Производство биметаллов. М.: Металлургия, 1966. 304 с.
3. Kurt A., Uygur I., Mutlu E. The effect of allotropic transformation temperature in diffusion-welded low-carbon steel and copper. *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*. 2006;28(1):39–52. URL: https://www.researchgate.net/publication/290710978_The_effect_of_allotropic_transformation_temperature_in_diffusion-welded_low-carbon_steel_and_copper (accessed: 23.05.2023).
4. Устинов А.И., Фальченко Ю.В., Мельниченко Т.В., Петрушинец Л.В., Ляпина К.В., Шишкин А.Е., Гуриенко В.П. Диффузионная сварка стали с оловянной бронзой через пористые прослойки никеля и меди. *Автоматическая сварка*. 2015;745(9):15–21. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=24141303> (дата обращения: 23.05.2023).

- Ustinov A.I., Fal'chenko Yu.V., Mel'nichenko T.V., Petrushinets L.V., Lyapina K.V., Shishkin A.E., Guriyenko V.P. Diffusion welding of steel to tin bronze through porous interlayers of nickel and copper. *The Paton Welding Journal*. 2015;2015(9):13–19.
<https://doi.org/10.15407/tpwj2015.09.02>
5. Wang X., Tang B., Wang L., Wang D., Dong W., Li X. Microstructure, microhardness and tribological properties of bronze–steel bimetallic composite produced by vacuum diffusion welding. *Materials*. 2022;15(4):1588.
<https://doi.org/10.3390/ma15041588>
 6. Zou J., Li S., Wei Ya., Liang Sh. Research of the bonded interface of Cu9Al4Fe/1Cr18Ni9Ti stainless steel bimetallic composite. *Vacuum*. 2017;146:266–273.
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.10.005>
 7. Galán-Salazar A., Campos M., Torralba J. M., Kjellén L., Mårs O. The base material: A key factor in sinter-brazing. *Metal Powder Report*. 2017;72(5):349–354.
<https://doi.org/10.1016/j.mprp.2016.03.001>
 8. Дьячкова Л.Н., Дмитрович А.А. Структурные изменения порошковых композиционных материалов на основе железа в процессе изнашивания. В сб.: *Порошковая металлургия*. Минск: Беларуская навука, 2009. Вып. 32. С. 142–146.
 9. Xiong J., Xie Q., Li J., Zhang F., Huang W. Diffusion bonding of stainless steel to copper with tin bronze and gold interlayers. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2012;21(1):33–37.
<https://doi.org/10.1007/s11665-011-9870-y>
 10. Дьячкова Л.Н., Воронцовская Л.Я., Пинчук Т.И. Триботехнические свойства двухслойных порошковых и компактно-порошковых материалов на основе железа и меди. В сб. *Порошковая металлургия*. Минск: Беларуская навука, 2018. Вып. 41. С. 177–183.
 11. Fürtauer S., Li D., Cupid D., Flandorfer H. The Cu–Sn phase diagram. Part I: New experimental results. *Intermetallics*. 2013;34:142–147.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2012.10.004>
 12. Дьячкова Л.Н. Порошковые материалы на основе железа с повышенными механическими и триботехническими свойствами. Минск: Беларуская навука, 2020. 203 с.
 13. D'yachkova L., Fel'dshtein E.E. On the properties of composites based on sintered bronze with alumina additives. *Composites: Part B*. 2013;45:239–247.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.07.024>
 14. D'yachkova L.N., Fel'dshtein E.E., Vityaz' P.A. Tribological behavior of sintered tin bronze with additions of alumina and nickel oxide. *Journal of Friction and Wear*. 2013;34(1):19–26.
<https://doi.org/10.3103/S1068366613010042>
 15. Рожкова Т.В., Паульс В.Ю. Получение композиционных материалов на основе меди. *Электронный научно-методический журнал Омского ГАУ*. 2019;17(2):00724. URL: <http://ejournal.omgau.ru/images/issues/2019/2/00724.pdf> (дата обращения: 23.05.2023).
 Rozhkova T.V., Paul's V.Yu. Preparation of composite materials based on copper. *Electronic scientific and methodical journal of the Omsk State Agrarian University*. 2019;17(2):00724. (In Russ.). URL: <http://ejournal.omgau.ru/images/issues/2019/2/00724.pdf> (accessed: 23.05.2023). (In Russ.).
 16. Sharma S.C., Satish B.M., Girish B.M., Somashekar D.R. Wear characteristics of phosphor–bronze/silicon carbide particulate composites. *Journal of Materials Processing Technology*. 2001;118(1):65–68.
[https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(01\)00868-8](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(01)00868-8)
 17. Schubert Th., Brendel A., Schmid K., Koeck Th., Ciupin'ski Ł., Zielin'ski W., Weißgärber T., Kieback B. Interfacial design of Cu/SiC composites prepared by powder metallurgy for heat sink applications. *Composites: Part A*. 2007;38(12):2398–2403.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2007.08.012>
 18. Sundberg G., Paul P., Sung Ch., Vasilos Th. Fabrication of CuSiC metal matrix composites. *Journal of Materials Science*. 2006;41:485–504.
<https://doi.org/10.1007/s10853-005-2622-3>
 19. Тучинский Л.И. Твердофазное уплотнение армированных металлов. Киев: Наукова думка, 1980. 116 с.
 20. Дорофеев Ю.Г., Гасанов Б.Г., Дорофеев В.Ю., Мирошников В.И., Мищенко В.Н. Промышленная технология горячего прессования порошковых изделий. М.: Металлургия, 1990. 206 с.
 21. Hendrickson A.A., Machmeier P.M., Smith D.W. Impact forging of sintered steel preforms. *Powder Metallurgy*. 2000;43(4):327–344.
<http://dx.doi.org/10.1179/003258900666050>
 22. Семченков В.П. Разработка технологии горячей штамповки биметалла типа «сталь–бронза» с порошковым рабочим слоем: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2000.
 23. Дорофеев Ю.Г., Дорофеев В.Ю., Бабец А.В., Бессарабов Е.Н. Получение и свойства порошковых биметаллических материалов и изделий. В сб.: *Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка: Материалы 8-го Междунар. симпозиума (г. Минск, 10–12 апреля 2013 г.)*. Минск: Беларуская навука, 2013. Ч. 1. С. 182–188.
 24. Дорофеев Ю.Г., Бабец А.В., Бессарабов Е.Н., Дорофеев В.Ю. Получение порошковых биметаллов типа «сталь–бронза» горячей штамповкой раздельно нагретых пористых заготовок материалов слоев. В сб.: *Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка: Материалы 9-го Междунар. симпозиума (г. Минск, 8–10 апреля 2015 г.)*. Минск: Беларуская навука, 2015. Ч. 1. С. 86–93.
 25. Prosviryakov A.S., Aksenov A.A., Samoshina M.E., Kovaleva M.G., Ivanov D.O. Mechanical alloying of Cu–SiC materials prepared with utilization of copper waste chips. *Powder Metallurgy*. 2011;54(3):382–384.
<https://doi.org/10.1179/003258910X12707304454942>
 26. Комаров О.С. Совершенствование технологии получения отливок из высокохромистого чугуна. М.: Новое знание, 2014. 152 с.
 27. Ильющенко А.Ф., Маркова Л.В., Чекан В.А., Фомихина И.В., Коледа В.В. Атлас производственных разрушений различных конструкций из цветных металлов и сплавов. Минск: Беларуская навука, 2022. 364 с.

Сведения об авторах



Владимир Юрьевич Дорофеев – д.т.н., профессор кафедры «Технология машиностроения, технологические машины и оборудование» Южно-Российского государственного политехнического университета им. М.И. Платова (ЮРГПУ (НПИ))

ORCID: 0000-0001-6743-1727

E-mail: dvyu56.56@mail.ru

Евгений Николаевич Бессарабов – к.т.н., доцент кафедры «Международные логистические системы и комплексы» ЮРГПУ (НПИ)

ORCID: 0000-0002-6059-9831

E-mail: bess_555en@mail.ru

Анна Николаевна Свиридова – к.т.н., доцент кафедры «Автомобили и транспортно-технологические комплексы» ЮРГПУ (НПИ)

ORCID: 0000-0002-9851-1073

E-mail: anysviridova@yandex.ru

Инна Викторовна Иванова – к.т.н., доцент кафедры «Технология машиностроения, технологические машины и оборудование» ЮРГПУ (НПИ)

ORCID: 0000-0001-9999-4049

E-mail: ivicivanova@yandex.ru

Лев Иванович Свистун – д.т.н., профессор кафедры «Инженерия систем управления, материалов и технологий в машиностроении» Кубанского государственного технологического университета

ORCID: 0009-0001-8552-2582

E-mail: levsvistun45@gmail.com

Роман Анатольевич Водолаженко – к.т.н., доцент кафедры математики университета «Синергия»

ORCID: 0000-0002-7638-6021

E-mail: vra35977@gmail.com

Information about the Authors

Vladimir Yu. Dorofeyev – Dr. Sci. (Eng.), Professor at the Department of Engineering Technology, Technological Machines and Equipment, Platov South-Russian State Polytechnic University (PSRSPU (NPI))

ORCID: 0000-0001-6743-1727

E-mail: dvyu56.56@mail.ru

Evgeniy N. Bessarabov – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor at the Department of International Logistics Systems and Complexes, PSRSPU (NPI)

ORCID: 0000-0002-6059-9831

E-mail: bess_555en@mail.ru

Anna N. Sviridova – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor at the Department of Automobiles and Transport-Technological Complexes, PSRSPU (NPI)

ORCID: 0000-0002-9851-1073

E-mail: anysviridova@yandex.ru

Inna V. Ivanova – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor at the Department of Engineering Technology, Technological Machines and Equipment, PSRSPU (NPI)

ORCID: 0000-0001-9999-4049

E-mail: ivicivanova@yandex.ru

Lev I. Svistun – Dr. Sci. (Eng.), Professor at the Department of Engineering of Control Systems, Materials and Technologies in Mechanical Engineering, Kuban State Technological University

ORCID: 0009-0001-8552-2582

E-mail: levsvistun45@gmail.com

Roman A. Vodolazhenko – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor at the Department of Mathematics, Synergy University

ORCID: 0000-0002-7638-6021

E-mail: vra35977@gmail.com

Вклад авторов



Contribution of the Authors

В. Ю. Дорофеев – научное руководство, постановка цели и задачи исследования, подготовка текста, формулировка выводов.

Е. Н. Бессарабов – подготовка и проведение эксперимента, руководство проведением эксперимента.

А. Н. Свиридова – проведение термоусталостных испытаний, анализ результатов исследований.

И. В. Иванова – проведение трибологических испытаний.

Л. И. Свистун – формирование основной концепции, редактирование текста и выводов.

Р. А. Водолаженко – проведение исследований структуры и состава опытных образцов.

V. Yu. Dorofeyev – scientific supervision, setting the goal and objectives of the study, manuscript writing, formulating conclusions.

E. N. Bessarabov – preparing, conducting and supervising the experiment.

A. N. Sviridova – conducting thermal fatigue tests, analyzing research results.

I. V. Ivanova – conducting tribological tests.

L. I. Svistun – formulating the main concept, editing the text and conclusions.

R. A. Vodolazhenko – studying the structure and composition of test samples.

Статья поступила 18.05.2023 г.

Доработана 24.06.2023 г.

Принята к публикации 27.06.2023 г.

Received 18.05.2023

Revised 24.06.2023

Accepted 27.06.2023



УДК 669.018.25

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-3-28-37>

Научная статья
Research article



Особенности метода секущих, используемого для определения размера зерна в сплавах WC–Co

В. А. Песин, М. В. Васильева , А. С. Осмаков

ООО «Вириал»

Россия, 194156, г. Санкт-Петербург, пр-т Энгельса, 27Р

 VasilyevaMV@virial.ru

Аннотация. На ряде сплавов WC–Co с различной шириной распределения зерен WC по размерам проведены измерения средних размеров зерен методом секущих (L) и планиметрическим методом ($d_{\text{лж}}$), а также эквивалентных диаметров ($d_{\text{экв}}$) и средних хорд ($d_{\text{х}}$) на всех зернах и отдельно на зернах, лежащих на секущих. Установлено, что как значения средних размеров, так и распределения по размерам зерен, лежащих на секущих, и всех зерен не совпадают. Это обусловлено правилом проведения секущих в методе секущих и связанным с ним «затенением» мелких зерен крупными. Показано, что отношение средних размеров всех зерен к средним размерам зерен на линиях можно описать с использованием «теневой» функции S , зависящей от коэффициента вариации (c_v) распределения зерен WC по размерам, в виде $d^3/d^3 = 1 - S$. Экспериментальные соотношения между средним эквивалентным диаметром $d_{\text{экв}}$ и средним размером зерна по методу секущих L описываются выражением $d_{\text{экв}}/L = 1,4(1 - S)$, а соотношения между средним размером зерна $d_{\text{лж}}$ и L – выражением $d_{\text{лж}}/L = 1,4(1 - S)\sqrt{1 + c_v^2}$. Анализ распределений зерен по величине эквивалентных диаметров и средних хорд показал, что они в одинаковой степени описывают распределение зерен сплава по размерам. Распределение случайных хорд по длине, получаемое в методе секущих, не соответствует распределению зерен сплава по размерам из-за теневого эффекта и из-за того, что распределение длин случайных хорд всегда шире распределения средних хорд зерен. Показано, что распределение длин случайных хорд является сверткой функции распределения зерен по размерам и функцией, связанной с формой зерен.

Ключевые слова: размер зерна, распределение зерен по размерам, метод секущих, планиметрический метод, теневой эффект

Для цитирования: Песин В.А., Васильева М.В., Осмаков А.С. Особенности метода секущих, используемого для определения размера зерна в сплавах WC–Co. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2024;18(3):28–37. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-3-28-37>

Features of the linear intercept method used for measuring the grain size in WC–Co hardmetals

V. A. Pesin, M. V. Vasilyeva , A. S. Osmakov

“Virial” Ltd.

27 Bld. R Engels Prosp., Saint-Petersburg 194156, Russia

 VasilyevaMV@virial.ru

Abstract. Several WC–Co hardmetals with varying WC grain size distributions were analyzed to measure the mean grain size using the linear intercept (L) and planimetric (d_j) methods. Additional measurements included the equivalent diameter (d_{eq}) and mean chords (d_{ch}) for all grains, and separately, for grains intersected by the line. The findings show that mean sizes and size distributions of grains intersected by the line differ from those of all grains. This discrepancy is attributed to the linear intercept method’s rule for drawing secants, leading to “shadowing” where finer grains are obscured by coarser ones. The relationship between the mean sizes of all grains and those intersected by the line can be quantified using the “shadow” function S , which depends on the coefficient of variation (c_v) of the WC grain size distribution, as $d^3/d^3 = 1 - S$. Experimental data illustrate that the mean equivalent diameter d_{eq} correlates with the linear intercept method L through equation $d_{\text{eq}}/L = 1.4(1 - S)$, and the relationship between the mean grain size d_j

and L are described by the equation $d_x/L = 1.4(1 - S)\sqrt{1 + c_v^2}$. The analysis of grain distributions by the equivalent diameters and mean chords showed that they equally describe the alloy grain size distribution. The length distribution of random chords obtained using the linear intercept method differs from the alloy grain size distribution due to the shadow effect, and also because the length distribution of random chords is always broader than the mean grain chord distribution. It is demonstrated that the length distribution of random chords is a convolution of the grain size distribution function and a function related to the grain shape.

Keywords: grain size, grain size distribution, linear intercept method, planimetric method, shadow effect

For citation: Pesin V.A., Vasilyeva M.V., Osmakov A.S. Features of the linear intercept method used for measuring the grain size in WC–Co hardmetals. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(3):28–37.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-3-28-37>

Введение

Одними из основных параметров микроструктуры металлов и сплавов, определяющих их механические и физические свойства, являются размер зерна и распределение зерен материала по размерам [1–6]. В используемых методах измерения размера зерна под его размером понимаются различные характеристики, что вносит определенные сложности в сопоставление результатов работ разных авторов.

Исторически метод секущих [7] является первым методом для оценки размеров зерна в металлах и сплавах, в том числе твердых сплавах. Несмотря на развитие методов анализа изображений, он до сих пор применяется наиболее часто. Согласно методу секущих, на изображении микроструктуры сплава проводятся серии параллельных линий (секущих) и измеряются длины отрезков (случайных хорд), пересекающих каждое зерно, попавшее на одну из этих линий. При этом одно и то же зерно не должно пересекаться несколько раз. За средний размер зерна сплава принимается среднее арифметическое значение длин этих хорд, которое будет далее обозначаться как L . В ряде работ распределение длин случайных хорд используется в качестве распределения зерен по размерам [4; 8–12].

Вторым по времени появления методом оценки размеров зерна является планиметрический метод Джеффриса [13], в котором средняя площадь зерна определяется путем деления площади сечения шлифа (снимка) на количество зерен, находящихся в нем. Затем эта площадь пересчитывается в диаметр круга той же площади, называемый в литературе диаметром эквивалентного круга и обозначаемый в нашей работе $d_{\text{экр}}$. Для двухфазных сплавов площадь сечения шлифа пересчитывают пропорционально объемному содержанию анализируемой фазы. С развитием компьютерных методов анализа изображений появилась возможность измерений различных размерных характеристик индивидуальных зерен, в том числе их площади. Поэтому средняя площадь зерна теперь определяется простым усреднением площадей отдельных зерен. Этот способ используется при различных модельных расчетах [14–16]. В ряде

работ за размер отдельного зерна принимается эквивалентный диаметр круга ($d_{\text{экр}}$) [6; 17; 18], рассчитываемый из площади отдельного зерна, или средняя хорда (d_x) [19]. Определение индивидуальных размеров зерен позволяет строить их распределение по размерам, что дает более полную информацию о зерновом составе материала.

Сопоставление размеров зерен, полученных различными способами, проводилось в ряде работ. Для зерен сферической формы получено соотношение между $d_{\text{экр}}$ и d_x [9]. В работе [15] экспериментально для ряда сплавов WC–Co независимо определялись значения L и $d_{\text{дж}}$. Величина отношения $d_{\text{дж}}/L$ изменялась от 1,10 до 1,40 со средним значением 1,15. В этой же работе, а также в работах [14; 16] определялась величина этого отношения на модельных структурах. Для этого на кристаллах различной формы проводились произвольные сечения, а на этих сечениях – случайные хорды. Затем площади этих сечений и длины всех хорд усреднялись, и по ним определяли значения $d_{\text{дж}}$, L и $d_{\text{дж}}/L$. В результате были получены значения $d_{\text{дж}}/L$, равные 1,74 [15] и 1,35–1,75 [16].

Эти результаты существенно отличаются от экспериментально полученных отношений. Сами авторы [15] отмечают это несоответствие, но объяснения ему не дают. Возможной причиной такого расхождения может являться то, что средний размер случайной хорды, определенный в компьютерной модели по всем зернам, может не совпадать с величиной L , измеренной методом секущих. В методе секущих проведенные линии не должны пересекать зерна дважды (ISO 4499 2(2020)). Это требование может приводить к тому, что на микрофотографиях крупные зерна могут «затенять» мелкие, которые в результате не участвуют в усреднении. Поэтому средний размер случайных хорд, определенный для всех зерен, может оказаться меньше, чем средний размер случайных хорд на секущих, и моделирование даст завышенное значение отношения $d_{\text{дж}}/L$. Этот эффект «затенения» мелких зерен в дальнейшем будем называть «теневым». Существование теневого эффекта и его влияние на измеряемые значения размера зерна по методу секущих до настоящего времени в литературе не рассматривались. В связи с тем, что в ряде работ

распределение зерен сплава по размерам подменяют распределением случайных хорд, отсекаемых секущими, необходимо дополнительно рассмотреть связь между этими распределениями.

Целью настоящей работы являются: количественная оценка величины теневого эффекта; определение зависимости величины теневого эффекта от характера распределения зерен WC по размерам; оценка влияния теневого эффекта на величину среднего размера зерна WC, измеряемого методом секущих; нахождение соответствия между распределением зерен WC по размерам и распределением случайных хорд по размерам в методе секущих.

Объекты и методы измерений

Проводилось сравнение размерных характеристик, измеренных по всем зернам на сечениях сплавов и по зернам, которые лежат на секущих. В качестве размерных характеристик индивидуальных зерен выбраны эквивалентный диаметр $d_{\text{экв}}$, который определенным образом связан с $d_{\text{дж}}$, и средняя хорда зерна d_x , связанная с L .

Для проведения исследований были отобраны 7 образцов производства компании ООО «Вириал» (г. Санкт-Петербург), представляющих собой WC–Co-сплавы с 10 мас. % Co. Среди образцов были сплавы с узким, широким и бимодальным распределениями зерен по размерам.

Для выявления границ зерен карбидной фазы проводилось травление в растворе Мураками. Микроструктура образцов исследовалась на растворовом электронном микроскопе (РЭМ) MIRA 3 (Tescan, Чехия). Для анализа микрофотографий РЭМ использовалось программное обеспечение по обработке графических изображений «Fiji» (США) [20] и «ВидеоТест – Структура 5.2» (Россия).

С помощью встроенных функций этих программных пакетов были измерены следующие размерные характеристики зерен:

1. Средний размер секущей (случайной хорды) L :

$$L = \frac{1}{n} \sum l_i,$$

где l_i – случайная хорда i -го зерна, пересеченного секущей.

В дальнейшем будем различать два типа размеров: с индексом «в» – размер с учетом всех зерен на микрофотографии; с индексом «л» – размер с учетом только тех зерен, которые пересечены секущими.

2. Эквивалентный диаметр Джеффриса $d_{\text{дж}}^{\text{в,л}}$:

$$d_{\text{дж}}^{\text{в,л}} = \sqrt{\frac{4}{\pi} \bar{A}},$$

где $\bar{A} = \sum \frac{A_i^{\text{в,л}}}{n}$, $A_i^{\text{в,л}}$ – площадь i -го зерна.

3. Средний эквивалентный диаметр $d_{\text{экв}}^{\text{в,л}}$:

$$d_{\text{экв}}^{\text{в,л}} = \frac{1}{n} \sum d_{\text{экв},i}^{\text{в,л}},$$

где $d_{\text{экв},i}^{\text{в,л}} = \sqrt{\frac{4}{\pi} A_i^{\text{в,л}}}$ – эквивалентный диаметр индивидуального зерна.

4. Средняя хорда $d_x^{\text{в,л}}$:

$$d_x^{\text{в,л}} = \frac{1}{n} \sum d_{x,i}^{\text{в,л}},$$

где $d_{x,i}^{\text{в,л}}$ (i – номер зерна) – средняя хорда зерна, определяемая как среднее значение из всех хорд, пересекающих зерно параллельно секущим.

Общее количество зерен на микрофотографиях для каждого сплава составляло порядка 2000–3000, а количество зерен, пересеченных секущими, – более 1000. Для каждого среднего размера зерна определялось значение стандартного отклонения и коэффициента вариации (c_v).

Экспериментальные результаты

Экспериментальные результаты измерений соответствующих средних размеров зерен с коэффициентами вариации (c_v) всех исследованных сплавов представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что во всех случаях средние размеры зерен, которые пересекались секущими, больше, чем средние размеры для всей совокупности измеренных зерен данного сплава. Подобное проявление теневого эффекта связано с уменьшением доли мелкой фракции и, соответственно, увеличением доли крупной в распределении зерен по размерам. На рис. 1, а представлен фрагмент одного из обработанных в «Fiji» изображений для образца 2, на котором наглядно показано возникновение теневого эффекта, а на рис. 1, б демонстрируется изменение распределений зерен по величине эквивалентного диаметра для образца 3 с относительно узким распределением за счет теневого эффекта. Аналогичные результаты получаются и для величины средней хорды отдельных зерен. Таким образом, при определении среднего размера зерна методом секущих требование стандарта приводит к изменению исходных средних размеров и всего распределения зерен по размерам.

Для количественной оценки величины теневого эффекта были рассмотрены отношения средних размеров всех зерен к средним размерам зерен на секущих $d_{\text{экв}}^{\text{в}}/d_{\text{экв}}^{\text{л}}$ и $d_x^{\text{в}}/d_x^{\text{л}}$, а также их зависимость от величины коэффициентов вариации c_v .

Таблица 1. Измеренные размерные параметры для исследуемых твердых сплавов WC–Co
 Table 1. Dimensional parameters measured for the WC–Co hardmetals under study

Номер образца	$d_{\text{ЭКВ}}^B/c_v$	$d_{\text{ЭКВ}}^N/c_v$	L/c_v	d_x^B/c_v	d_x^N/c_v	$d_{\text{ДЖ}}^B$	$d_{\text{ДЖ}}^N$
	МКМ/ОТН. ЕД.					МКМ	
1	1,02/0,42	1,21/0,40	0,83/0,65	0,74/0,43	0,85/0,42	1,11	1,31
2	1,14/0,64	1,58/0,63	1,08/0,87	0,83/0,65	1,11/0,67	1,35	1,87
3	2,42/0,49	2,90/0,47	2,14/0,71	1,74/0,52	2,05/0,50	2,70	3,20
4	2,45/0,52	3,02/0,50	2,19/0,74	1,77/0,54	2,16/0,52	2,76	3,38
5	2,41/0,46	2,81/0,43	1,98/0,66	1,72/0,48	1,96/0,45	2,66	3,06
6	1,01/0,50	1,25/0,49	0,83/0,71	0,71/0,49	0,86/0,49	1,13	1,39
7	1,23/0,89	2,31/0,82	1,66/1,09	0,90/0,90	1,62/0,84	1,65	2,95

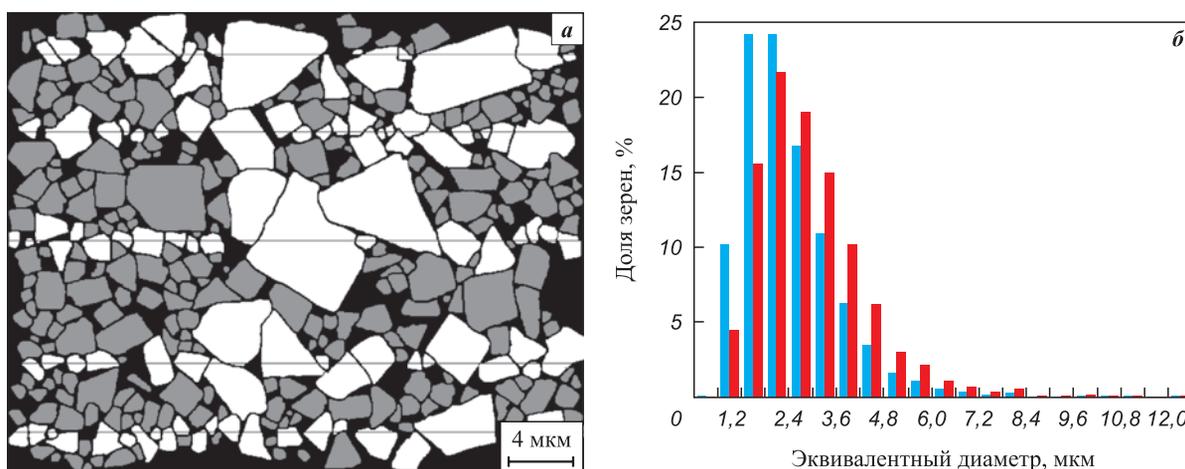


Рис. 1. Демонстрация теневого эффекта на примере фрагмента одного из обработанных в «Fiji» снимков для образца 2 (см. табл. 1) (а) и распределение зерен по величине эквивалентного диаметра для образца 3 с относительно узким распределением за счет теневого эффекта (б)

■ – экспериментальные данные для всех зерен; ■ – экспериментальные данные для зерен на секущих

Fig. 1. Demonstration of the shadow effect using the example of a fragment of an image processed in “Fiji” for sample 2 (see Table 1) (a) and the equivalent grain diameter distribution for sample 3 with a relatively narrow distribution due to the shadow effect (b)

■ – experimental data for all grains; ■ – experimental data for the grains intersected by the lines

Экспериментальные результаты представлены на рис. 2. Так как для монодисперсного состава теневого эффект отсутствует, линия тренда проводилась через точку (0; 1). Как видно из рис. 2, экспериментальные данные хорошо описываются выражением

$$d^B/d^N = 1 - 0,08c_v - 0,60c_v^2 + 0,13c_v^3, \quad (1)$$

или

$$d^B/d^N = 1 - S, \quad (2)$$

где «тневая» функция

$$S = 0,08c_v + 0,60c_v^2 - 0,13c_v^3. \quad (3)$$

Интуитивно предполагается, что при достаточно большом количестве зерен, которые пересекаются

секущими, средний размер таких случайных хорд (L) равен величине средней хорды для всех зерен (d_x^B). На этом предположении основывалась процедура моделирования в работах [14–16], и оно справедливо при отсутствии теневого эффекта. Однако из-за влияния теневого эффекта размер L должен совпадать с величиной средней хорды для зерен на секущих d_x^N . И действительно, для всех сплавов получено соотношение $L/d_x^N = 1,00 \pm 0,03$. Соответственно, с учетом (2) получаем

$$L = \frac{d_x^B}{1 - S}. \quad (4)$$

При определении зависимости $d_{\text{ЭКВ}}^B/L$ от тневой функции S необходимо определить соотношение между усредненными значениями $d_{\text{ЭКВ}}^B$ и d_x^B . Величина

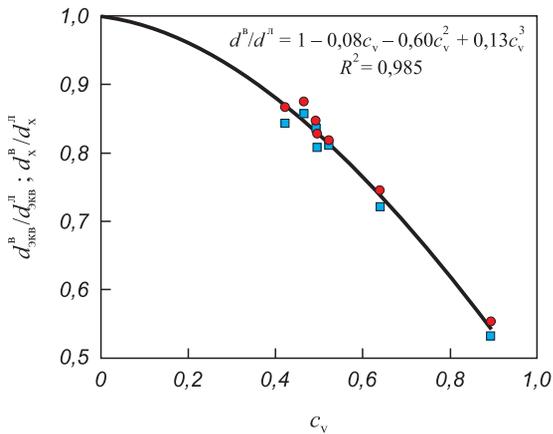


Рис. 2. Зависимости $d_{\text{экв}}^B/d_{\text{экв}}^L$ и $d_{\text{х}}^a/d_{\text{х}}^l$ от c_v
Сплошная линия – расчет на основании уравнения (1)
■ – экспериментальные данные для $d_{\text{экв}}^B/d_{\text{экв}}^L$
● – экспериментальные данные для $d_{\text{х}}^a/d_{\text{х}}^l$

Fig. 2. Plots of $d_{\text{eq}}^a/d_{\text{eq}}^l$ and $d_{\text{ch}}^a/d_{\text{ch}}^l$ as function of c_v
Solid line – calculation based on the equation (1)
■ – experimental data for $d_{\text{eq}}^a/d_{\text{eq}}^l$
● – experimental data for $d_{\text{ch}}^a/d_{\text{ch}}^l$

отношения $d_{\text{экв}}^{B,L}/d_{\text{х}}^{B,L}$ не зависит от вида распределения зерен сплава по размерам и определяется только формой зерен. В дальнейшем величина этого отношения будет называться коэффициентом формы K_{ϕ} . Для зерен круглой формы отношение диаметра к средней хорде равно $4/\pi \approx 1,27$. Для зерен прямоугольной формы с учетом усреднения по ориентациям $K_{\phi} \approx 1,36$, для трапецевидной – $K_{\phi} \approx 1,39$, для треугольной – $K_{\phi} = 1,60 \div 1,70$ в зависимости от углов треугольника. Для всех исследованных сплавов, независимо от того, по каким зернам проводилось усреднение (по всем зернам или по зернам на линиях), было получено соотношение $d_{\text{экв}}^{B,L}/d_{\text{х}}^{B,L} = 1,41 \pm 0,03$. Поэтому с учетом многообразия форм сечений зерен сплавов WC-Co величина $K_{\phi} \approx 1,4$ представляется достаточно реалистичной. В дальнейшем будем полагать, что

$$d_{\text{экв}}^{B,L} = 1,4d_{\text{х}}^{B,L}. \quad (5)$$

Используя (4) и (5), получаем следующую зависимость:

Таблица 2. Измеренные размерные параметры (мкм/отн.ед.) для узких интервалов $d_{\text{экв}}^L$ для образца 3

Table 2. Measured dimensional parameters ($\mu\text{m}/\text{rel. units}$) for narrow intervals d_{eq}^L for sample 3

$d_{\text{экв}}^B/c_v$	$d_{\text{х}}^L/c_v$	L/c_v
1,5/0,04	1,05/0,21	1,03/0,44
2,5/0,02	1,78/0,19	1,77/0,45
3,1/0,02	2,21/0,15	2,16/0,43

$$d_{\text{экв}}^B/L = 1,4(1-S). \quad (6)$$

Для расширения анализируемого диапазона изменений ширины распределений зерен по размерам на микрофотографиях образца 3 были выделены зерна с индивидуальными размерами $d_{\text{экв}}^L$ в трех узких интервалах: $1,5 \pm 0,06$, $2,5 \pm 0,06$ и $3,1 \pm 0,06$ мкм (аналог δ -функции) и измерены соответствующие значения $d_{\text{х}}^L$ и L . В табл. 2 представлены полученные результаты для этих узких интервалов.

На рис. 3 показаны экспериментальные значения $d_{\text{экв}}^B/L$ и $1,4d_{\text{х}}^a/d_{\text{х}}^l$ для исследованных сплавов в зависимости от ширины распределения зерен WC по размерам, а также расчетная кривая по уравнению (6). Как видно из рис. 3, выражение (6) хорошо описывает экспериментальные данные.

Соотношение между средними размерами $d_{\text{дж}}$ и $d_{\text{экв}}$ может быть получено из выражения $\sigma^2 = \sum \frac{(d_{\text{экв},i} - d_{\text{экв}})^2}{n}$, где σ – среднее квадратичное отклонение для $d_{\text{экв}}$. Так как $\sum \frac{d_{\text{экв},i}^2}{n} = d_{\text{дж}}^2$, то получаем $\sigma^2 = d_{\text{дж}}^2 - d_{\text{экв}}^2$, или

$$d_{\text{дж}}^{B,L} = d_{\text{экв}}^{B,L} \sqrt{1 + c_v^2}. \quad (7)$$

Тогда из (6) и (7) получаем следующее выражение:

$$d_{\text{дж}}^B/L = 1,4(1-S) \sqrt{1 + c_v^2}. \quad (8)$$

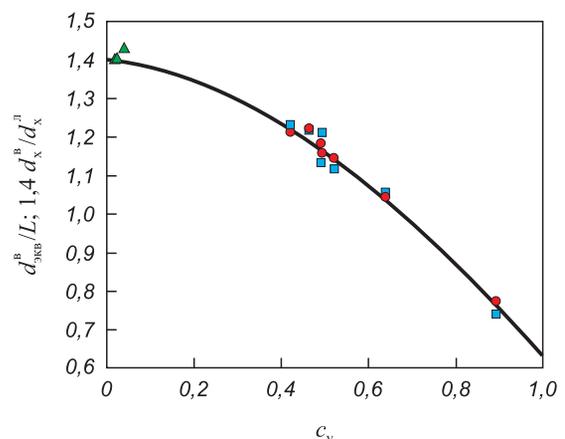


Рис. 3. Зависимости $d_{\text{экв}}^B/L$ и $1,4d_{\text{х}}^a/d_{\text{х}}^l$ от c_v
Сплошная линия – расчет на основании уравнения (6)
■ – экспериментальные данные для $d_{\text{экв}}^B/L$
● – экспериментальные данные для $1,4d_{\text{х}}^a/d_{\text{х}}^l$
▲ – экспериментальные данные для $d_{\text{экв}}^B/d_{\text{х}}^L$ (узкие диапазоны)

Fig. 3. Plots of d_{eq}^B/L and $1,4d_{\text{ch}}^a/d_{\text{ch}}^l$ as function of c_v
Solid line – calculation based on the equation (6)
■ – experimental data for d_{eq}^B/L
● – experimental data for $1,4d_{\text{ch}}^a/d_{\text{ch}}^l$
▲ – experimental data for $d_{\text{eq}}^B/d_{\text{ch}}^L$ (narrow ranges)

Для сплавов с иной преимущественной формой зерен уравнение (8) можно записать в более общем виде:

$$d_{\text{дж}}^B / L = K_{\phi} (1 - S) \sqrt{1 + c_v^2} \quad (9)$$

На рис. 4 для исследованных сплавов показаны экспериментальные значения $d_{\text{дж}}^B / L$ и $1,4\sqrt{1 + c_v^2} d_x^B / d_x^{\text{п}}$ в зависимости от ширины распределения зерен WC по размерам, а также расчетная кривая по уравнению (8).

Как видно из рис. 4, уравнение (8) удовлетворительно описывает эксперимент.

При компьютерном моделировании в работах [14–16] не учитывался теневой эффект и считалось, что $L \approx d_x^B$. В этом случае уравнение (8) принимает вид

$$(d_{\text{дж}}^B / L)_{\text{модель}} = 1,4\sqrt{1 + c_v^2} \quad (10)$$

На рис. 4 также показана экспериментальная зависимость отношения $d_{\text{дж}}^B / d_x^B$ от c_v . Видно, что экспериментальные значения $d_{\text{дж}}^B / d_x^B$ и $d_{\text{дж}}^{\text{п}} / d_x^{\text{п}}$ близки к результатам расчетов [15; 16].

Помимо величины среднего размера зерна важным параметром микроструктуры является распределение

зерен WC по размерам. Как видно из табл. 1, коэффициенты вариации распределений зерен сплавов по величине эквивалентных диаметров и величине средних хорд достаточно близки (расхождение в пределах 2–3 %). Распределение зерен по величине средней хорды незначительно шире из-за формы зерен. Кроме этого, было проведено сравнение распределений зерен по величине средних хорд d_x^B и величине $d_{\text{экр}}^B / 1,4$ (нормировка на коэффициент 1,4 дает возможность накладывать распределения друг на друга). Наложение показало, что в пределах погрешности они совпадают. Таким образом, распределение зерен сплава по величинам $d_{\text{экр}}^B$ и d_x^B могут характеризовать зерновой состав сплава в равной степени.

Как отмечалось ранее, распределение случайных хорд по размерам в методе секущих часто используют как характеристику зернового состава сплавов. Однако при этом необходимо учитывать, что, во-первых, распределение случайных хорд в методе секущих относится только к зернам на секущих, распределение которых отличается от распределения всех зерен сплава из-за теневого эффекта. Во-вторых, даже если имеются зерна только одного размера и формы (δ -функция), то длины случайных хорд распределяются определенным образом, и ширина этого распределения не равна нулю и определяется формой зерен. Например, если материал состоит из круглых зерен одинакового диаметра d , то средние хорды зерен также равны и, соответственно, имеют δ -распределение. При этом плотность распределения случайных хорд по размерам будет иметь вид $f(y) = \frac{y}{d} \sqrt{d^2 - y^2}$, $y < d$, где d – диаметр круга [21] с шириной распределения $\sigma = 0,223d$. Для зерен другой формы функция распределения с учетом возможных ориентаций имеет более сложный вид [22; 23]. В дальнейшем такие функции распределения мы будем называть функциями формы зерен. В результате, с математической точки зрения, распределение длин случайных хорд, получаемое в методе секущих, является сверткой функции распределения зерен по размерам на секущих и функции формы зерен. Аналогичная ситуация наблюдается во многих областях физики. При анализе распределения случайных хорд в качестве функции распределения зерен по размерам наиболее логично использовать распределение средних хорд зерен на секущих, а за функцию формы может быть принято распределение случайных хорд для узкого интервала в распределении средних хорд исследуемого сплава. В качестве иллюстрации, для зерен образца 3, лежащих на секущих, были построены распределения средних хорд, случайных хорд и расчетное распределение случайных хорд, полученное сверткой. Результаты показаны на рис. 5.

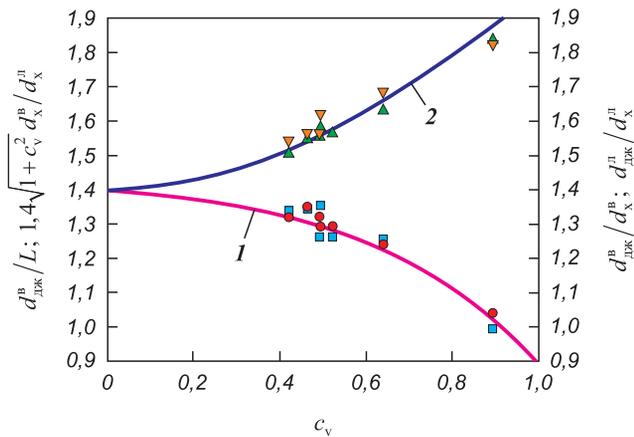


Рис. 4. Зависимости $d_{\text{дж}}^B / L$, $1,4\sqrt{1 + c_v^2} d_x^B / d_x^{\text{п}}$, $d_{\text{дж}}^B / d_x^B$, $d_{\text{дж}}^{\text{п}} / d_x^{\text{п}}$ от c_v

- 1 – расчет на основании уравнения (8)
- 2 – расчет на основании уравнения (10)

- – экспериментальные данные для $d_{\text{дж}}^B / L$
- – экспериментальные данные для $1,4\sqrt{1 + c_v^2} d_x^B / d_x^{\text{п}}$
- ▲ – экспериментальные данные для $d_{\text{дж}}^B / d_x^B$
- ▼ – экспериментальные данные для $d_{\text{дж}}^{\text{п}} / d_x^{\text{п}}$

Fig. 4. Plots of $d_{\text{дж}}^B / L$, $1,4\sqrt{1 + c_v^2} d_{\text{ch}}^B / d_{\text{ch}}^{\text{п}}$, $d_{\text{дж}}^B / d_{\text{ch}}^B$, $d_{\text{дж}}^{\text{п}} / d_{\text{ch}}^{\text{п}}$ as function of c_v

- 1 – calculation based on the equation (8)
- 2 – calculation based on the equation (10)

- – experimental data for $d_{\text{дж}}^B / L$
- – experimental data for $1,4\sqrt{1 + c_v^2} d_{\text{ch}}^B / d_{\text{ch}}^{\text{п}}$
- ▲ – experimental data for $d_{\text{дж}}^B / d_{\text{ch}}^B$
- ▼ – experimental data for $d_{\text{дж}}^{\text{п}} / d_{\text{ch}}^{\text{п}}$

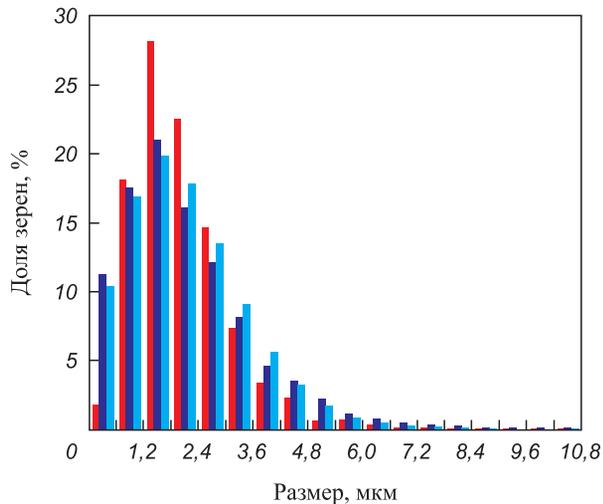


Рис. 5. Распределение зерен по величине средних хорд (■), случайных хорд (■) и результат свертки (■) для образца 3

Fig. 5. Grain size distribution by the mean chords (■), random chords (■) and the convolution result (■) for sample 3

Сравнение функций распределения средних хорд и случайных хорд показывает, что при равных средних значениях ширина распределения случайных хорд существенно выше (коэффициенты вариации распределений различаются в 1,4–1,5 раза). В то же время распределение случайных хорд, в пределах погрешности, совпадает с полученным сверткой расчетным распределением. Это указывает на то, что даже для сплавов с относительно узкими распределениями зерен, когда теневой эффект мал, распределение случайных хорд не будет соответствовать распределению зерен сплава по размерам. Восстановление реальной функции распределения зерен сплава по размерам из распределения случайных хорд является сложной задачей и относится к классу некорректно поставленных задач по Тихонову [24].

Обсуждение результатов

Выявленные в работах [14–16] несоответствия между экспериментальными и расчетными значениями величины отношения $d_{\text{дж}}^{\text{B}}/L$ в сплавах WC–Co обозначили ряд проблем, связанных с методом секущих. Несмотря на широкое использование этого метода, наличия большого количества методических работ и ряда международных стандартов, как оказалось, применительно к сплавам WC–Co отсутствует понимание того, какой именно размер измеряется.

Метод секущих, так же как и планиметрический метод, разрабатывался первоначально для оценки среднего размера зерна поликристаллических металлов и сплавов, которые, как правило, имеют достаточно узкие распределения зерен по размерам. Для стандартных сплавов WC–Co характерно более

широкое распределение зерен WC по размерам. Поэтому, вероятно, при практически одинаковых процедурах измерений, стандарт для металлов и сплавов ASTM E112-13(2021) и стандарт для твердых сплавов ISO 4499 2(2020) дают разные соотношения между методом линейных секущих и планиметрическим методом.

В стандарте ASTM принято соотношение $L = \sqrt{\frac{\pi A}{4}}$, которое считается точным для круглых зерен и приближенным для равноосных зерен другой формы, откуда получают $d_{\text{дж}}^{\text{B}}/L \approx 1,273$, или $4/\pi$. Как ранее указывалось, эта величина равна отношению диаметра круга к его средней хорде.

В стандарте ISO со ссылкой на [15], приводится соотношение $L = \sqrt{A}$, которое дает $d_{\text{дж}}^{\text{B}}/L \approx 1,128$, или $\sqrt{4/\pi}$. В работе [15] экспериментальные значения отношения $d_{\text{дж}}^{\text{B}}/L$ для разных сплавов изменялись от 1,10 до 1,40 со средним 1,15, что дало основание авторам, несмотря на большой разброс результатов, принять величину отношения $d_{\text{дж}}^{\text{B}}/L$ равной 1,13 и привести ее в стандарте. Мы полагаем, что полученный в [15] разброс величины $d_{\text{дж}}^{\text{B}}/L$ связан не только с погрешностью измерений, но и с тем, что сплавы, вероятно, имели различную ширину распределения зерен WC по размерам, и простое усреднение результатов измерений $d_{\text{дж}}^{\text{B}}/L$ для разных сплавов привело, по нашему мнению, к ошибке.

Выявленная в настоящей работе зависимость среднего размера зерна WC, определяемого методом секущих, от ширины распределения зерен WC по размерам и описание этой зависимости с помощью теневой функции S позволяют устранить эту ошибку. Кроме того, имеется возможность в рамках единого подхода согласовать соотношение между результатами метода линейных секущих и планиметрического метода в стандартах ASTM E112-13(2021) и ISO 4499 2(2020). Соотношение $d_{\text{дж}}^{\text{B}}/L$ в зависимости от формы зерен и ширины распределения зерен по размерам дается уравнением (9). Для круглых и равноосных зерен коэффициент формы $K_{\text{Ф}}$ приблизительно равен 1,27, и для относительно узких распределений ($c_v < 0,3$) из (9) получается результат, соответствующий ASTM. Для твердых сплавов из-за разнообразия форм зерен WC коэффициент $K_{\text{Ф}}$ приблизительно равен 1,4, а ширина распределения зерен WC может изменяться в достаточно широких пределах. Поэтому величина отношения $d_{\text{дж}}^{\text{B}}/L$, согласно (9), может изменяться от 1,0 до 1,4 в зависимости от c_v . Такой размах значений $d_{\text{дж}}^{\text{B}}/L$ полностью соответствует экспериментальным результатам [15]. Это подтверждает ошибочность простого усреднения значений $d_{\text{дж}}^{\text{B}}/L$ для сплавов с различной величиной c_v и, соответственно, введение этой средней величины

(1,128) в стандарт ISO 4499 2(2020). Используя выражение (8) для зависимости $d_{\text{дж}}^{\text{B}}/L$ от c_v в интервале изменения c_v от 0 до 1,0, получаем интегральное среднее значение 1,244.

Таким образом, применение метода секущих для определения среднего размера зерна WC в твердых сплавах реально дает еще более условную величину среднего размера, чем предполагалось ранее, в том числе и авторами. Поэтому нужно с осторожностью использовать эту величину при установлении связи между размером зерна WC и физическими свойствами сплавов. Также необходимо понимать, что распределение случайных хорд по длине в методе секущих не является распределением зерен сплава по размерам.

Выводы

1. Для ряда твердых сплавов WC–Co в результате сравнения размерных характеристик зерен WC, измеренных на всех зернах и только на секущих, показано, что условие проведения этих линий в методе секущих (ISO 4499 2) приводит к затенению крупными зернами более мелких и искажению распределения зерен WC по размерам (теневой эффект).

2. Установлено, что теневой эффект возрастает с увеличением коэффициента вариации (c_v) распределения зерен WC по размерам. Соотношение между средними размерами всех зерен и зерен на секущих может быть описано с помощью теневой функции S в виде

$$d^{\text{B}}/d^{\text{I}} = 1 - S,$$

где $S = 0,08c_v + 0,60c_v^2 - 0,13c_v^3$.

3. Для исследованных твердых сплавов экспериментально получено соотношение между величинами среднего эквивалентного диаметра и средней хорды зерен WC:

$$d_{\text{эkv}} \approx 1,4d_x.$$

4. Показано, что соотношение между средним эквивалентным диаметром, диаметром Джеффриса и величиной среднего размера зерна в методе секущих не является постоянной величиной, а зависит от величины теневого эффекта:

$$d_{\text{эkv}}^{\text{B}} = 1,4L(1 - S),$$

$$d_{\text{дж}}^{\text{B}} = 1,4L(1 - S)\sqrt{1 + c_v^2}.$$

5. Без учета распределения зерен сплава по размерам метод секущих дает только условную оценку среднего размера и именно в таком качестве и должен рассматриваться.

6. Распределение случайных хорд по длине в методе секущих не является характеристикой распределения зерен WC по размерам.

Список литературы / References

- Lee H.C., Gurland J. Hardness and deformation of cemented tungsten carbide. *Materials Science and Engineering: A*. 1978;33:125–133.
[https://doi.org/10.1016/0025-5416\(78\)90163-5](https://doi.org/10.1016/0025-5416(78)90163-5)
- Roebuck B. Extrapolating hardness-structure property maps in WC/Co. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2006;24(1–2):101–108.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2005.04.021>
- Vornberger A., Pötschke J., Gestrich T., Herrmann M., Michaelis A. Influence of microstructure on hardness and thermal conductivity of hardmetals. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2020;88:105170.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.105170>
- Engqvist H., Uhrenius B. Determination of the average grain size of cemented carbides. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2003;21:31–35.
[https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(03\)00005-2](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(03)00005-2)
- Песин В.А., Осмаков А.С., Бойков С.Ю. Зависимость свойств твердых сплавов WC–Co от их состава и характеристик микроструктуры. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2022;16(3):37–44.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2022-3-37-44>
- Pesin V.A., Osmakov A.S., Boykov S.Yu. Properties of WC–Co hardmetals as a function of their composition and microstructural parameters. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2022;16(3):37–44.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2022-3-37-44>
- Васильева М.В., Песин В.А., Осмаков А.С., Шамшурин А.И. Исследование зависимости твердости сплавов WC–Co от характера распределения зерен WC по размерам. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2023;89(2(1)):45–49.
<https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-2-I-45-49>
- Vasilyeva M.V., Pesin V.A., Osmakov A.S., Shamshurin A.I. Research of the depending of the hardness of WC–Co hardmetals on the nature of the distribution of WC grains by size. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2023;89(2(1)):45–49. (In Russ.).
<https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-2-I-45-49>
- Heyn E. Short reports from the metallurgical and metallographical laboratory of the Royal Mechanical and Technical Testing Institute of Charlottenburg. *Metallographist*. 1903;5:37–64.
- Bennet E.G., Roebuck B. The metallographic measurement of hardmetal grain size. *National Physical Laboratory*. 2000;(22):1–52.
- Архангельский С.И., Левин Д.М. Статистический анализ параметров и функций распределения по размерам зерен однофазных поликристаллических материалов. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2020;86(4):39–45.
<https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-4-39-45>

- Arkhangelskiy S.I., Levin D.M. Statistical analysis of the parameters and grain size distribution functions of single-phase polycrystalline materials. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2020;86(4):39–45. (In Russ.). <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-4-39-45>
10. Li D., Liu Y., Ye J., Chen X., Wang L. The enhancement of the microstructure and mechanical performances of ultrafine WC–Co cemented carbides by optimizing Cr₂(C,N) addition and WC particle sizes. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2021;97(1):105518. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2021.105518>
 11. Megret A., Vitry V., Delaunoy F. High-energy ball milling of WC–10Co: Effect of the milling medium and speed on the mechanical properties. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2021;104:105774. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2021.105774>
 12. Chen X., Liu Y., Ye J., Wang L., Li D. Effect of rapid cooling on microstructure and properties of nanocrystalline WC–9%Co–Cr₃C₂–VC cemented carbide. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2022;109:105961. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2022.105961>
 13. Jefferies Z., Kline A.H., Zimmer E.B. The determination of the average grain size in metals. *Transactions AIME*. 1916;54:594–607.
 14. Roebuck B. Measuring WC grain size distribution. *Metal Powder Report*. 1999;54(4):20–24. [https://doi.org/10.1016/S0026-0657\(99\)80421-4](https://doi.org/10.1016/S0026-0657(99)80421-4)
 15. Roebuck B., Phatak C., Birks-Agnew I. A comparison of the linear intercept and equivalent circle methods for grain size measurement in WC/Co hardmetals. *NPL Report. MATC(A)*. 2004;149:1–34.
 16. Zeferino L.H., Buriti A.C., Monteiro S.N., da Silva A.G.P. Determination of the WC grain size in hardmetals using stereology – A critical analysis. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2008;26(4):367–371. <https://doi.org/10.1016/J.IJRMHM.2007.08.011>
 17. Lu Z., Du J., Sun Y., Su G., Zhang C., Kong X. Effect of ultrafine WC contents on the microstructures, mechanical properties and wear resistances of regenerated coarse grained WC–10Co cemented carbides. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2021;97:105516. <https://doi.org/10.1016/J.IJRMHM.2021.105516>
 18. Müller D., Konyashin I., Farag S., Ries B., Zaitsev A., Loginov P. WC coarsening in cemented carbides during sintering. Part I: The influence of WC grain size and grain size distribution. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2022;102:105714. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2021.105714>
 19. Pötschke J., Säuberlich T., Vornberger A., Meese-Marktscheffel J.A. Solid state sintered nanoscaled hardmetals and their properties. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2018;72:45–50. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2017.12.008>
 20. Tarrago J.M., Coureaux D., Torres Y., Wu F., Al-Dawery I.A., Llanes L. Implementation of an effective time-saving two-stage methodology for microstructural characterization of cemented carbides. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2016;55:80–86. <https://doi.org/10.1016/J.IJRMHM.2015.10.006>
 21. Архангельский С.И., Бородин В.М. Связь между распределениями диаметров сферических частиц и хорд их случайных сечений. *Сибирский журнал индустриальной математики*. 2002;5(3):27–34. Arkhangelskiy S.I., Borodikhin V.M. Connection between distributions of diameters of spherical particles and chords of their random sections. *Sibirskii zhurnal industrial'noi matematiki*. 2002;5(3):27–34. (In Russ.).
 22. Агаронян Н.Г., Оганян В.К. Функции распределения длины хорды для многоугольников. *Известия НАН Армении. Математика*. 2005;40(4):42–57. Agaronyan N.G., Oganyan V.K. Chord length distribution functions for polygons. *Izvestiya NAN Armenii. Matematika*. 2005;40(4):42–57. (In Russ.).
 23. Арутюнян Г.С. Функция распределения длины хорды для правильного шестиугольника. *Ученые записки ЕГУ*. 2007;(1):17–24. Arutyunyan G.S. Chord length distribution function for a regular hexagon. *Uchenye Zapiski EGU*. 2007;(1):17–24. (In Russ.).
 24. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1986. 288с.

Сведения об авторах



Information about the Authors

Вадим Абрамович Песин – вед. специалист испытательной лаборатории № 1, ООО «Вириал»

 **ORCID:** 0000-0002-1250-173X

 **E-mail:** PesinVA@virial.ru

Мария Владимировна Васильева – инженер испытательной лаборатории № 1, ООО «Вириал»

 **ORCID:** 0000-0002-4632-8816

 **E-mail:** VasilyevaMV@virial.ru

Андрей Сергеевич Осмаков – к.т.н., начальник испытательной лаборатории № 1, ООО «Вириал»

 **ORCID:** 0000-0002-8712-908X

 **E-mail:** OsmakovAS@virial.ru

Vadim A. Pesin – Leading Expert at the testing laboratory No. 1, “Virial” Ltd.

 **ORCID:** 0000-0002-1250-173X

 **E-mail:** PesinVA@virial.ru

Mariya V. Vasilyeva – Engineer at the testing laboratory No. 1, “Virial” Ltd.

 **ORCID:** 0000-0002-4632-8816

 **E-mail:** VasilyevaMV@virial.ru

Andrey S. Osmakov – Cand. Sci. (Eng.), Head of the testing laboratory No. 1, “Virial” Ltd.

 **ORCID:** 0000-0002-8712-908X

 **E-mail:** OsmakovAS@virial.ru

Вклад авторов**Contribution of the Authors**

В. А. Песин – формирование основной концепции статьи, определение цели работы, проведение расчетов, написание статьи.

М. В. Васильева – проведение измерений и расчетов, написание статьи.

А. С. Осмаков – определение задачи работы, корректировка текста статьи, участие в анализе и обсуждении результатов.

V. A. Pesin – formulating the main concept of the article, determining the purpose of the work, making calculations, writing the article.

M. V. Vasilyeva – making measurements and calculations, writing the article.

A. S. Osmakov – defining the tasks of the work, amending the manuscript, participating in the analysis and discussion of the results.

Статья поступила 18.01.2023 г.

Доработана 07.04.2023 г.

Принята к публикации 11.04.2023 г.

Received 18.01.2023

Revised 07.04.2023

Accepted 11.04.2023



УДК 621-033.6 : 669.018.9; 621-033.6 : 666.1/.7; 621-033.6 : 666.1

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-3-38-48>

Научная статья
Research article



Самораспространяющийся высокотемпературный синтез и искровое плазменное спекание высокоэнтропийного карбонитрида (Hf,Ta,Nb)(C,N)

В. С. Суворова[✉], А. А. Непапушев, Д. С. Суворов,
К. В. Кусков, Д. О. Московских

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

✉ buynevich.vs@misis.ru

Аннотация. В работе комбинацией методов механического активирования (МА), самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и искрового плазменного спекания (ИПС) получен плотный высокоэнтропийный карбонитрид (Hf,Ta,Nb)(C,N) и исследованы его свойства. Для реализации процесса СВС смесь исходных металлов с углеродом подвергали предварительной обработке в планетарной мельнице в низкоэнергетическом режиме, при котором скорость вращения барабанов составляла 350 об/мин. Была исследована эволюция микроструктуры и фазового состава в процессе МА. Установлено, что после обработки в течение 60 мин происходит формирование слоистых композиционных частиц Hf/Ta/Nb/C, имеющих средний размер порядка 15 мкм и состоящих из субмикронных слоев Hf, Ta, Nb и C. При этом, согласно данным рентгенофазового анализа, взаимодействия компонентов в барабане не происходило. СВС реакционных смесей Hf/Ta/Nb/C проводили в атмосфере азота ($P = 0,8$ МПа), после синтеза в порошке были обнаружены две изоморфные фазы (Hf,Ta,Nb)(C,N) пространственной группы $Fm-3m$ (225) с различными параметрами решетки: $a = 0,4476$ нм (71 мас. %) и $a = 0,4469$ нм (22 мас. %). Морфология частиц после СВС повторяла морфологию композиционных частиц после МА, средний размер агломератов составлял 10 мкм. Сформировавшиеся в процессе СВС агломераты состояли из частиц округлой формы размером от 0,5 до 2 мкм и пор, что обусловлено плавлением металлических компонентов в зоне горения, быстрой кристаллизацией зерен продукта из расплава и их последующей рекристаллизацией. Процесс ИПС при температуре 2000 °С, давлении прессования 50 МПа и времени выдержки 20 мин позволил получить однофазный высокоэнтропийный материал $(Hf_{0,33}Ta_{0,33}Nb_{0,33})C_{0,5}N_{0,3}$ с параметром решетки 0,4482 нм, который характеризовался высокой относительной плотностью 98 %, твердостью $21,5 \pm 0,4$ ГПа, модулем Юнга 458 ± 10 ГПа и значением трещиностойкости $3,7 \pm 0,3$ МПа·м^{1/2}.

Ключевые слова: высокоэнтропийная керамика, высокоэнтропийный карбонитрид, механическое активирование, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, керамика, искровое плазменное спекание

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 19-79-10280П.

Для цитирования: Суворова В.С., Непапушев А.А., Суворов Д.С., Кусков К.В., Московских Д.О. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез и искровое плазменное спекание высокоэнтропийного карбонитрида (Hf,Ta,Nb)(C,N). *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2024;18(3):38–48.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-3-38-48>

Self-propagating high-temperature synthesis and spark plasma sintering of high-entropy (Hf,Ta,Nb)(C,N) carbonitride

V. S. Suvorova , A. A. Nepapushev, D. S. Suvorov,
K. V. Kuskov, D. O. Moskovskikh

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

 buynevich.vs@misis.ru

Abstract. In this research, we combined mechanical activation (MA), self-propagating high-temperature synthesis (SHS), and spark plasma sintering (SPS) methods to obtain a dense high-entropy (Hf,Ta,Nb)(C,N) carbonitride and studied its properties. To implement the SHS process, a mixture of initial metals and carbon was subjected to pre-treatment in a planetary mill in the low-energy mode, in which the jar rotation speed reached 350 rpm. We studied the evolution of microstructure and phase composition during the MA process. It has been established that after 60 min of treatment, Hf/Ta/Nb/C layered composite particles consisting of Hf, Ta, Nb and C submicron layers, with an average size of about 15 μm , were formed. However, according to the *X*-ray diffraction analysis, the components in the jar did not interact. SHS of Hf/Ta/Nb/C reactive mixtures was performed in a nitrogen atmosphere ($P = 0.8$ MPa); after synthesis, two isomorphous (Hf,Ta,Nb)(C,N) phases of the *Fm-3m* (225) space group with lattice parameters of $a = 0.4476$ nm (71 wt. %) and $a = 0.4469$ nm (22 wt. %) were revealed in the powder. After SHS, the average size of agglomerates was 10 μm and their morphology resembled that of composite particles after MA. The agglomerates formed during SHS consisted of pores and round-shaped particles ranging in size from 0.5 to 2 μm , which was caused by the melting of metal components in the combustion zone and rapid crystallization of product grains from the melt, followed by subsequent recrystallization. Spark plasma sintering at a temperature of 2000 $^{\circ}\text{C}$, a pressure of 50 MPa and a holding time of 20 min enabled to obtain a single-phase high-entropy (Hf_{0.33}Ta_{0.33}Nb_{0.33})C_{0.5}N_{0.3} material with a lattice parameter of 0.4482 nm characterized by a high relative density of 98 %, a hardness of 21.5 ± 0.4 GPa, a Young's modulus of 458 ± 10 GPa, and a fracture toughness value of 3.7 ± 0.3 MPa·m^{1/2}.

Keywords: high-entropy ceramics, high-entropy carbonitride, mechanical activation, self-propagating high-temperature synthesis, ceramics, spark plasma sintering

Acknowledgements: This work was supported by the Russian Science Foundation grant No. 19-79-10280П.

For citation: Suvorova V.S., Nepapushev A.A., Suvorov D.S., Kuskov K.V., Moskovskikh D.O. Self-propagating high-temperature synthesis and spark plasma sintering of high-entropy (Hf,Ta,Nb)(C,N) carbonitride. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(3):38–48. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-3-38-48>

Введение

Развитие передовых отраслей промышленности требует поиска новых материалов, способных выдерживать воздействие высоких температур и обладающих высокими механическими свойствами. В последние годы внимание ученых сосредоточено на высокоэнтروпийных керамиках (ВЭК) с конфигурационной энтропией смешения $S_{\text{mix}} \geq 1,61R$ [1]. В отличие от высокоэнтропийных сплавов [2], в ВЭК присутствуют катионная и анионная подрешетки [3], что наделяет данный класс материалов широким структурным разнообразием и регулируемыми свойствами.

Среди ВЭК наибольший интерес для высокотемпературного применения представляют соединения на основе переходных металлов IVB (Ti, Zr, Hf) и VB (V, Nb, Ta) групп Периодической таблицы Менделеева, которые обладают более высокими свойствами в сравнении, например, с бинарными карбидами и нитридами. Например, авторы [4]

посредством искрового плазменного спекания (ИПС) смеси порошков TaC, ZrC и NbC синтезировали однофазный карбид (Ta,Zr,Nb)C с высокой прочностью на изгиб при высоких температурах (1600–2000 $^{\circ}\text{C}$). В работе [5] высокоэнтропийные карбиды (HfTaZrTi)C и (HfTaZrNb)C имели более высокую твердость ($36,1 \pm 1,6$ ГПа) в сравнении с HfC ($31,5 \pm 1,3$ ГПа) и (Hf,Ta)C ($32,9 \pm 1,8$ ГПа).

Не менее интересной для фундаментальных исследований и практического применения является высокоэнтропийная карбонитридная керамика. В ряде работ было показано, что допирование карбидной подрешетки азотом способствует повышению свойств, в том числе механических, за счет образования прочных ковалентных связей Me–(C,N) и тройной связи C \equiv N [6–8]. В исследовании [9] продемонстрировано, что введение дополнительного металлического компонента в исходную систему Ti–Zr–Hf–C–N способствует повышению конфигурационной энтропии и, как следствие, механических свойств. В результате удалось достичь чрезвычайно высокой

трещиностойкости ($8,4 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$) в пятикомпонентном карбонитриде ($\text{Ti}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Hf}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}$)($\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5}$).

Ранее коллективом авторов настоящей работы был получен двойной карбонитрид в системе Ta–Hf–C–N, продемонстрировавший высокие механические свойства и окислительную стойкость [10; 11]. Ожидается, что введение дополнительного металлического компонента Nb в эквивалентном соотношении будет способствовать повышению механических свойств тантал-гафниевого карбонитрида ($\text{Ta}_{0,5}\text{Hf}_{0,5}$)(C,N).

Плотные высокоэнтропийные карбонитриды, как правило, получают посредством спекания смеси карбидов и нитридов переходных металлов [12–14]. Однако данный способ требует применения высоких температур и длительных выдержек для полного завершения диффузионных процессов. Значительно сократить время на получение порошка сложных многокомпонентных соединений возможно путем использования самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Последующее искровое плазменное спекание позволяет снизить энергетические затраты на изготовление плотных керамик.

В связи с этим целью работы являлось получение высокоплотного карбонитрида (Hf,Ta,Nb)(C,N) комбинацией методов механического активирования (МА), самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и искрового плазменного спекания, а также исследование механических свойств полученного материала.

Материалы и методы

В качестве прекурсоров выступали порошки гафния ГФМ-1 (98,8 %, $\leq 180 \text{ мкм}$), тантала ТаП-1 (99,9 %, от 40 до 60 мкм), ниобия НБП-1а (99,9 %, от 40 до 63 мкм) и сажи П804Т (99,5 %, $\leq 0,2 \text{ мкм}$). Перед СВС порошковую смесь Hf + Ta + Nb + C подвергали МА в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице «Активатор-2S» (ЗАО «Активатор», Россия) в атмосфере аргона высокой чистоты (99,998 %): отношение массы шаров к массе порошка составляло 20:1 (360 г:18 г), давление газа внутри барабанов – 0,6 МПа, скорость вращения – 350 об/мин. С целью исследования эволюции фазового состава и микроструктуры из барабана осуществляли выемки порошка после МА в течение 5, 30, 45 и 60 мин.

СВС проводили в реакторе постоянного давления в атмосфере азота (сорт 1, 99,999 %). Камеру реактора предварительно вакуумировали, затем закачивали азот до $P = 0,8 \text{ МПа}$. Инициирование самоподдерживающейся экзотермической реакции осуществляли посредством кратковременной подачи напряжения на вольфрамовую спираль, подключенную к источнику питания.

СВС-порошки консолидировали путем искрового плазменного спекания на установке «Labox 650» (SinterLand, Япония) в атмосфере аргона при температуре 2000 °С, давлении прессования 50 МПа и времени выдержки 20 мин. Нагрев до заданной температуры осуществляли со скоростью 100 °С/мин.

Микроструктуру образцов, а также их элементный состав исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL JSM7600F (JEOL Ltd., Япония), оснащенный системой микрорентгеноструктурного анализа X-MAX 80 mm² (Oxford Instruments, Великобритания), при ускоряющем напряжении 15 кВ. Анализ размера частиц после МА и СВС проводили на анализаторе «Bettersizer ST» (Bettersize Instruments LTD, Китай) с мокрым диспергированием.

Фазовый состав изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре «Дрон-4-07» (АО «ИЦ «Буревестник», Россия) с излучением CuK_α в режиме шагового сканирования (шаг съемки – $0,1^\circ$) в интервале углов от 20 до 80° с экспозицией 2 с. Для расшифровки полученных спектров использовали базы данных ICDD PDF. Расчет параметров решеток и количественный фазовый анализ осуществляли методом Ритвельда.

Количество азота и кислорода в соединениях определяли на установке TC-600 (Leco, США) посредством инфракрасной адсорбции (для кислорода) и теплопроводности (для азота) в процессе восстановительного плавления образцов в печи сопротивления в потоке гелия. Анализ на углерод проводили на установке CS-600 (Leco, США), для этого образцы подвергали окислительному плавлению в индукционной печи и фиксировали количество выделяемого CO_2 методом инфракрасной абсорбции. Массовое содержание железа определяли посредством атомно-эмиссионного спектрального анализа на Эшелле-спектрометре iCAP 6000 (Thermo Fisher, США).

Конфигурационную энтропию смешения S_{mix} ковалентно связанного соединения рассчитывали по формуле [15]:

$$S_{\text{mix}} = -R \left[\left(\sum_{i=1}^N x_i \ln x_i \right)_{\text{катион}} + \left(\sum_{j=1}^N x_j \ln x_j \right)_{\text{анион}} \right],$$

где R – универсальная газовая постоянная, x_i и x_j – мольные доли присутствующих катионных и анионных элементов соответственно.

Относительную плотность образцов после ИПС рассчитывали как отношение гидростатической плотности к пикнометрической. Гидростатическую плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания в соответствии с ГОСТ 20018–74 [16]. Измерение пикнометрической

плотности осуществляли посредством гелиевого пикнометра «Ultrapycnometer 1000» (Quantachrome Instruments, США).

Модуль Юнга (E) измеряли на приборе «Micro-Hardness Tester» (CSM Instruments, Швейцария) при приложенной нагрузке 100 мН.

Твердость (HV) определяли с помощью цифрового твердомера «Duracast-70» (Struers ApS, Дания) методом Виккерса в соответствии с ГОСТ 2999-75 [17]. Испытания проводили при нагрузке 30 Н и времени воздействия 10 с. На каждом образце проводилось не менее 10 измерений. Трещиностойкость (K_{Ic}) рассчитывали по формуле Анстиса [18].

Результаты и их обсуждение

Перед проведением СВС порошковую смесь, состоящую из Hf, Ta, Nb и C, подвергали механическому активированию с целью повышения ее реакционной способности за счет уменьшения размера частиц, накопления дефектов и формирования слоистых композиционных частиц во всем объеме порошка. Большая площадь контакта между компонентами смеси в композиционных частицах способствует облегчению и существенному ускорению диффузионного взаимодействия между ними в процессе СВС [19].

На рис. 1 приведены дифрактограммы реакционной смеси Hf + Ta + Nb + C после различного времени механического активирования (МА) в планетарной шаровой мельнице. После МА в течение 5 мин на дифрактограмме наблюдаются пики отдельных элементов: Nb и Ta пространственной группы $Im-3m$ (229), а также гексагонального Hf ($P6_3/mmc$ (194)). Пики сажи (C) не идентифицируются, что обусловлено ее рентгеноаморфностью.

Увеличение продолжительности МА приводит к уширению пиков и существенному снижению их интенсивности, что обусловлено деформацией кристаллических решеток компонентов в процессе механической обработки. После 60 мин МА фазовый состав остается неизменным, на дифрактограмме по-прежнему обнаруживаются дифракционные максимумы металлических компонентов смеси, при этом формирование продуктов реакции, которые приводят к уменьшению накопленной энергии и, следовательно, снижению реакционной способности смеси, не наблюдается.

Эволюцию структуры реакционной смеси Hf + Ta + Nb + C в процессе МА исследовали посредством сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) (рис. 2). Неактивированная порошковая смесь состоит преимущественно из полигональных частиц Hf, Ta и Nb размером от 10 до 160 мкм, а также агломератов

сажи С (рис. 2, а). В начальный момент механического активирования в низкоэнергетическом режиме (от 0 до 30 мин, рис. 2, б, в) происходит дробление частиц смеси и их расплющивание, образуются новые поверхности, очищенные от оксидных пленок и иных примесей, увеличивается площадь контакта между Hf, Ta, Nb и C. Расплющенные частицы взаимодействуют друг с другом атомно-чистыми плоскостями, в результате после $\tau_{MA} = 30$ мин наблюдается формирование первых слоистых композиционных частиц (рис. 2, в). Большая продолжительность МА (рис. 2, з, д) способствует снижению содержания частиц исходных компонентов в реакционной смеси, дроблению сформировавшихся композиционных частиц на более мелкие и уменьшению толщины слоев Hf, Ta, Nb и C. После $\tau_{MA} = 60$ мин (рис. 2, д) во всем объеме реакционной смеси формируются слоистые композиционные частицы Hf/Ta/Nb/C. Размер композиционных частиц варьируется от 1 до 40 мкм, средний размер составляет 13 мкм. Несмотря на то, что механическое активирование осуществляли в стальных барабанах со стальными мелющими телами в течение 60 мин, содержание железа и хрома не превышает 0,50 и 0,05 мас. % соответственно, что обусловлено применением низкоэнергетического режима (350 об/мин) и наличием «смазки» в виде сажи, препятствующей намоту [20].

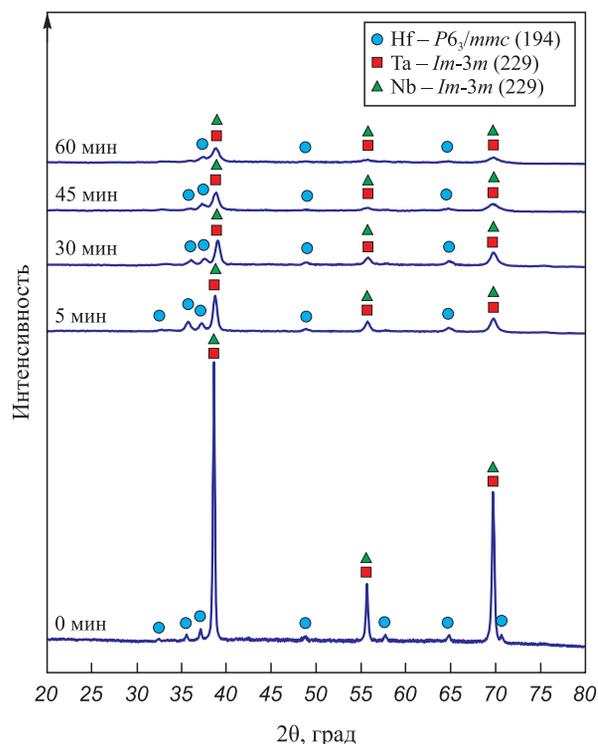


Рис. 1. Дифрактограммы реакционной смеси Hf + Ta + Nb + C после различного времени МА

Fig. 1. The X-ray diffraction patterns of the Hf + Ta + Nb + C reactive mixture after MA of different durations

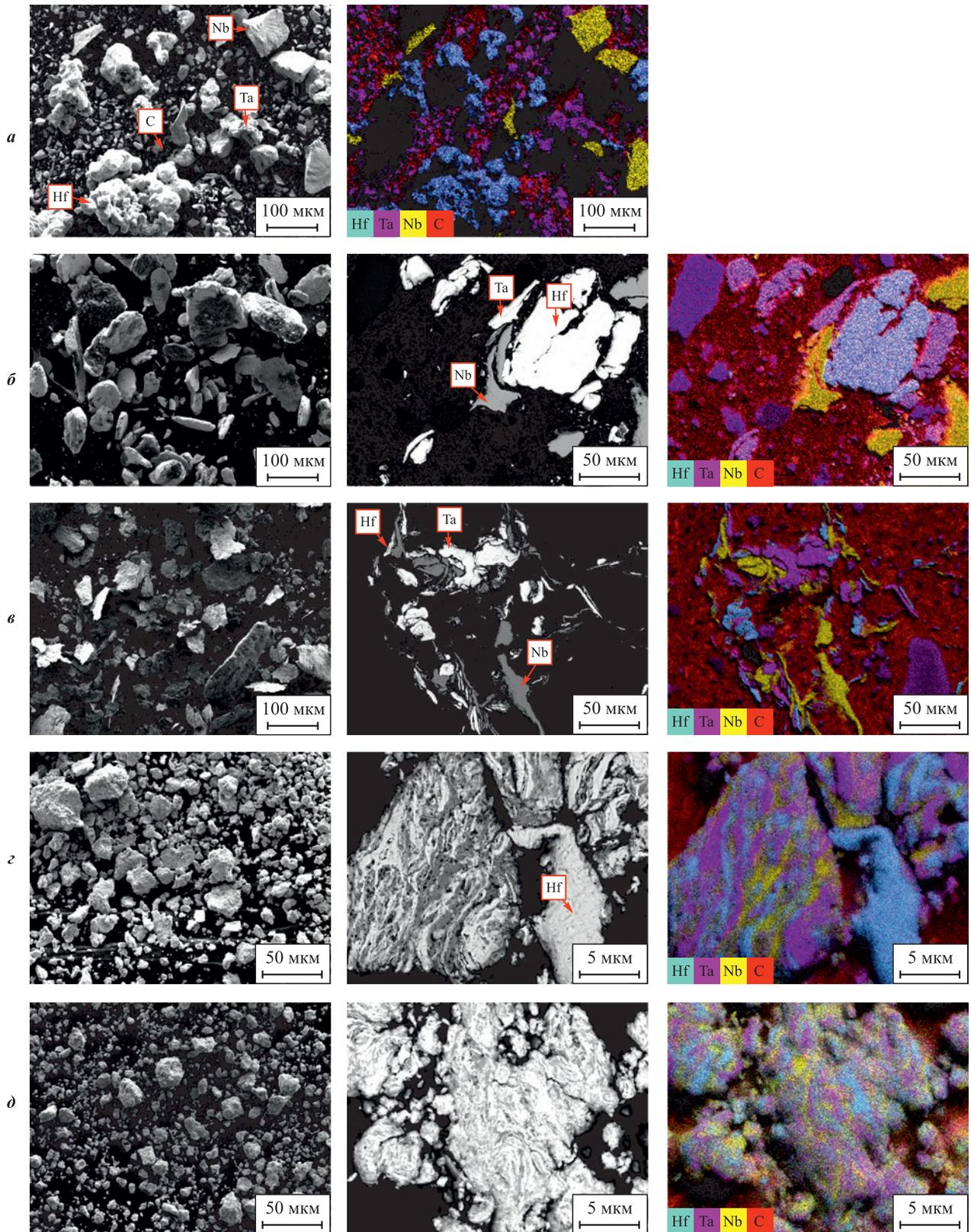


Рис. 2. Морфология, микроструктуры поперечных сечений и карты распределения элементов реакционной смеси Hf + Ta + Nb + C после различного времени МА

$\tau_{\text{МА}}$, мин: а – 0, б – 5, в – 30, г – 45, д – 60

Fig. 2. The morphology, cross-section microstructures and element distribution maps of the Hf + Ta + Nb + C reactive mixture after MA of different durations

$\tau_{\text{МА}}$, min: a – 0, б – 5, в – 30, г – 45, д – 60

Таким образом, механическое активирование в течение 60 мин в низкоэнергетическом режиме способствует формированию слоистых композиционных частиц Hf/Ta/Nb/C во всем объеме порошка и не приводит к образованию продуктов реакции внутри барабанов, снижающих реакцию способность смеси.

На рис. 3 представлена дифрактограмма порошка после обработки в мельнице в течение 60 мин и последующего СВС в атмосфере азота ($P = 0,8$ МПа). Как видно, после синтеза фазовый состав принципиально меняется в сравнении с порошком после МА, на дифрактограмме наблюдаются уширенные и асимметричные пики, что обусловлено формированием двух изоморфных фаз (Hf,Ta,Nb)(C,N) пространственной группы $Fm-3m$ (225) с различными параметрами решеток – 0,4476 нм (71 мас. %) и 0,4469 нм (22 мас. %).

Поскольку в процессе фильтрационного горения слоистых композиционных частиц в азоте ведущей реакцией во фронте является реакция образования нестехиометрического карбида [19], распространяющаяся с очень высокой скоростью, взаимодействие с азотом происходит только в зоне догорания [21]. Высокие скорости остывания приводят к неравномерному азотированию по объему образца, вследствие чего образуются фазы с различным содержанием N [26]. Также на дифрактограмме обнаруживаются пики низкой интенсивности орто-

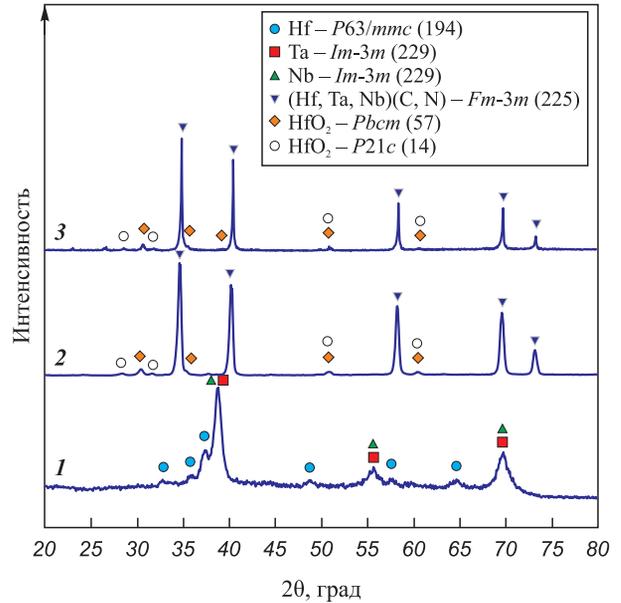


Рис. 3. Дифрактограммы реакционной смеси после МА в течение 60 мин (1), (Hf,Ta,Nb)(C,N) после СВС (2) и ИПС (3)

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the reaction mixture after 60 min MA (1), (Hf,Ta,Nb)(C,N) after SHS (2) and SPS (3)

ромбического и моноклинного HfO_2 – их содержание в порошке после СВС, согласно расчетам по методу Ритвельда, составляет 4 и 3 мас. % соответственно.

После СВС, как и ожидалось, морфология агломератов продукта (рис. 4, а) повторяет морфоло-

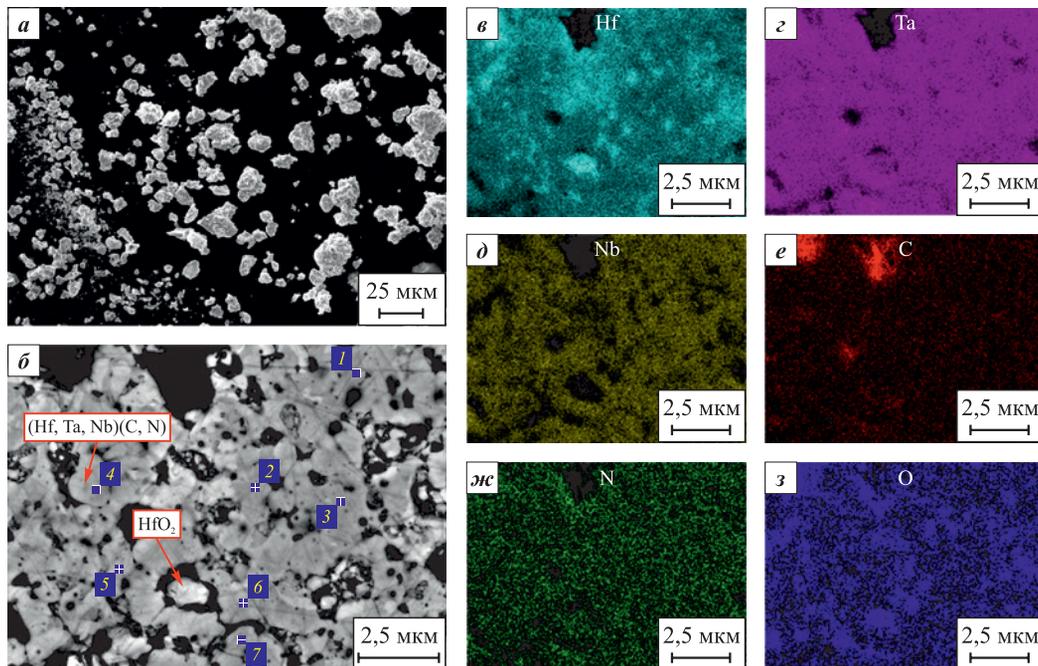


Рис. 4. Морфология агломератов (Hf,Ta,Nb)(C,N) после СВС (а), микроструктура поперечного сечения (б), карты распределения элементов в агломерате (в–з)

Fig. 4. Morphology of the (Hf,Ta,Nb)(C,N) agglomerates after SHS (a), cross-section microstructure (b), maps of the elements distribution in the agglomerate (в–з)

Таблица 1. Микрорентгеноспектральный анализ поперечного сечения (Hf,Ta,Nb)(C,N) после СВС (ат. %)

Table 1. X-ray microanalysis of the (Hf,Ta,Nb)(C,N) cross-section after SHS (at. %)

Номер спектра	Hf	Ta	Nb	C	N	O	Σ
1	14,8	14,3	14,3	40,2	12,9	3,5	100,0
2	13,1	13,9	13,5	52,5	1,9	5,1	100,0
3	14,8	14,4	15,1	47,9	3,2	4,6	100,0
4	13,7	14,9	14,6	48,9	4,1	3,8	100,0
5	13,7	13,8	13,9	48,3	4,6	5,7	100,0
6	12,5	12,9	13,1	51,8	5,2	4,5	100,0
7	14,8	14,5	14,9	43,7	6,9	5,2	100,0

гию композиционных частиц после МА (рис. 2, д), средний размер агломератов составляет ~30 мкм. Большая протяженность поверхностей контактов между реагентами в слоистых композиционных частицах способствовала существенному ускорению диффузионного взаимодействия между ними в процессе горения, в результате чего морфология частиц осталась практически неизменной [22; 23].

При рассмотрении поперечного сечения агломерата (рис. 4, б) обнаруживаются частицы округлой формы размером от 0,5 до 2 мкм и поры. Согласно МРСА (рис. 4, в–ж, табл. 1), в продукте (Hf,Ta,Nb)(C,N) (серые области) элементы Hf, Ta, Nb и C распределены равномерно, содержание азота в частицах колеблется от 2 до 13 ат. %. Помимо основной фазы в агломератах наблюдаются включения HfO₂ (светло-серые области на рис. 4, б, в, з).

Формирование округлых частиц, как и в случае систем Hf–C–N [24], Ta–Hf–C–N [11] и Hf–Zr–C–N [25; 26], обусловлено плавлением металлических компонентов смеси в зоне реакции, быстрой кристаллизацией зерен продукта из расплава и их последующей рекристаллизацией [27; 28]. Пористая структура агломератов после СВС может быть объяснена газовой выделением в процессе горения.

Искровое плазменное спекание осуществляли в режиме, отработанном ранее на системе Ta–Hf–C–N [10; 11]. Дифрактограмма спеченного карбонитрида (Hf,Ta,Nb)(C,N) приведена на рис. 3. Под воздействием высокой температуры пики карбонитрида стали более узкими и симметричными, что свидетельствует о гомогенизации химического состава, упорядочении кристаллической структуры и увеличении размера кристаллитов после спекания; значение параметра решетки после ИПС составило 0,4482 нм. В сравнении с порошком после СВС повысилось содержание орторомбического и моноклинного HfO₂ до 7 и 5 мас. %.

Типичная микроструктура карбонитрида (Hf,Ta,Nb)(C,N) после ИПС, а также карты распределения элементов показаны на рис. 5. Размер частиц основной фазы (Hf,Ta,Nb)(C,N) (серые об-

ласти) варьируется от 2 до 15 мкм. Согласно МРСА (рис. 5, б–е), элементы Hf, Ta, Nb, C и N распределены равномерно. Однако в структуре объемного материала по границам основной фазы обнаруживаются включения HfO₂ (светлые области, рис. 5, а, б, ж),

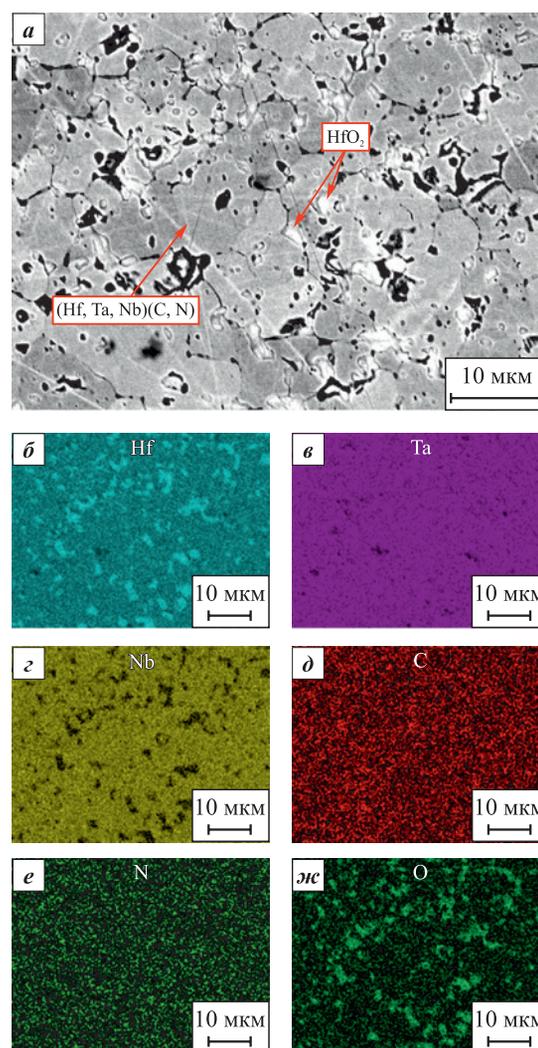


Рис. 5. Микроструктура (Hf,Ta,Nb)(C,N) (а) и карты распределения элементов после ИПС (б–ж)

Fig. 5. (Hf,Ta,Nb)(C,N) microstructure (а) and elements distribution map after SPS (б–ж)

Таблица 2. Механические свойства высокоэнтропийного карбонитрида (Hf,Ta,Nb)(C,N) и аналогичных материалов
Table 2. The mechanical properties of high-entropy (Hf,Ta,Nb)(C,N) carbonitride and similar materials

Образец	ρ , %	HV , ГПа	E , ГПа	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}
(Hf,Ta,Nb)(C,N)	98,0 ± 0,5	21,5 ± 0,4	458 ± 10	3,7 ± 0,3
(Ta _{0,5} Hf _{0,5})C _{0,51} N _{0,4} [11]	98,0	18,7 ± 0,1	516	–
(Ti,V,Nb,Ta)(C _{0,7} N _{0,3}) [31]	95,6	19,1	437,5	2,0
(Hf _{0,2} Zr _{0,2} Ta _{0,2} Nb _{0,2} Ti _{0,2})(N _{0,5} C _{0,5}) [32]	95,9	19,5 ± 0,3	429 ± 10	2,8 ± 0,3
(Ti _{0,33} Zr _{0,33} Hf _{0,33})(C _{0,5} N _{0,5}) [9]	–	~16,0	~460	5,7
(Ti _{0,25} Zr _{0,25} Hf _{0,25} Nb _{0,25})(C _{0,5} N _{0,5}) [9]	–	~18,0	~450 ± 140	6,9
(Ti _{0,2} Zr _{0,2} Hf _{0,2} Nb _{0,2} Ta _{0,2})(C _{0,5} N _{0,5}) [9]	–	~21,0	~460	8,4
(NbTaZr)C [33]	99,5	20,24 ± 0,87	505	3,07
(Zr _{0,25} Nb _{0,25} Ti _{0,25} V _{0,25})C [34]	95,1	19,1 ± 0,5	460,4 ± 19,3	4,7 ± 0,5
(Hf _{0,2} Zr _{0,2} Ta _{0,2} Nb _{0,2} Ti _{0,2})C [35]	93,0	15,0	479	–

что подтверждает данные РФА. Значение пикнометрической плотности объемного карбонитрида составило 11,06 ± 0,05 г/см³, гидростатической – 10,8 ± 0,2 г/см³, что, в свою очередь, соответствует 98 % относительной плотности и хорошо согласуется с данными микроструктурного анализа.

Основываясь на результатах химического анализа, можно заключить, что содержание углерода в образце (Hf,Ta,Nb)(C,N) соответствует количеству углерода в исходной реакционной смеси и составляет 3,8 ± 0,2 мас. %, содержания азота и кислорода равны 2,3 ± 0,1 и 0,8 ± 0,2 мас. % соответственно. Химическую формулу объемного карбонитрида можно представить следующим образом: (Hf_{0,33}Ta_{0,33}Nb_{0,33})C_{0,5}N_{0,3}. Для полученного соединения значение конфигурационной энтропии смешения (S_{mix}) составило 1,8, что удовлетворяет условию высокоэнтропийных материалов $S_{mix} \geq 1,61R$ [29; 30].

На спеченных образцах проведено исследование микротвердости, модуля Юнга и трещиностойкости. Механические свойства высокоэнтропийного карбонитрида (Hf,Ta,Nb)(C,N) и аналогичных материалов приведены в табл. 2. Высокоэнтропийный карбонитрид (Hf,Ta,Nb)(C,N) характеризуется более высокой твердостью в сравнении с тантал-гафниевым карбонитридом (Ta_{0,5}Hf_{0,5})C_{0,51}N_{0,4}, полученным аналогичным способом [11]. Учитывая, что (Hf,Ta,Nb)(C,N) и (Ta_{0,5}Hf_{0,5})C_{0,51}N_{0,4} обладают практически одинаковым размером зерен (2–15 мкм и 6–10 мкм соответственно), можно предположить, что введение Nb в состав тантал-гафниевого карбонитрида (Ta_{0,5}Hf_{0,5})C_{0,51}N_{0,4} способствовало повышению твердости за счет увеличения конфигурационной энтропии смешения. Схожий эффект продемонстрирован в работе [9], где с повышением конфигурационной энтропии смешения возрастают твердость и трещиностойкость. В сравнении с другими многокомпонентными

карбонитридами [9; 31; 32] и карбидами [33–35] (Hf,Ta,Nb)(C,N) продемонстрировал более высокую твердость (21,5 ± 0,4 ГПа), а также сопоставимое значение трещиностойкости (3,7 ± 0,3 МПа·м^{1/2}).

Выводы

1. Исследовано влияние продолжительности механического активирования на структуру и фазовый состав реакционной смеси Hf + Ta + Nb + C. Показано, что механическая обработка в низкоэнергетическом режиме в течение 60 мин способствует формированию слоистых композиционных частиц со средним размером 13 мкм во всем объеме порошка.

2. Порошок после СВС состоял из двух изоморфных фаз (Hf,Ta,Nb)(C,N) с параметрами решеток 0,4476 нм и 0,4469 нм пространственной группы $Fm-3m$ (225).

3. Из синтезированного порошка методом искрового плазменного спекания изготовлен плотный высокоэнтропийный карбонитрид (Hf_{0,33}Ta_{0,33}Nb_{0,33})C_{0,5}N_{0,3} с относительной плотностью 98 %, твердостью 21,5 ± 0,4 ГПа, модулем Юнга 458 ± 10 ГПа и трещиностойкостью 3,7 ± 0,3 МПа·м^{1/2}.

Список литературы / References

- Xiang H., Xing Y., Dai F.Z., Wang H., Su L., Miao L., Zhang G., Wang Y., Qi X., Yao L., Wang H., Zhao B., Li J., Zhou Y. High-entropy ceramics: Present status, challenges, and a look forward. *Journal of Advanced Ceramics*. 2021;10(3):385–441. <https://doi.org/10.1007/s40145-021-0477-y>
- Dewangan S.K., Mangish A., Kumar S., Sharma A., Ahn B., Kumar V. A review on high-temperature applicability: A milestone for high entropy alloys. *Engineering Science and Technology, an International Journal*. 2022;35: 101211. <https://doi.org/10.1016/j.jestech.2022.101211>

3. Akrami S., Edalati P., Fuji M., Edalati K. High-entropy ceramics: Review of principles, production and applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2021;146:100644. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2021.100644>
4. Demirskyi D., Borodianska H., Suzuki T.S., Sakka Y., Yoshimi K., Vasylyuk O. High-temperature flexural strength performance of ternary high-entropy carbide consolidated via spark plasma sintering of TaC, ZrC and NbC. *Scripta Materialia*. 2019;164:12–16. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.01.024>
5. Castle E., Csanádi T., Grasso S., Dusza J., Reece M. Processing and properties of high-entropy ultra-high temperature carbides. *Scientific Reports*. 2018;8:8609. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-26827-1>
6. Hong Q.J., Van De Walle A. Prediction of the material with highest known melting point from ab initio molecular dynamics calculations. *Physical Review B*. 2015;92(2):020104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.020104>
7. Zhang X., Li X., Zuo J., Luo R., Wang J., Qian Y., Li M., Xu J. Characterization of thermophysical and mechanical properties of hafnium carbonitride fabricated by hot pressing sintering. *Journal of Materials Research and Technology*. 2023;23:4432–4443. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.02.099>
8. Peng Z., Sun W., Xiong X., Xu Y., Zhou Z., Zhan Z., Zhang H., Zeng Y. Novel nitrogen-doped hafnium carbides for advanced ablation resistance up to 3273 K. *Corrosion Science*. 2021;189:109623. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109623>
9. Zhang P., Liu X., Cai A., Du Q., Yuan X., Wang H., Wu Y., Jiang S., Lu Z. High-entropy carbide-nitrides with enhanced toughness and sinterability. *Science China Materials*. 2021;64(8):2037–2044. <https://doi.org/10.1007/s40843-020-1610-9>
10. Суворова В.С., Непapushev А.А., Московских Д.О., Кусков К.В. Получение нестехиометрического тантал-гафниевого карбонитрида и исследование его окислительной стойкости. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2022;(3):45–54. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2022-3-45-54>
 Suvorova V.S., Nepapushev A.A., Moskovskikh D.O., Kuskov K.V. Fabrication and oxidation resistance of the non-stoichiometric tantalum-hafnium carbonitride. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2022;(3):45–54. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2022-3-45-54>
11. Buinevich V.S., Nepapushev A.A., Moskovskikh D.O., Kuskov K.V., Yudin S.N., Mukasyan A.S. Ultra-high-temperature tantalum-hafnium carbonitride ceramics fabricated by combustion synthesis and spark plasma sintering. *Ceramics International*. 2021;47(21):30043–30050. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.07.180>
12. Dippe O.F., Mesgarzadeh N., Harrington T.J., Schrader G.D., Vecchio K.S. Bulk high-entropy nitrides and carbonitrides. *Scientific Reports*. 2020;10(1):21288. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-78175-8>
13. Wang Y., Csanádi T., Zhang H., Dusza J., Reece M.J. Synthesis, microstructure, and mechanical properties of novel high entropy carbonitrides. *Acta Materialia*. 2022;231:117887. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.117887>
14. Peng Z., Sun W., Xiong X., Zhang H., Guo F., Li J. Novel refractory high-entropy ceramics: Transition metal carbonitrides with superior ablation resistance. *Corrosion Science*. 2021;184:109359. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109359>
15. Peng C., Tang H., He Y., Lu X., Jia P., Liu G., Zhao Y., Wang M. A novel non-stoichiometric medium-entropy carbide stabilized by anion vacancies. *Journal of Materials Science & Technology*. 2020;51:161–166. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.02.049>
16. ГОСТ 20018-74 (СТ СЭВ 1253-78, ИСО 3369-75). Сплавы твердые спеченные: Метод определения плотности (с изменениями № 1, 2, 3). М.: Госстандарт СССР, 1991. 11 с.
17. ГОСТ 2999-75. Металлы и сплавы: Метод измерения твердости по Виккерсу (переизд. с изм. 1, 2). М.: Управление стандартизации и сертификации сырья и материалов, 1986.
18. Anstis G.R., Chantikul P., Lawn B.R., Marshall D.B. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements. *Journal of the American Ceramic Society*. 1981;64(9):533–538. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1981.tb10320.x>
19. Суворова В.С. Получение тугоплавких керамик на основе карбонитрида гафния методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: Дис. ... канд. техн. наук. М.: МИСИС, 2022.
20. Liu G., Li J., Chen K. Combustion synthesis: Handbook of combustion: Online: Wiley-VCH Verlag GmbH&Co, 2015. 62 p. <https://doi.org/10.1002/9783527628148.hoc094>
21. Eslamlou-Grami M., Munir Z.A. The mechanism of combustion synthesis of titanium carbonitride. *Journal of Materials Research*. 1994;9(2):431–435. <https://doi.org/10.1557/JMR.1994.0431>
22. Mukasyan A.S., Rogachev A.S. Combustion synthesis: Mechanically induced nanostructured materials. *Journal of Materials Science*. 2017;52:11826–11833. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1075-9>
23. Mukasyan A.S., Lin Y.C., Rogachev A.S., Moskovskikh D.O. Direct combustion synthesis of silicon carbide nanopowder from the elements. *Journal of the American Ceramic Society*. 2013;96(1):111–117. <https://doi.org/10.1111/jace.12107>
24. Buinevich V.S., Nepapushev A.A., Moskovskikh D.O., Trusov G.V., Kuskov K.V., Vadchenko S.G., Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Fabrication of ultra-high-temperature nonstoichiometric hafnium carbonitride via combustion synthesis and spark plasma sintering. *Ceramics International*. 2020;46(10):16068–16073. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.158>
25. Khadyrova I., Suvorova V., Nepapushev A., Suvorov D., Kuskov K., Moskovskikh D. Hafnium-zirconium carbonitride (Hf,Zr)(C,N) by one step mechanically induced self-sustaining reaction: Powder synthesis and spark plasma sintering. *Ceramics*. 2023;6(2):1129–1138. <https://doi.org/10.3390/ceramics6020067>
26. Suvorova V., Khadyrova I., Nepapushev A., Kuskov K., Suvorov D., Moskovskikh D. Fabrication and investigation of novel hafnium-zirconium carbonitride ultra-high temperature ceramics. *Ceramics International*.

- 2023;49(14):23809–23816.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.04.222>
27. Merzhanov A.G., Rogachev A.S. Structural macrokinetics of SHS processes. *Pure and Applied Chemistry*. 1992; 64(7):941–953. <https://doi.org/10.1351/pac199264070941>
 28. Deevi S.C. Structure of the combustion wave in the combustion synthesis of titanium carbides. *Journal of Materials Science*. 1991;26(10):2662–2670. <https://doi.org/10.1007/BF00545552>
 29. Pikalova E.Y., Kalinina E.G., Pikalova N.S., Filonova E.A. High-entropy materials in SOFC technology: Theoretical foundations for their creation, features of synthesis, and recent achievements. *Materials*. 2022;15(24):8783. <https://doi.org/10.3390/ma15248783>
 30. Golgovic F., Tudose A.E., Diniasi D., Nartit R., Fulger M., Demetrescu I. Aspects of applied chemistry related to future goals of safety and efficiency in materials development for nuclear energy. *Molecules*. 2023;28(2):874. <https://doi.org/10.3390/molecules28020874>
 31. Han X.Q., Lin N., Li A.Q., Li J.Q., Wu Z.G., Wang Z.Y., He Y.H., Kang X.Y., Ma C. Microstructure and characterization of (Ti,V,Nb,Ta)(C,N) high-entropy ceramic. *Ceramics International*. 2021;47(24):35105–35110. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.09.053>
 32. Wen T., Ye B., Nguyen M.C., Ma M., Chu Y. Thermophysical and mechanical properties of novel high-entropy metal nitride-carbides. *Journal of the American Ceramic Society*. 2020;103(11):6475–6489. <https://doi.org/10.1111/jace.17333>
 33. Li Z., Wang Z., Wu Z., Xu B., Zhao S., Zhang W., Lin N. Phase, microstructure and related mechanical properties of a series of (NbTaZr)C-based high entropy ceramics. *Ceramics International*. 2021;47(10):14341–14347. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.013>
 34. Ye B., Wen T., Nguyen M.C., Hao L., Wang C.Z., Chu Y. First-principles study, fabrication and characterization of (Zr_{0.25}Nb_{0.25}Ti_{0.25}V_{0.25})C high-entropy ceramics. *Acta Materialia*. 2019;170:15–23. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.03.021>
 35. Yan X., Constantin L., Lu Y., Silvain J.F., Nastasi M., Cui B. (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C high-entropy ceramics with low thermal conductivity. *Journal of the American Ceramic Society*. 2018;101(10):4486–4491. <https://doi.org/10.1111/jace.15779>

Сведения об авторах



Information about the Authors

Вероника Сергеевна Суворова – к.т.н., науч. сотрудник НИЦ «Конструкционные керамические наноматериалы» Национального исследовательского технологического университета «МИСИС» (НИТУ МИСИС)
 **ORCID:** 0000-0002-0335-9153
 **E-mail:** buynevich.vs@isis.ru

Veronika S. Suvorova – Cand. Sci. (Eng.), Researcher at the Research Center of Engineering Ceramic Nanomaterials at the National University of Science and Technology “MISIS” (NUST MISIS)
 **ORCID:** 0000-0002-0335-9153
 **E-mail:** buynevich.vs@isis.ru

Андрей Александрович Непанушев – к.т.н., ст. науч. сотрудник НИЦ «Конструкционные керамические наноматериалы» НИТУ МИСИС
 **ORCID:** 0000-0001-9017-9937
 **E-mail:** anepapushev@gmail.com

Andrey A. Nepapushev – Cand. Sci. (Eng.), Researcher at the Research Center of Engineering Ceramic Nanomaterials, NUST MISIS
 **ORCID:** 0000-0001-9017-9937
 **E-mail:** anepapushev@gmail.com

Дмитрий Сергеевич Суворов – инженер кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ МИСИС
 **ORCID:** 0000-0002-0358-9987
 **E-mail:** suvorov.ds@isis.ru

Dmitry S. Suvorov – Engineer at the Department of Functional Nanosystems and High Temperature Materials, NUST MISIS
 **ORCID:** 0000-0002-0358-9987
 **E-mail:** suvorov.ds@isis.ru

Кирилл Васильевич Кусков – вед. эксперт НИЦ «Конструкционные керамические наноматериалы» НИТУ МИСИС
 **ORCID:** 0000-0002-9387-0237
 **E-mail:** kkuskov@isis.ru

Kirill V. Kuskov – Leading Expert at the Research Center of Engineering Ceramic Nanomaterials, NUST MISIS
 **ORCID:** 0000-0002-9387-0237
 **E-mail:** kkuskov@isis.ru

Дмитрий Олегович Московских – к.т.н., директор НИЦ «Конструкционные керамические наноматериалы» НИТУ МИСИС
 **ORCID:** 0000-0001-5168-4885
 **E-mail:** mos@isis.ru

Dmitry O. Moskovskikh – Cand. Sci. (Eng.), Director of the Research Center of Engineering Ceramic Nanomaterials, NUST MISIS
 **ORCID:** 0000-0001-5168-4885
 **E-mail:** mos@isis.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

В. С. Суворова – формулировка цели исследования, проведение экспериментов, написание статьи.
А. А. Непанушев – формулировка цели исследования, написание статьи.
Д. С. Суворов – проведение рентгенофазового анализа, анализ размера частиц после механического активирования и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, участие в обсуждении результатов.

V. S. Suvorova – determining the objective of the study, conducting experiments, writing the article.
A. A. Nepapushev – determining the objective of the study, writing the article.
D. S. Suvorov – conducting X-ray diffraction analysis, analyzing the particle size after mechanical activation and self-propagating high-temperature synthesis, participating in the discussion of the results.

К. В. Кусков – исследование структуры и элементного состава образцов методом сканирующей электронной микроскопии, участие в обсуждении результатов.

Д. О. Московских – исследование химического состава образцов, участие в обсуждении результатов.

K. V. Kuskov – studying the structure and elemental composition by SEM, participating in the discussion of the results.

D. O. Moskovskikh – studying the chemical composition of the samples, participating in the discussion of the results.

Статья поступила 28.09.2023 г.
Доработана 08.12.2023 г.
Принята к публикации 12.12.2023 г.

Received 28.09.2023
Revised 08.12.2023
Accepted 12.12.2023



УДК 533.72; 533.59

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-3-49-61>

Физико-математическая модель доставки паров кремния в ходе высокотемпературного силицирования пористых углеродных материалов

М. В. Агеева^{1,2}, В. А. Демин^{1,3}, Т. В. Демина^{1,2}¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет
Россия, 614068, г. Пермь, ул. Букирева, 15² Институт механики сплошных сред Уральского отделения РАН
Россия, 614013, г. Пермь, ул. Королева, 1³ Пермский национальный исследовательский политехнический университет
Россия, 614990, г. Пермь, Комсомольский пр-т, 29

demin@psu.ru

Аннотация. Разработана новая физико-математическая модель транспорта паров кремния в условиях среднего вакуума, позволяющая объяснить аномально интенсивный массоперенос кремния в ходе высокотемпературного силицирования пористого углеродного материала. Выведена формула, показывающая, как изделие должно быть переохлаждено, чтобы в его порах шел процесс конденсации. Получено модифицированное уравнение диффузии для количественного определения распределения концентрации газообразного кремния в реторте, что крайне востребовано при реализации технологии карбидизации углеродного волокна и последующего полного насыщения пор силицируемого изделия непрореагировавшим кремнием. Введен и количественно оценен новый параметр, показывающий вклад конвективного транспорта в общий массоперенос кремния через среду стороннего газа, роль которого играет аргон. Найдено точное аналитическое решение этого уравнения в одномерной постановке для слоя пористой среды с плоской поверхностью. Решение имеет вид логарифмического профиля и позволяет вычислить поток газообразного кремния на входе в изделие. Иллюстрация работоспособности предлагаемого подхода, более приближенная к действительности, производится путем двумерных расчетов, выполненных методом конечных разностей. В то же время предлагаемая модель легко обобщается на случай трехмерных вычислений со сложной геометрией, с чем всегда приходится иметь дело в реальном технологическом процессе. Расчеты в двумерной постановке выполнены для двух модельных систем, когда зеркало расплава и изделие параллельны или перпендикулярны друг другу. Исследована динамика распространения паров кремния в реторте. Показано, что в рассматриваемых условиях газообразный кремний после начала парообразования заполняет все пространство реторты за характерное время менее 1 с.

Ключевые слова: функциональные покрытия, высокотемпературное силицирование, численное моделирование.

Для цитирования: Агеева М.В., Демин В.А., Демина Т.В. Физико-математическая модель доставки паров кремния в ходе высокотемпературного силицирования пористых углеродных материалов. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2024;18(3):49–61. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-3-49-61>

Physical and mathematical model of the silicon vapor transport during high-temperature silicification of a porous carbon media

M. V. Ageeva^{1,2}, V. A. Demin^{1,3}✉, T. V. Demina^{1,2}

¹ Perm State National Research University
15 Bukirev Str., Perm 614068, Russia

² Institute of Continuous Media Mechanics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences
1 Korolev Str., Perm 614013, Russia

³ Perm National Research Polytechnic University
29 Komsomolskiy Prosp., Perm 614990, Russia

✉ demin@psu.ru

Abstract. A new physical and mathematical model of silicon vapor transport under medium vacuum conditions has been developed, which makes it possible to explain the anomalously intense mass transfer of silicon during high-temperature silicification of a porous carbon material. A formula has been derived showing how the product must be supercooled in order for the condensation process to occur in its pores. The resulting modified diffusion equation makes it possible to determine quantitatively the flow of gaseous silicon into the sample, which is highly demanded in the implementation of the porous fiber carbidization technology and the subsequent complete saturation of the product pores with unreacted silicon. We introduce and quantify a new parameter, showing the contribution of convective transport to the overall mass transfer of silicon through an external gas medium, the role of which is played by argon. An exact analytical solution of the equation for silicon transfer in a one-dimensional formulation has been found for a layer of porous medium with a flat surface. The solution has the form of a logarithmic profile and allows us to calculate the flow of gaseous silicon at the entrance to the product. The proposed approach is demonstrated on the example of two-dimensional calculations performed by the finite difference method, however, the proposed model is easily generalized to the case of three-dimensional calculations with complex geometry, which always has to be dealt with in a real technological process. Calculations in a two-dimensional formulation have been performed for two model systems: when the melt mirror and the product are parallel or perpendicular to each other. The dynamics of silicon vapor propagation in the retort has been studied. It is shown that in the conditions under consideration, gaseous silicon, after the onset of vaporization, fills the entire space of the retort in a characteristic time of less than 1 s.

Keywords: functional coatings, high-temperature silicification, numerical simulation

For citation: Ageeva M.V., Demin V.A., Demina T.V. Physical and mathematical model of the silicon vapor transport during high-temperature silicification of a porous carbon media. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(3):49–61. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-3-49-61>

Введение

В настоящее время композиционные материалы (КМ) занимают серьезную нишу во всех отраслях промышленности и используются как для изготовления отдельных изделий, так и в качестве покрытий, обладающих специальными свойствами. Активное применение КМ обусловлено их уникальными свойствами. В частности, КМ, полученные путем высокотемпературного силицирования пористого углеродного каркаса, обладают высокими антиокислительными свойствами, низкой плотностью и, при должной технологии, высокой степенью герметичности [1; 2]. Технологически процесс высокотемпературного силицирования осуществляется в условиях среднего вакуума в атмосфере несущего инертного газа, роль которого играет аргон [3].

Ранее были попытки разработать полную физико-математическую модель технологии парофазного

силицирования, которая включала количественное описание процесса заполнения пор внутри образца и, в дополнение, решение сопряженной задачи переноса паров кремния от зеркала расплава к изделию [4–6]. Однако в указанных работах уже на этапе численного моделирования диффузионного транспорта паров кремния в рабочем пространстве реторты возникало непреодолимое противоречие результатов расчетов и экспериментальных данных. Физико-математическая модель, заложенная в основу описания процесса, предполагала, что основным механизмом переноса является диффузия, а на зеркале расплава при заданной рабочей температуре концентрация паров кремния не может превышать значение концентрации насыщенных паров. По результатам решения уравнения диффузии даже при условии полного поглощения кремния на поверхности образца массовый поток пара оказывается недостаточен, чтобы за разумное время полностью

силицировать изделие. В работах [4–6] предсказывалось, что для того, чтобы в ходе силицирования пар кремния преодолел диффузионный барьер в виде атмосферы остаточного газа, требуется ставить тигли с расплавом как можно ближе к изделию, в то время как в реальности этот фактор не является определяющим, и зачастую некоторые области крупногабаритного изделия остаются «сухими», несмотря на то, что тигли с расплавом кремния расположены максимально близко к поверхности образца.

Более того, опыт показывает, что насыщение пористых углеродных матриц кремнием возможно, и разнообразные варианты этой методики уже давно серийно реализуются во многих технологических процессах. Таким образом, по-прежнему крайне актуальной является задача количественного определения массопотока паров кремния через поверхность заготовки для осуществления контроля технологического процесса при формировании функциональных покрытий или управления процессом глубокой пропитки пористого материала.

Все известные на сегодняшний день современные технологии производства высокотемпературных КМ непрерывно совершенствуются [7–9] и вследствие усложнения требуют на разных этапах реализации использования более современных подходов, включая построение новых физико-математических моделей для описания происходящих процессов. Применительно к реальным условиям производства процесс доставки газообразного кремния от зеркала расплава до поверхности изделия в ходе высокотемпературного силицирования углеродного пористого материала должен описываться сложной системой дифференциальных уравнений в частных производных, и для его адекватного моделирования необходим учет множества осложняющих факторов, включая конвективный массоперенос [10]. В то же время технология является существенно трехмерной и требует сильной детализации расчетной сетки по причине наличия в реторте множества тиглей с расплавом и их сложного расположения в рабочем пространстве печи [7]. В настоящий момент осуществить полноценное 3D-численное моделирование этого процесса не представляется возможным. В результате имеющиеся модели для описания переноса газообразного кремния в рабочем пространстве промышленной установки в ходе высокотемпературного силицирования ограничиваются простейшими подходами. Вследствие того, что данный процесс осуществляется в условиях среднего вакуума и при чрезвычайно высоких температурах выше точки плавления кремния ($T > 1683$ К), считалось, что диффузия играет решающую роль в обеспечении транспорта газообразного кремния от расплава к изделию, и только она учитывалась в физико-математических моделях [4–6].

Использование реальных значений коэффициента диффузии в уравнении переноса не позволяет обеспечить наблюдаемый в опыте подвод того количества кремния, который необходим для полноценного силицирования изделия. В результате налицо имеет место парадоксальная ситуация, так как факты говорят сами за себя: в экспериментах изделие при определенных условиях все же может быть насыщено требуемым количеством кремния, а существующая теория утверждает, что это невозможно. Это означает, что все физические условия, необходимые для успешной реализации процесса силицирования, до сих пор остаются не до конца ясными.

Таким образом, цель настоящей работы заключается в том, чтобы объяснить наблюдающийся экспериментально аномально сильный перенос газообразного кремния от зеркала расплава к поверхности изделия. Задачей теоретического исследования является построение более совершенной физико-математической модели переноса паров кремния в рабочем пространстве реторты. Необходимо опробовать эту модель на примере конкретных постановок и показать ее большую состоятельность по сравнению с чисто диффузионным аналогом.

Анализ базовых уравнений

Уравнение классической диффузии в трехмерной постановке [11], которое стандартно используется для расчета распределения паров кремния в реторте, имеет вид

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right),$$

где D – коэффициент диффузии (полагается константой), C – массовая концентрация. Это известное дифференциальное уравнение в частных производных второго порядка параболического типа. В стационарном случае ($\partial/\partial t = 0$) задача упрощается и сводится к уравнению Лапласа $\Delta C = 0$.

Для начала, не вдаваясь в тонкости промышленной технологии, имеет смысл, следуя работе [10], рассматривать процесс в виде простейшей модельной постановки, когда поверхности изделия и расплава представляют собой две параллельные плоскости, находящиеся на расстоянии L друг от друга (рис. 1). Действием силы тяжести в дальнейшем будем пренебрегать. Пусть на зеркале расплава задается концентрация насыщенных паров кремния $C(L) = C_s$, а на левой границе, ввиду полного поглощения газообразного кремния пористой средой, поддерживается условие $C(0) = 0$.

В одномерной постановке уравнение Лапласа с этими граничными условиями приводит к единст-

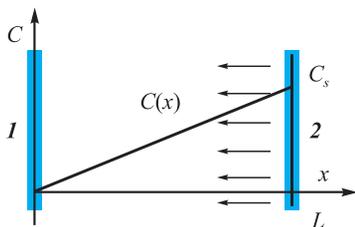


Рис. 1. Геометрия задачи

1 – изделие, 2 – поверхность расплава
 C_s – концентрация насыщения

Fig. 1. Geometry of the problem

1 – product, 2 – surface of the melt
 C_s – concentration of saturation

венному нетривиальному решению в виде линейной зависимости

$$C(x) = \frac{C_s}{L} x,$$

которое схематично представлено на рис. 1. Характерное расстояние L между зеркалом расплава и изделием составляет порядка $0,5 \div 1,5$ м.

Согласно экспериментальным данным, давление насыщенного пара для кремния при температурах, не сильно превышающих точку плавления кремния, весьма мало и равно по порядку величины $p_s = 10$ Па [12; 13]. Объемная концентрация для газообразного кремния в состоянии насыщения вычисляется через давление насыщенных паров с помощью уравнения состояния идеального газа и при рабочей температуре $T = 1800$ К дает значение порядка $n_s \sim 4 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$. Сравним предсказываемую теоретически плотность потока кремния со значением, наблюдаемым в эксперименте. Если перенос кремния определяется только диффузией, то в этом случае плотность потока кремния определяется законом Фика:

$$\bar{j}_k = -\rho D \nabla C = -D \nabla \rho_k, \quad (1)$$

где ρ – плотность газа, C – массовая концентрация. Коэффициент диффузии атомов кремния для условий среднего вакуума в атмосфере аргона оценим с помощью известной формулы молекулярно-кинетической теории [14]:

$$D = \frac{3}{8} \frac{kT}{\sigma_{12} p} \sqrt{\frac{\pi kT}{2\mu_{12}}} = \frac{3}{8} \frac{(kT)^{3/2}}{d_{Si}^2 p \sqrt{\pi m_0}}. \quad (2)$$

Здесь σ_{12} – эффективное сечение рассеяния для двух частиц, μ_{12} – приведенная масса, k – постоянная Больцмана. Для двух примерно одинаковых по массе и размерам частиц имеем $\sigma_{12} = \pi d^2$, $\mu_{12} = m_0/2$. Масса одного атома кремния равна $m_0 = 4,7 \cdot 10^{-26}$ кг. Из табличных данных возьмем диаметр атома кремния

$d_{Si} = 2,3 \cdot 10^{-10}$ м. В результате получаем $D = 0,7 \text{ м}^2/\text{с}$. Столь непривычно большое значение коэффициента диффузии связано с двумя факторами: сильной разреженностью среды в условиях среднего вакуума и высокой температурой.

Принимая во внимание, что плотность кремния на зеркале расплава составляет $\rho_k = p_k \mu_k / (RT) = 1,87 \cdot 10^{-5} \text{ кг/м}^3$, формула (1) предсказывает весьма малое значение плотности потока кремния: $j_k = 2,62 \cdot 10^{-5} \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{с)}$. По оценкам технологов, занимающихся силицированием углеродных изделий, этого явно недостаточно, чтобы при имеющейся пористости материала за разумное время произвести полную закупорку пор. Однако в действительности при выполнении некоторых условий, выявленных технологами экспериментально, различные по форме изделия все же успешно насыщаются кремнием. Таким образом, можно считать надежно установленным положение, согласно которому все неудачи в ходе технологического процесса определяются совсем другими факторами, а именно распределением температуры на изделии [15]. Очевидно, что переход паров кремния из газообразного состояния в жидкое или твердое возможен только в случае, если изделие имеет более низкую температуру, нежели пар [16–18]. После выравнивания температур процесс силицирования за счет конденсации в пористом материале по идее должен прекратиться. В этом случае окружающий газ и изделие приходят в термодинамическое равновесие. Для общего понимания вычислим, на сколько необходимо переохладить изделие, чтобы на нем шел процесс конденсации кремния. Граница между двумя фазами (паром и жидкостью) определяется так называемым уравнением Клапейрона–Клаузиуса [19], которое, как известно, выводится из условия непрерывности термодинамического потенциала:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(v_1 - v_2)}, \quad v_1 = \frac{V_1}{m_1}, \quad v_2 = \frac{V_2}{m_2}. \quad (3)$$

Здесь q – удельная теплота фазового перехода; P – давление газа; T – температура; v_1, v_2 – удельные объемы, занимаемые соответственно паром и жидкостью, $\text{м}^3/\text{кг}$. Заметим, что для пара и жидкости справедливо условие $v_1 \gg v_2$, в результате уравнение (3) может быть упрощено до вида

$$\frac{dT}{dP} = \frac{vT}{q}. \quad (4)$$

В рассматриваемом приближении индекс, соответствующий удельному объему пара, не нужен, и в дальнейших расчетах он опускается. Кривая фазового перехода схематично представлена на рис. 2.

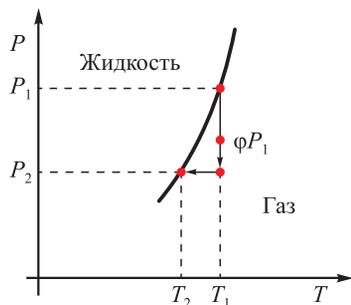


Рис. 2. Фазовые состояния на диаграмме P–T

Fig. 2. P–T diagram of phase states

Будем считать, что реальные условия для паров кремния в ходе силицирования недалеко от состояния насыщения и отвечают температуре T_1 . Очевидно, что для перехода в пересыщенное состояние при том же давлении необходимо понизить температуру изделия. Пусть предполагаемое давление насыщенного пара при температуре T_1 равно P_1 . Так как в действительности пар не является насыщенным, его реальное давление равно φP_1 , где φ – относительная влажность пара. В реальных условиях при понижении температуры давление пара автоматически тоже уменьшается до значения P_2 .

Объем и масса газа остаются прежними, поэтому имеем по факту изохорный процесс, который описывается уравнением

$$\frac{P_2}{T_2} = \frac{\varphi P_1}{T_1}.$$

Изохорный процесс изображен на рис. 2 стрелками, при этом конечное состояние характеризуется пороговыми давлением и температурой, соответствующими точке конденсации. Отсюда выражаем давление в конечном состоянии: $P_2 = \varphi P_1 T_2 / T_1$.

С другой стороны, в каждой точке на фазовой диаграмме состояние газа описывается уравнением Менделеева–Клапейрона, из которого можно выразить удельный объем через давление и температуру пара:

$$\frac{PV}{T} = \frac{Rm}{\mu}, \quad \frac{Pv}{T} = \frac{R}{\mu}, \quad v = \frac{RT}{\mu P}, \quad (5)$$

где V – общий объем, μ – молярная масса, R – универсальная газовая постоянная, v – объем, приходящийся на единицу массы. Для простоты рассуждений заменим производную в уравнении Клапейрона–Клаузиуса (4) конечными разностями, исключив попутно удельный объем с помощью уравнения (5):

$$\frac{T_2 - T_1}{P_2 - P_1} = \frac{vT_1}{q}, \quad \frac{T_2 - T_1}{P_2 - P_1} = \frac{RT_1^2}{q\mu P_1}. \quad (6)$$

Заметим, что производная в уравнении (6) с математической точки зрения представляет собой так называемую одностороннюю разность в точке 1. Далее подставим выражение для давления P_2 при изопротессе в уравнение (6) и найдем отсюда искомую разность температур. Начальное давление P_1 в окончательном выражении сокращается, и, на первый взгляд, кажется странным, что от него ничего не зависит. Однако однозначная полная информация о начальном состоянии пара кремния все же содержится в этом уравнении, так как помимо температуры в нем присутствует относительная влажность пара. Простые арифметические действия позволяют выразить окончательную разность температур:

$$T_2 - T_1 = \frac{RT_1^2(\varphi - 1)}{\mu q - RT_1 \varphi}. \quad (7)$$

Из формулы (7) видно, что разность температур отрицательна, что указывает на необходимость понижения температуры изделия по сравнению с температурой газа. В качестве примера оценим разность температур для реалистичных значений параметров: $\varphi = 0,8$, $q = 13,8 \cdot 10^6$ Дж/кг, $\mu = 28 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, $T_1 = 1790$ К. Выбранное значение температуры T_1 превышает точку плавления кремния на 102 К. Это не выходит за рамки рабочего диапазона температур в реторте. В результате имеем $T_2 - T_1 = -15$ К.

Иными словами, расчет показывает, что необходимая разность температур невелика, но, как вытекает из анализа теплофизической обстановки в условиях реального производства, становится ясно, что этот температурный фактор абсолютно не контролируется и данное требование, скорее всего, не выполняется в ходе натурального технологического процесса. Как показывают оценки, особенно негативным в этом плане является наличие так называемой «тепловой шапки» в верхней области рабочего пространства внутри реторты. Это объясняет, почему при силицировании крупногабаритных изделий их верхняя часть зачастую пропитывается кремнием хуже, чем нижняя. Причина в том, что у основания изделия температура большую часть времени значительно ниже, чем в верхней области. Все физические факторы, отвечающие за создание неоднородности в распределении температуры вдоль вертикали в реторте, работают только на усиление указанной стратификации. Конвективный фактор, расположение вакуумных насосов вблизи дна, низкая теплоизоляция у основания рабочего пространства, боковые нагреватели, расположенные достаточно высоко от основания, – все это приводит к возникновению специфической тепловой стратификации с градиентом температуры, направленным преимущественно вертикально вверх. Поэтому требуемая формулой (7) разность темпера-

тур между парами кремния и изделием, если и может возникнуть, то только вблизи нижней границы рабочего пространства.

Таким образом, вернемся к действительно актуальному вопросу подведения паров кремния к изделию, так как понятно, что его необходимо решать независимо от проблемы организации нагрева в реторте в ходе силицирования.

Новая физико-математическая модель переноса паров кремния

Будем предполагать, что в рассматриваемых условиях помимо диффузионного присутствует дополнительный конвективный механизм переноса. Более общее уравнение транспорта примеси как сплошной среды с учетом этого фактора [11] записывается в виде

$$\frac{\partial C}{\partial t} + (\vec{V}\nabla)C = D\Delta C, \quad (8)$$

где \vec{V} – макроскопическая (массовая) скорость физически малого элемента газа.

Главной проблемой при использовании уравнения (8) является вопрос о его замыкании. В рамках механики сплошных сред динамика флюида в общем случае определяется уравнением Навье–Стокса [11]. В трехмерном случае это три нелинейных дифференциальных уравнения в частных производных для трех компонент скорости $v_i(x, y, z, t)$, где $i = 1, 3$. В эти уравнения входят еще две неизвестные величины – давление и переменная плотность, которые тоже подлежат определению в ходе решения задачи. В результате к системе уравнений добавляются еще два: закон сохранения массы в дифференциальной форме и уравнение состояния. Таким образом, итоговая система уравнений становится чрезвычайно громоздкой и трудноразрешимой.

В настоящее время прямое численное моделирование рассматриваемых процессов в полной трехмерной постановке весьма затруднительно даже с помощью высокопроизводительных суперкомпьютеров. Проблема заключается в том, чтобы попытаться сформулировать задачу в упрощенной постановке так, чтобы, с одной стороны, учесть все физические факторы, важные для адекватного описания указанных процессов, а с другой стороны, избежать использования излишне сложных моделей, чтобы задача считалась за разумное время и не требовала бы излишних вычислительных мощностей.

Следуя подходу, реализованному в [10], рассмотрим в полной постановке уравнение Навье–Стокса и оценим вклад каждого слагаемого, подразумевая, что газообразный кремний перемещается через материнский флюид аргона, как через пористую

среду. В гидродинамике пористых сред [20] необходимо отличать поровую скорость \vec{v} и скорость фильтрации \vec{v} . Скорость фильтрации определяется через общий расход флюида и связана с поровой скоростью соотношением $\vec{v} = \phi\vec{v}$. Здесь ϕ – пористость материала. Для поровой скорости в среде имеем исходное уравнение движения [20]:

$$\rho_f \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v}\nabla)\vec{v} \right) = -\nabla p - \frac{\eta}{\kappa} \vec{v}.$$

Здесь ρ_f – плотность движущейся через пористую среду жидкости, η – динамическая вязкость, κ – проницаемость, p – поле давления. В этом уравнении предполагается, что трение линейно зависит от скорости фильтрации. Сила тяжести для простоты не учитывается. Переходя полностью к скорости фильтрации, получаем

$$\rho_f \left(\phi^{-1} \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \phi^{-2} (\vec{v}\nabla)\vec{v} \right) = -\nabla p - \frac{\eta}{\kappa} \vec{v}. \quad (9)$$

Теперь можно оценить слагаемые в левой и правой частях этого уравнения, содержащие скорость. Наименее тривиальным параметром в данном уравнении является проницаемость κ . В нашем случае это проницаемость газообразного аргона по отношению к потоку атомов кремния. В отношении подвижных атомов несущей среды (аргона) можно говорить лишь о модельном характере этого газа как пористого материала с некоторой эффективной проницаемостью. Будем иметь в виду модель, согласно которой газообразный кремний как некий флюид фильтруется через несущую среду за счет того, что пар кремния в избытке рождается на зеркале расплава и поглощается на противоположной границе. Ввиду крайней разреженности несущей среды ожидается, что проницаемость κ будет иметь аномально большое значение. В то же время пористость близка к единице, так как атомы аргона, как рассеивающие центры, занимают чрезвычайно малый объем.

Пусть среда представляет собой систему из небольших твердых сферических центров, которые омываются гидродинамическим потоком. Межатомное расстояние в аргоне по порядку величины равно длине свободного пробега

$$l = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 1800}{\sqrt{2}\pi (1,4 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 100} = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ м.}$$

Здесь для диаметра атома аргона взято значение $d = 1,4 \cdot 10^{-10}$ м. Согласно технологическому процессу, парциальное давление аргона составляет по порядку величины 100 Па. В итоге имеем для проницаемости $\kappa \sim l^2 = 3,1 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$.

Однако эта оценка дает несколько заниженное значение проницаемости, так как справедлива в случае плотной упаковки препятствий. Для более точной ее оценки воспользуемся известной формулой Козени–Кармана [20]. Эта формула имеет в теории пористых сред широкое применение и выводится из самых общих геометрических соображений. В результате получаем

$$\kappa = \frac{\phi^3 d^2}{(1-\phi)^2} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2.$$

Здесь ϕ – пористость несущей среды (аргона), d – характерный размер обтекаемого препятствия (в нашем случае это атомы аргона).

Еще один важный параметр – это макроскопическая скорость элемента газа (скорость фильтрации). Будем считать, что при испарении атомы кремния отрываются от поверхности расплава со среднеквадратичной скоростью, значение которой при $T = 1800 \text{ К}$ составляет $\sim 1250 \text{ м/с}$. Осредняя по всевозможным направлениям, получаем величину проекции скорости на нормаль (скорость фильтрации) $v \sim 310 \text{ м/с}$. Оценим теперь величину каждого слагаемого в уравнении (9), принимая во внимание, что пористость такой среды близка к единице и рассматривается стационарное движение ($\partial/\partial t = 0$):

$$\left| \rho_f \phi^{-2} (\bar{v} \nabla) \bar{v} \right| \sim \rho_f \frac{v^2}{L} = 2 \cdot 10^{-5} \frac{310^2}{0,5} = 3,8,$$

$$\left| \rho_f \phi^{-1} \frac{\partial \bar{v}}{\partial t} \right| = 0, \quad \left| \frac{\eta \bar{v}}{\kappa} \right| = \frac{3,5 \cdot 10^{-4} \cdot 310}{5 \cdot 10^{-4}} = 217.$$

Из этих оценок видно, что вязкое слагаемое является доминирующим в этом уравнении. А именно: как инерционное слагаемое, так и слагаемое, отвечающее за нестационарность процессов, пренебрежимо малы по сравнению с вязким членом:

$$\left| \frac{\eta \bar{v}}{\kappa} \right| \gg \left| \rho_f \phi^{-2} (\bar{v} \nabla) \bar{v} \right|.$$

В результате из уравнения (9) имеем выражение для скорости в виде известного закона Дарси [20]:

$$\bar{v} = -\frac{\kappa}{\eta} \nabla p_{\text{к}}. \quad (10)$$

За счет испарения на зеркале расплава и поглощения на изделии имеем средний градиент плотности паров кремния. Так как давление газа в общем случае пропорционально плотности, это порождает градиент давления кремния, который может выступать в роли дополнительной движущей силы помимо диффузии. Парциальное давление кремния, согласно уравне-

нию состояния идеального газа, равно $p_{\text{к}} = n_{\text{к}} k T$, где $n_{\text{к}} = N_{\text{к}}/V$ – число атомов кремния в единице объема. Выразим $n_{\text{к}}$ через массовую концентрацию C . По определению под массовой концентрацией будем понимать

$$C = \frac{m_{\text{к}}}{m_{\text{а}} + m_{\text{к}}} = \frac{\rho_{\text{к}}}{\rho_{\text{а}} + \rho_{\text{к}}},$$

тогда плотность кремния выражается через относительную массовую концентрацию следующим образом:

$$\rho_{\text{к}} = \frac{C}{1-C} \rho_{\text{а}}. \quad (11)$$

Запишем уравнение для парциального давления кремния через плотность кремния и подставим туда соотношение (11):

$$p_{\text{к}} = \frac{RT}{\mu_{\text{к}}} \frac{C}{1-C} \rho_{\text{а}}. \quad (12)$$

Далее подставим этот результат в закон Дарси (10), пренебрегая пространственными неоднородностями плотности аргона и температуры в реторте. Также учтем тот факт, что концентрация кремния в действительности никогда не достигает единицы. Аргон или остаточный воздух присутствуют в реторте всегда, и их концентрация примерно на порядок превышает концентрацию паров кремния. В результате разложим множитель $C/(1-C)$ в ряд по малым C и ограничимся в итоговом выражении первым не исчезающим членом. Закон Дарси (10) приобретает вид

$$\bar{v} = -\frac{\kappa}{\eta} \nabla p_{\text{к}} = -\frac{\kappa}{\eta} \frac{RT \rho_{\text{а}}}{\mu_{\text{к}}} \nabla C. \quad (13)$$

Тем не менее в уравнение (8) по смыслу входит среднемассовая скорость

$$\bar{v} = \frac{\rho_{\text{а}} \bar{v}_{\text{а}} + \rho_{\text{к}} \bar{v}_{\text{к}}}{\rho_{\text{а}} + \rho_{\text{к}}} = \frac{\rho_{\text{к}} \bar{v}_{\text{к}}}{\rho_{\text{а}} + \rho_{\text{к}}} \approx \frac{\rho_{\text{к}} \bar{v}_{\text{к}}}{\rho_{\text{а}}}.$$

Подставляя (13) в эту формулу, исключаем из обобщенного уравнения переноса примеси (8) скорость и получаем окончательно уравнение

$$\frac{\partial C}{\partial t} - \frac{\kappa RT \rho_{\text{а}}}{\eta \mu_{\text{к}}} (\nabla C)^2 = D \Delta C. \quad (14)$$

Теперь это более сложное дифференциальное уравнение в частных производных с нелинейностью типа квадрата градиента концентрации, но для одной переменной $C(x, y, z, t)$. Отметим, что подобные уравнения диффузии с нелинейностями, которые квадратичны градиенту концентрации, встречаются в различных областях физики, однако выводятся иначе.

Так, в работах [21; 22] показано, что нелинейное слабое данного вида довольно сильно меняет транспортные диффузионные свойства материала, в роли которого выступает ниобат лития, и позволяет объяснить некоторые наблюдаемые эффекты, связанные с насыщением водородом рассматриваемой среды. В общем случае уравнение (14) позволяет решать нестационарные задачи о распределении концентрации в трехмерной постановке.

Аналитическое решение

В первую очередь имеет смысл проанализировать уравнение (14) на предмет наличия стационарного решения. При условии $\partial/\partial t = 0$ уравнение (14) приводится к виду

$$-(\nabla C) = \psi \Delta C, \quad \psi = \frac{\eta \mu_k D}{\kappa R T \rho_k}, \quad (15)$$

где ψ – новый безразмерный параметр. Оценим значение введенного параметра, который определяет условно отношение «диффузионного» механизма переноса к «конвективному». Возьмем величину динамической вязкости из работы [10]. В ней данный параметр оценивался применительно к рассматриваемому процессу силицирования, исходя из известных формул молекулярно-кинетической теории [14]:

$$\eta = \frac{\frac{1}{3} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{3/2} (m_0 k T)^{1/2}}{d_{Ar}^2} = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Оценка параметра ψ для значения проницаемости $\kappa = 5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ дает $\psi = 0,048$. Это означает, что в рассматриваемых условиях конвективный перенос вносит существенный вклад в транспорт паров кремния.

В одномерной постановке применительно к геометрии задачи, представленной на рис. 1, уравнение (15) имеет точное решение. А именно, сформулируем краевую задачу для неизвестной функции $C(x)$ в виде обыкновенного дифференциального уравнения второго порядка и двух граничных условий:

$$-\left(\frac{dC}{dx}\right) = \psi \frac{d^2 C}{dx^2}; \quad C(0) = 0, \quad C(L) = C_s.$$

Заменой переменной порядок уравнения понижается, и затем оно элементарно интегрируется [23]. В результате, с учетом упомянутых выше однородных граничных условий, получаем логарифмическую зависимость

$$C(x) = \psi \ln \left\{ \frac{x}{L} \left[\exp\left(\frac{C_s}{\psi}\right) - 1 \right] + 1 \right\}. \quad (16)$$

Для полноты можно вычислить производную от этого решения на левой границе. Это значение производной дает плотность потока паров кремния на порядок выше, чем в случае чисто диффузионного переноса: $j_k = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$. Представим в качестве примера график зависимости $C(x)$ для $L = 1,6 \text{ м}$. Сейчас решение представляет собой выпуклую функцию. Как видно из рис. 3 (кр. 4), наибольшая производная имеет место как раз на левой границе области определения, т.е. на поверхности изделия. Плотность потока пропорциональна величине производной. Таким образом, учет независимого конвективного переноса паров кремния в дополнение к диффузионному транспорту позволяет объяснить наблюдаемую в экспериментах большую скорость высокотемпературного насыщения углеродного материала в условиях среднего вакуума. В дополнение, пары кремния заполняют теперь практически все рабочее пространство реторты. Только вблизи самого изделия в тонком пограничном слое, ввиду предполагаемого полного поглощения, концентрация паров кремния стремится к нулю. Это хорошо согласуется с данными натурального эксперимента в том смысле, что конденсация кремния может интенсивно проходить в местах реторты, значительно удаленных от тиглей.

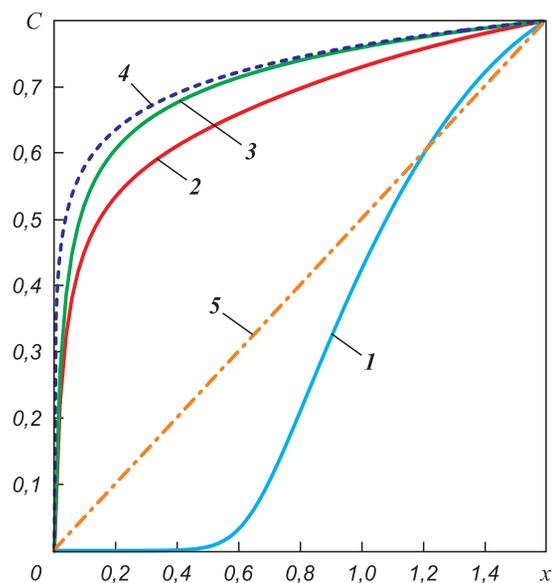


Рис. 3. Эволюция профиля концентрации в разные моменты времени

$t, \text{ с}$: 1 – 0,04; 2 – 0,4; 3 – 2,0
4 – результат табуляции формулы (16) решения стационарного нелинейного уравнения переноса
5 – стационарное решение классического уравнения диффузии

Fig. 3. Evolution of concentration profile for different moments of time

$t, \text{ s}$: 1 – 0.04; 2 – 0.4; 3 – 2.0
4 – tabulation of the formula (16) as the result of the solution of stationary non-linear equation
5 – stationary solution of classical diffusion equation

Одномерное нестационарное решение

Проведем теперь расчет нестационарной задачи. В первую очередь будем интересоваться одномерным решением.

Уравнение (14) является нелинейным, поэтому получить его нестационарное решение проще всего численно, методом конечных разностей [24]. Схемы дискретизации первого порядка точности использовались для аппроксимации производных как по времени, так и по пространству. Первый порядок точности для пространственных производных с «разностями назад» применялся для обеспечения устойчивости разностной схемы. Программный код был реализован на языке программирования FORTRAN-90. Число узлов по пространственной координате принималось равным $N = 85$.

Как видно из динамики концентрационного фронта, представленного для разных моментов времени на рис. 3, решение довольно быстро выходит на установившийся стационарный профиль в виде уже описанной ранее выпуклой функции (графики получены для $L = 1,6$ м). Результаты расчетов показывают, что время выхода на стационар составляет ~ 2 с. Сначала пар кремния присутствует только у зеркала расплава (кр. 1 на рис. 3). Затем очень быстро кремний заполняет все пространство внутри реторты (рис. 3, кр. 2, 3). На момент установления (рис. 3, кр. 4) наибольшая производная имеет место на левой границе расчетной области, т.е. на поверхности изделия. Полученное в ходе данного исследования численное решение обобщенного уравнения диффузии паров кремния при силицировании пористого углеродного материала показывает, что газообразный кремний быстро занимает практически весь объем рабочего пространства печи. Иными словами, нет необходимости максимально близко приближать тигли с расплавом кремния к поверхности изделия, как это предполагалось долгое время по результатам предшествующих теоретических работ [4–6].

Расчеты в двумерной постановке

Следующий по сложности этап – это проведение численного моделирования в двумерной постановке. Эти расчеты также были выполнены методом конечных разностей. Была реализована классическая явная схема [24]. В ходе вычислений использовалась равномерная по пространству прямоугольная сетка с разбиением 85:41 (85 узлов вдоль координаты x между зеркалом расплава и образцом, 41 узел по координате y – вдоль поверхности изделия). В 2 раза большее число узлов вдоль оси x объясняется необходимостью разрешения пограничного слоя вблизи

изделия на конечном этапе установления. Высота образца равна $H = 0,4$ м, расстояние от расплава до изделия – $L = 0,6$ м. На верхней и нижней гранях ставилось условие непроницаемости. Как и в одномерном случае, для аппроксимации производных по времени и по пространству использовались схемы дискретизации первого порядка точности. Для обеспечения устойчивости разностной схемы производные по «потoku» имели первый порядок точности и вычислялись как «разности назад». Теперь процесс переноса паров кремния описывается следующим нестационарным уравнением:

$$\frac{\partial C}{\partial t} - D_c \left[\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial y} \right)^2 \right] = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right). \quad (17)$$

В это уравнение входят два размерных управляющих параметра. Один из них по смыслу – параметр конвективного транспорта:

$$D_c = \frac{\kappa R T \rho_k}{\eta \mu_k}, \quad (18)$$

второй – коэффициент диффузии D ; оба имеют одинаковую размерность $[m^2/c]$. Первый параметр описывает конвективный механизм переноса, второй – чисто диффузионный. Теперь (17) – это двумерное нестационарное дифференциальное уравнение в частных производных с той же нелинейностью типа квадрата градиента концентрации. Расчеты были выполнены для $L = 0,6$ м (длина массива), $H = 0,4$ м (высота образца), $D_c = 57,1$ m^2/c (конвективный параметр), $D = 0,7$ m^2/c (коэффициент диффузии). В начальный момент времени пары кремния отсутствуют в пространстве внутри реторты. На правой границе задается постоянное значение концентрации, соответствующее насыщению, на левой – условие полного поглощения.

Результаты и их обсуждение

Как видно из динамики концентрационного фронта, представленного для разных моментов времени на рис. 4 и 5, решение по-прежнему довольно быстро выходит на установившийся стационарный профиль в виде выпуклой поверхности, как и в одномерном случае. На начальном этапе, который длится всего тысячные доли секунды, пары кремния присутствуют только справа вблизи зеркала расплава (рис. 4). Далее наблюдаются заполнение парами пространства реторты и укрупнение концентрационного профиля. Отметим, что концентрационный фронт по мере продвижения к поверхности изделия все время остается плоским.

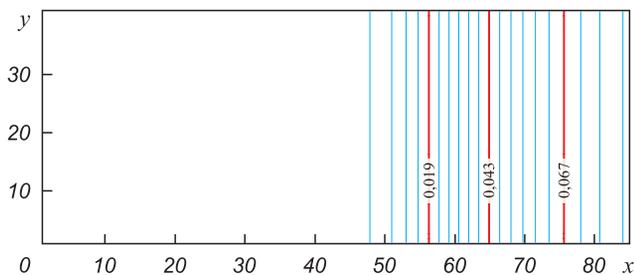


Рис. 4. Изолинии концентрации паров кремния на начальном этапе при $t = 0,004$ с

Fig. 4. Isolines of silicon vapour concentration at initial stage for $t = 0.004$ s

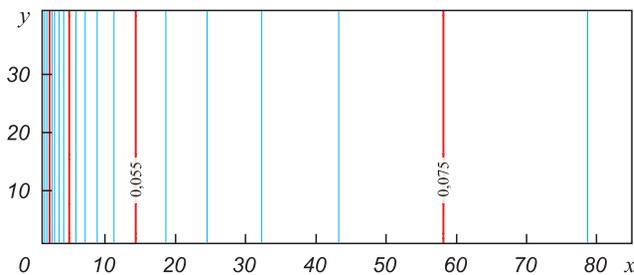


Рис. 5. Поле изолиний концентрации кремния на момент установления при $t = 1,0$ с

Fig. 5. Isolines of silicon vapour concentration at steady stage for $t = 1.0$ s

Расчеты показывают, что время выхода на стационар составляет порядка 0,5 с. Наибольшая производная на финальной стадии установления (рис. 5) по-прежнему имеет место на левой границе расчетной области, т.е. на поверхности изделия. Отметим, что плотность потока пропорциональна величине производной в этой точке. Таким образом, учет независимого конвективного переноса паров кремния в дополнение к диффузионному транспорту подтверждает наблюдаемую в экспериментах достаточно большую скорость высокотемпературного насыщения углеродного материала в условиях среднего вакуума, в отличие от значения потока кремния, предсказываемого классическим уравнением диффузии.

Таким образом, необходимо еще раз подчеркнуть, что единственной причиной, по которой крупногабаритное изделие в эксперименте оказывается недостаточно насыщенным кремнием, является неудачный теплофизический режим всего процесса, ход которого определяется конструктивными особенностями печи.

Эти негативные факторы обсуждались ранее в работе [15], в которой была продемонстрирована возможность полного силицирования изделия за разумное время. Иными словами, для прохождения первичной химической реакции карбидизации углеродного волокна и дальнейшей конденсации паров кремния в порах материала требуется технология с более строгим контролем температуры на поверхности изделия, а не манипуляции с перестановкой тиглей. Если поверхность образца параллельна зеркалу расплава, как это предполагалось в первоначальной постановке, то линии тока макроскопического движения кремния представляют собой прямые траектории, перпендикулярные этим поверхностям. При этом волновой фронт паров кремния устойчив, является в каждый момент времени плоским и перемещается от расплава к изделию так, что можно даже использовать условие однородности по координате y . Однако на практике в поле тяжести поверхность зеркала расплава всегда горизонтальна, так как расплав

кремния находится в тиглях. В то же время изделие ставится в реторте вертикально на некотором расстоянии от тиглей, которых может быть несколько. В результате важно понять, изменится ли характер распространения паров кремния в реторте при более сложных взаимных расположениях источника паров кремния и поглощающей поверхности.

Проанализируем теперь более реалистичную конфигурацию в виде прямоугольной реторты, изображенной на рис. 6, с поглощающей кремний левой вертикальной границей l и горизонтальным зеркалом расплава 2 , находящимся на расстоянии $2L/3$ от образца. Сама поверхность расплава имеет размер $L/3$. На всех остальных участках реторты ставится условие непроницаемости.

Расчет проводился на сетке 121:41. Высота образца составляла $H = 0,4$ м, длина расчетной области – $L = 1,2$ м. При данной пропорции размер зеркала расплава составляет $\Delta = 0,4$ м. Результаты численного моделирования системы в такой конфигурации представлены на рис. 7, 8 для двух моментов времени: на этапе установления (при $t = 0,005$ с) и в конечном состоянии, близком к стационарному ($t = 0,1$ с). Видно, что стационарное распределение устанавливается в системе фактически так же быстро, как и для предыдущей конфигурации (за время порядка 1 с).

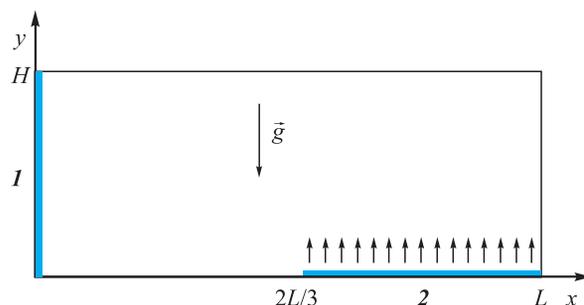


Рис. 6. Конфигурация с горизонтальным линейным источником паров кремния

Fig. 6. Configuration for horizontal linear source of silicon vapour

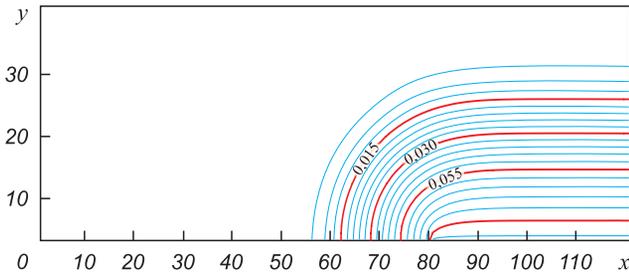


Рис. 7. Поле концентрации кремния на начальном этапе для второй конфигурации при $t = 0,005$ с

Fig. 7. The field of silicon concentration at initial stage $t = 0.005$ s for second configuration

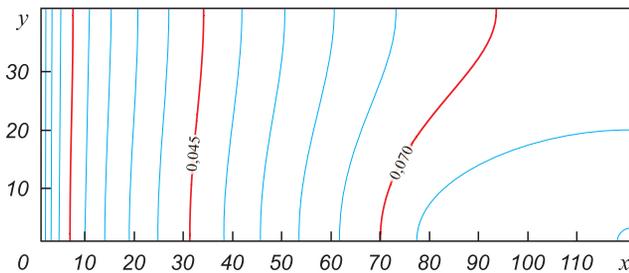


Рис. 8. Поле концентрации кремния на момент установления для второй конфигурации при $t = 0,1$ с

Fig. 8. The field of silicon concentration at stationary stage $t = 0.1$ s for second configuration

Также расчеты показывают, что кремний по-прежнему занимает практически все рабочее пространство внутри реторты за исключением относительно тонкого пограничного слоя вблизи поглощающего участка поверхности. Из рис. 7, 8 видно, что пары кремния практически с одинаковой интенсивностью распространяются во все стороны от зеркала расплава. Атомы кремния достигают поверхности изделия практически за то же время, что и в предыдущем случае, когда поверхности были параллельны друг другу.

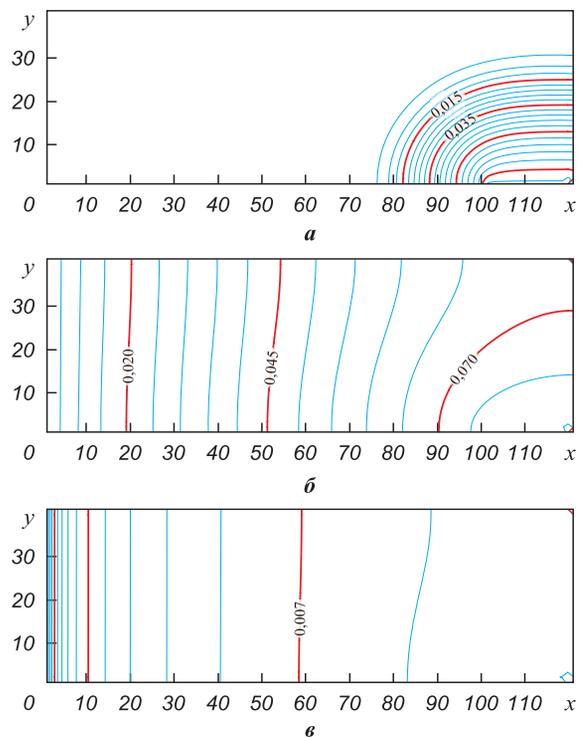
Результаты расчетов показывают, что разреженный газ (аргон), через который происходит проникновение паров кремния от зеркала расплава к образцу, сам по себе не является главным сдерживающим фактором, ограничивающим массоперенос кремния. По крайней мере, разные конфигурации взаимного расположения источника паров кремния и поглощающей поверхности не сильно меняют время выхода на стационарное состояние.

Покажем, что гораздо более серьезным управляющим параметром в задаче является соотношение площадей испаряющей и поглощающей поверхностей. Уменьшим теперь линейный размер поверхности, на которой имеет место испарение, до $\Delta = 0,2$ м, оставив неизменными высоту изделия $H = 0,4$ м и длину реторты $L = 1,2$ м. Все остальные параметры оставим прежними. Изолинии и двумерные поверхности поля

концентрации для этой ситуации представлены на рис. 9, а, б.

На рис. 9, а изображен начальный момент времени, пока пары еще не распространились на весь объем. Однако, как видно из рис. 9, б, при меньших размерах зеркала расплава (разница по сравнению с предыдущим случаем составляет 2 раза) в момент времени $t = 0,1$ с стационарное состояние еще не достигается.

Расчеты показывают, что для установления стационарного режима для концентрационного профиля теперь требуется примерно в 2 раза больше времени, нежели в предыдущем случае. Поле концентрации для зеркала расплава при $t = 1,0$ с представлено на рис. 9, в. Далее поле концентрации практически перестает меняться с течением времени. Этот результат физически понятен, так как заполнение пространства внутри реторты парами кремния требует определенного времени, и оно напрямую связано с количеством кремния, испаряющегося за единицу времени с поверхности источника. При уменьшении длины зеркала расплава это время закономерно пропорционально увеличивается.



Заключение

Полученные в ходе данного исследования аналитическое и численное решения обобщенного уравнения диффузии паров кремния при силицировании пористого углеродного материала показывают, что газообразный кремний быстро занимает практически весь объем рабочего пространства печи. Иными словами, нет необходимости максимально близко приближать тигли с расплавом кремния к поверхности изделия, как это предполагалось долгое время по результатам предшествующих теоретических работ.

Полученные результаты в двумерной постановке подтверждают аналогичные данные, полученные в одномерном случае. Они показывают, что сопротивление сторонних газов диффузионному потоку кремния, конечно, должно присутствовать в реальном технологическом процессе, но классическая диффузия является не единственным механизмом переноса. Обобщение модели с учетом дополнительного конвективного переноса позволяет решить парадокс, согласно которому в эксперименте наблюдается аномально интенсивное насыщение пористого углеродного материала парами кремния, в противовес более ранним теоретическим предсказаниям.

Список литературы / References

1. Chawla Krishan K. Composite materials. Science and engineering. N.Y.: Springer, 2012. 542 p.
2. Shang J. Durability testing of composite aerospace materials based on a new polymer carbon fiber-reinforced epoxy resin. *Fluid Dynamics & Material Processing*. 2023;19(9): 2315–2327. <https://doi.org/10.32604/fdmp.2023.026742>
3. Shikunov S.L., Kurlov V.N. SiC-based composite materials obtained by siliconizing carbon matrices. *Journal of Technical Physics*. 2017;62(12):1869–1876. <https://doi.org/10.1134/S1063784127120222>
4. Гаршин А.П., Кулик В.И., Матвеев С.А., Нилов А.С. Современные технологии получения волоконисто-армированных композиционных материалов с керамической огнеупорной матрицей. *Новые огнеупоры*. 2017;(4):20–35.
 Garshin A.P., Kulik V.I., Matveev S.A., Nilov A.S. Modern technologies for the production of fiber-reinforced composite materials with a ceramic refractory matrix. *Novye Ogneupory (New Refractories)*. 2017;(4):20–35. (In Russ.).
5. Кулик В.И., Кулик А.В., Рамм М.С., Демин С.Е. Разработка модели и численное исследование процессов получения композитов с SiC матрицей методом парофазного силицирования. В сб. *матер. IV Междунар. конф. «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества»* (Суздаль, 1–5 октября 2012 г.). М.: ИМЕТ РАН, 2012. С. 240–242.
6. Кулик В.И., Кулик А.В., Рамм М.С., Демин С.Е. Численное исследование градиентных газофазных процессов получения керамоматричных композитов с SiC матрицей. В сб. *матер. V Междунар. конф. «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества»* (Суздаль, 6–10 октября 2014 г.). М.: ИМЕТ РАН, 2014. С. 128–129.
7. Щурик А.Г. Искусственные углеродные материалы. Пермь: Изд-во УНИИКМ, 2009. 342 с.
8. Тимофеев А.Н., Разина А.С., Тимофеев П.А., Бодян А.Г. Расчет глубины проникновения реакции при химическом газофазном осаждении нитрида бора в пористых телах. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2023;17(3):38–46. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-3-38-46>
 Timofeev A.N., Razina A.S., Timofeev P.A., Bodyan A.G. Calculating the penetration depth of reaction in chemical gas-phase deposition of boron nitride within porous bodies. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(3):38–46. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-3-38-46>
9. Погожев Ю.С., Потанин А.Ю., Рупасов С.И., Левашов Е.А., Волкова В.А., Ташев В.П., Тимофеев А.Н. Структура, свойства и окислительная стойкость перспективной керамики на основе HfB₂-SiC. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020;(3):41–54. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-41-54>
 Pogozhev Yu.S., Potanin A.Yu., Rupasov S.I., Levashov E.A., Volkova V.A., Tashev V.P., Timofeev A.N. Structure, properties and oxidation resistance of prospective HfB₂-SiC based ceramics. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2020;61(6):704–715. <https://doi.org/10.3103/S1067821220060164>
10. Демин В.А., Демина Т.В., Марышев Б.С. Физико-математическая модель переноса газообразного кремния в ходе высокотемпературного силицирования углеродных композитных материалов. *Вестник Пермского университета. Физика*. 2022;(3):48–55. <https://doi.org/10.17072/1994-3598-2022-3-48-55>
 Demin V.A., Demina T.V., Maryshev B.S. Physical and mathematical model of gaseous silicon transfer during high-temperature siliconization of carbon composite materials. *Bulletin of Perm University. Physics*. 2022;(3):48–55. (In Russ.). <https://doi.org/10.17072/1994-3598-2022-3-48-55>
11. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Курс теоретической физики. Т. 6. Гидродинамика. М.: Физматлит, 2001. 736 с.
12. Sevast'yanov V.G., Nosatenko P.Ya., Gorskii V.V., Ezhov Yu.S., Sevast'yanov D.V., Simonenko E.P., Kuznetsov N.T. Experimental and theoretical determination of the saturation vapour pressure of silicon in a wide range of temperatures. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2010;13(55):2073–2088.
13. Tomooka T., Shoji Y., Matsui T. High temperature vapor pressure of Si. *Journal of the Mass Spectrometry of Japan*. 1999;47(1):49–53. <https://doi.org/10.5702/massspec.47.49>
14. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1961. 929 с.
 Hirschfelder J.O., Curtiss Ch.F., Bird R.B. Molecular theory of gases and liquids. N.Y.: Wiley & Sons, 1954. 1219 p.
15. Ageeva M.V., Demin V.A. Physical model and numerical simulation of high-temperature silicification of carbon

- composite material. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. 2023;381:20220083.
<https://doi.org/10.1098/rsta.2022.0083>
16. Matsumoto M. Molecular dynamics simulation of inter-phase transport at liquid surfaces. *Fluid Phase Equilibria*. 1996;(125):195–203.
 17. Matsumoto M. Molecular dynamics of fluid phase change. *Fluid Phase Equilibria*. 1998;(144):307–314.
 18. Bond M., Struchtrup H. Mean evaporation and condensation coefficients based on energy dependent condensation probability. *Physical Review E* 70. 2004;061605.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.70.061605>
 19. Schwabl Fr. *Statistical mechanics*. Berlin: Springer, 2006. 577 p.
 20. Nield D.A., Bejan A. *Convection in porous media*. N.Y.: Springer, 2006. 654 p.
 21. Демин В.А., Петухов М.И., Пономарев Р.С., Топова А.В. О роли анизотропии и нелинейных диффузионных эффектов при формировании волноводов в кристалле ниобата лития. *Вестник Пермского университета. Физика*. 2021;(1):49–58.
<https://doi.org/10.17072/1994-3598-2021-1-49-58>
 22. Demin V.A., Petukhov M.I., Ponomarev R.S., Topova A.V. Nonlinear sorptive effects during the pumping of nano-fluid through porous medium. *Bulletin of Perm University. Physics*. 2021;(1):49–58. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17072/1994-3598-2021-1-49-58>
 23. Vohra S.T., Mickelson A.R., Asher S.E. Diffusion characteristics and waveguiding properties of proton exchanged and annealed LiNbO₃ channel waveguides. *Journal of Applied Physics (AIP)*. 1989;66(11):5161–5174.
<https://doi.org/10.1063/1.343751>
 24. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. М.: Наука, 1984. 831 с.
 Korn G.A., Korn T.M. *Mathematical handbook for scientists and engineers*. Dover Publications, 2013. 1615 p.
 25. Самарский А.А. Теория разностных схем. М.: Наука, 1989. 616 с.
 Samarskii A.A. *The theory of difference schemes*. N.Y.: Marcel Dekker, Inc., 2001. 762 p.

Сведения об авторах



Information about the Authors

Мария Викторовна Агеева – инженер-исследователь лаборатории подземной утилизации углерода Института механики сплошных сред (ИМСС) УрО РАН; магистр Пермского государственного национального исследовательского университета (ПГНИУ)
 **ORCID:** 0009-0008-6671-2787
 **E-mail:** gretskioreshok@mail.ru

Maria V. Ageeva – Research Engineer at the Laboratory of Underground Sequestration of Carbon at the Institute of Continuous Media Mechanics of the UB RAS; Master's Student at the Perm State National Research University (PSNRU)
 **ORCID:** 0009-0008-6671-2787
 **E-mail:** gretskioreshok@mail.ru

Виталий Анатольевич Демин – д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой теоретической физики ПГНИУ; профессор кафедры общей физики Пермского национального исследовательского политехнического университета
 **ORCID:** 0000-0002-9765-7695
 **E-mail:** demin@psu.ru

Vitaly A. Demin – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Head of Theoretical Physics Department at the PSNRU; Prof. at the Department of General Physics of the Perm National Research Polytechnic University
 **ORCID:** 0000-0002-9765-7695
 **E-mail:** demin@psu.ru

Татьяна Витальевна Демина – инженер-исследователь лаборатории подземной утилизации углерода ИМСС УрО РАН; аспирант кафедры теоретической физики ПГНИУ
 **ORCID:** 0009-0006-5600-1354
 **E-mail:** demina-tatyana99@yandex.ru

Tatyana V. Demina – Research Engineer at the Laboratory of Underground Sequestration of Carbon at the Institute of Continuous Media Mechanics of the UB RAS; Postgraduate Student at the PSNRU
 **ORCID:** 0009-0006-5600-1354
 **E-mail:** demina-tatyana99@yandex.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

В. А. Демин – постановка задачи, участие в получении аналитического решения задачи, написание статьи, участие в обсуждении результатов.
М. В. Агеева – участие в написании вычислительного кода, участие в проведении численного моделирования, написание статьи, участие в обсуждении результатов.
Т. В. Демина – участие в получении аналитического решения, участие в написании вычислительного кода, участие в проведении численного моделирования, написание статьи, участие в обсуждении результатов.

V. A. Demin – determined the statement of the problem, participated in the obtaining of the analytical solution, wrote the article, participated in the discussion of the results.
M. V. Ageeva – participated in the creation of computational code, conducted numerical simulation, wrote the article, participated in the discussion of the results.
T. V. Demina – participated in the obtaining of the analytical solution, created computational code, conducted numerical simulation, wrote the article, participated in the discussion of the results.

Статья поступила 27.07.2023 г.
 Доработана 23.10.2023 г.
 Принята к публикации 26.10.2023 г.

Received 27.07.2023
 Revised 23.10.2023
 Accepted 26.10.2023



УДК 621.762

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-3-62-70>

Научная статья

Research article



Особенности получения образцов сплава TiNi методом СЛС из коммерческих порошков с повышенным содержанием кислорода

Э. М. Фарбер , Е. В. Борисов, А. А. Попович

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
Россия, 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29

 d.farber2010@yandex.ru

Аннотация. Аддитивные технологии, в частности метод селективного лазерного плавления (СЛС, или SLM), позволяют изготавливать изделия со сложной геометрией. С помощью СЛС можно эффективно расширить области применения никелида титана. Однако процесс СЛС является комплексным – множество факторов оказывают серьезное влияние на характеристики получаемого сплава. В процессе лазерной обработки материала в технологии СЛС происходит снижение содержания никеля в составе сплава за счет испарения, что может приводить к изменению температур мартенситных превращений. Регулирование данного влияния на результирующие характеристики сплава возможно за счет изменения параметров процесса СЛС. Цель работы состояла в разработке технологических режимов изготовления образцов из двух коммерческих порошков сплава TiNi методом СЛС и анализе факторов, влияющих на наличие дефектов в полученных образцах. При этом для снижения возможного испарения никеля в процессе печати применялись технологические режимы с невысокими значениями объемной плотности энергии. Исходные порошки исследованы на наличие примесей или иных факторов, влияющих на качество изготавливаемых образцов. В результате проведенного исследования для используемого порошка 1 разработан технологический режим А4, с помощью которого изготовлен бездефектный образец, плотность которого составила 6,45 г/см³. Установлено, что ни один из применяемых режимов не позволил получить бездефектный образец из порошка 2 ввиду наличия в нем большого количества примесей кислорода, в частности вторичной фазы Ti₄Ni₂O_x, приводящей к охрупчиванию и разрушению образцов. Следовательно, высокое содержание кислорода в исходных порошках отрицательно влияет на результаты изготовления образцов методом СЛС.

Ключевые слова: селективное лазерное сплавление, сплав TiNi, никелид титана, примеси, дефекты, бездефектные образцы

Для цитирования: Фарбер Э.М., Борисов Е.В., Попович А.А. Особенности получения образцов сплава TiNi методом СЛС из коммерческих порошков с повышенным содержанием кислорода. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2024;18(3):62–70. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-3-62-70>

Features of obtaining TiNi alloy samples from commercial powders with high oxygen content using the SLM technique

E. M. Farber , E. V. Borisov, A. A. Popovich

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Polytekhnikeskaya Str., St. Petersburg 195251, Russia

 d.farber2010@yandex.ru

Abstract. Additive technologies, in particular selective laser melting (SLM), enable to manufacture the products with complex geometries. The SLM technique can help to effectively expand the titanium nickelide scope of application. However, SLM is a complex process – numerous factors significantly affect the characteristics of the resulting alloy. When the SLM technique

is used, as the material is subject to laser processing, the content of nickel in the alloy drops due to evaporation, which can lead to changes in the temperatures of martensitic transformations. This impact on the resulting alloy characteristics can be regulated by changing the parameters of the SLM process. The objective of our research was to develop the processing methods for manufacturing samples from two commercial TiNi alloy powders using the SLM technique and to analyze the factors causing defects in the obtained samples. At the same time, processing methods with low values of volumetric energy density were used to reduce possible evaporation of nickel during printing. The initial powders were examined for the presence of impurities or other factors affecting the quality of the manufactured samples. The processing method A4 that we have developed for powder 1 enables to obtain a defect-free sample with the density of 6.45 g/cm³. It was found that none of the processing methods used enabled to obtain a defect-free sample from powder 2 due to presence of a large amount of oxygen impurities, including in particular Ti₄Ni₂O_x secondary phase, which leads to embrittlement and destruction of the samples. Therefore, high content of oxygen in the initial powders has a negative impact on the quality of the samples manufactured using the SLM technique.

Keywords: selective laser melting, TiNi alloy, titanium nickelide, impurities, defects, defect-free samples

For citation: Farber E.M., Borisov E.V., Popovich A.A. Features of obtaining TiNi alloy samples from commercial powders with high oxygen content using the SLM technique. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(3):62–70.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-3-62-70>

Введение

Никелид титана (TiNi) является одним из наиболее известных интеллектуальных материалов, за счет его возможности к проявлению эффекта памяти формы и сверхупругости, и активно используется в аэрокосмической и автомобильной отраслях, медицине, микроэлектронике и других областях науки и техники [1–5]. Аддитивные технологии, в частности метод селективного лазерного сплавления (СЛС), позволяют изготавливать изделия со сложной геометрией [6] и могут эффективно расширить области применения никелида титана. Однако процесс СЛС является комплексным, и множество факторов оказывают серьезное влияние на характеристики получаемого сплава.

Известно, что в процессе лазерной обработки материала по технологии СЛС происходит снижение содержания никеля в составе сплава за счет испарения ввиду разницы между температурами кипения никеля и титана: у никеля температура кипения составляет 2913 °С, в то время как у титана – 3287 °С [7–12]. Кроме того, у никеля более высокое парциальное давление, чем у титана, а следовательно, никель более летуч при повышенных температурах [7]. Установлено, что изменение содержания никеля в сплаве может приводить к изменению температур мартенситных превращений – основных показателей, характеризующих возможность проявления функциональных свойств сплава при определенных температурных условиях [13–15].

Регулирование данного влияния на результирующие характеристики сплава возможно за счет изменения параметров процесса СЛС – объемной плотности энергии (E) и определяющих ее факторов – скорости сканирования, дистанции между проходами лазера, мощности лазера и толщины слоя. Было выявлено, что при повышении величины E происходит рост испарения никеля в процессе СЛС [16–18]. При этом

в некоторых работах отмечается, что для получения плотных изделий из нитинола методом СЛС требуется объемная плотность энергии в среднем более 100 Дж/мм³ [3; 18–20]. В то же время в отдельных работах бездефектные образцы получали с меньшими значениями E [11; 21; 22]. Такой разброс значений объемной плотности энергии может говорить о влиянии качества исходного порошка (наличие в нем примесей или вторичных фаз) на характеристики получаемых изделий.

Исходя из вышесказанного цель работы заключалась в разработке технологических режимов изготовления образцов методом СЛС из двух коммерческих порошков сплава TiNi с повышенным содержанием кислорода и анализе факторов, влияющих на наличие дефектов в полученных образцах. При этом с целью снижения возможного испарения никеля в процессе печати использовались режимы с невысокими значениями объемной плотности энергии [17]. Исходные порошки были исследованы на предмет наличия примесей или иных факторов, влияющих на качество изготавливаемых образцов. Полученные результаты в перспективе позволят улучшить качество получаемых изделий и упростить подбор порошков сплава TiNi и разработку технологических режимов изготовления изделий из данных порошков.

Материалы и методы

В работе использовались два сферических порошка (соответственно 1 и 2) сплава TiNi коммерческих производителей сходного химического состава Ti₄₉Ni₅₁ (ат. %). Химический состав этих порошков представлен в табл. 1.

Для исследования изготавливались цилиндрические образцы диаметром 10 мм и высотой 60 мм. В табл. 2 представлены 4 режима их получения методом СЛС. С целью минимизации испарения никеля в процессе СЛС были выбраны режимы

Таблица 1. Химический состав (ат. %) исследуемых порошков

Table 1. Chemical composition (at. %) of the powders under study

Порошок	Ti	Ni	O	N	C
1	48,63	51,03	0,14	0,01	0,19
2	48,56	50,96	0,29	0,01	0,18

с низкими значениями объемной плотности энергии – $E < 100$ Дж/мм³. Изменение значений E реализовано путем варьирования скорости сканирования от большей величины к меньшей с шагом 175 мм/с. Мощность лазера, дистанция между проходами и толщина слоя были одинаковы для всех режимов. Для удобства при дальнейшем обсуждении результатов образцы, изготавливаемые по определенному режиму из порошка 1, будут маркироваться как А1/1, А2/1, А3/1, А4/1, а образцы из порошка 2 – А1/2, А2/2, А3/2, А4/2.

Процесс СЛС осуществлялся с помощью установки SLM280HL (SLM Solutions GmbH, Германия), оснащенной иттербиевым волоконным лазером с максимальной мощностью 400 Вт, длиной волны 1070 нм, минимальным диаметром лазерного луча 80 мкм и максимальной скоростью сканирования 15 м/с, и был реализован в инертной газовой атмосфере (аргон). Визуальный анализ и определение химического состава исходных порошков и полученных образцов выполнены с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) «Tescan Mira 3 LMU» (Tescan, Брно, Чехия) с модулем энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии «EDX X-max 80» (Oxford Instruments, Abingdon, Великобритания). Микроструктуру полученных образцов анализировали с помощью светового оптического микроскопа «Leica DMI 5000» (Leica Microsystems, Германия). Гранулометрический состав порошков оценивали с применением анализатора размеров частиц «Analysette 22 NanoТес» (Fritsch, Германия). Фазовый состав исходного порошка и полученных образцов определяли с помощью рентгеновского дифрактометра «Bruker D8 Advance» (Bruker, Бремен, Германия).

Таблица 2. Технологические режимы изготовления образцов

Table 2. Processing methods for manufacturing samples

Режим	Мощность, Вт	Скорость сканирования, мм/с	Дистанция между проходами лазера, мм	Толщина слоя, мм	Объемная плотность энергии, Дж/мм ³
A1	200	1450	0,08	0,03	57
A2	200	1275	0,08	0,03	65
A3	200	1100	0,08	0,03	75
A4	200	925	0,08	0,03	90

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлен гранулометрический состав исследуемых порошков. Объемные доли распределения для порошка 1 – $d_{10} = 28,7$ мкм, $d_{50} = 48,1$ мкм, $d_{90} = 76,5$ мкм, для порошка 2 – $d_{10} = 15,1$ мкм, $d_{50} = 29$ мкм, $d_{90} = 52,6$ мкм.

На рис. 2 приведены СЭМ-изображения изучаемых порошков.

На рис. 3 показаны образцы, изготовленные из порошка 1 по различным технологическим режимам, на рис. 4 – образцы из порошка 2. Из рис. 3 видно, что образцы, изготовленные при меньшей объемной плотности энергии (А1/1, А2/1), обладают множественными дефектами – трещинами. Увеличение E за счет снижения скорости сканирования привело сначала к уменьшению количества визуально определяемых трещин (образец А3/1), а при достижении $E = 90$ Дж/мм³ (образец А4/1) трещин визуальным осмотром не обнаружено. Плотность полученного образца А4/1 составила 6,45 г/см³. Содержание никеля в бездефектном образце А4/1 (50,85 ат. %) снизилось на 0,18 ат. % по сравнению с исходным порошком 1. Данные результаты в целом согласуются с ранее полученными в работе [17].

Образцы из порошка 2, которые были изготовлены на режимах с низкой объемной плотностью

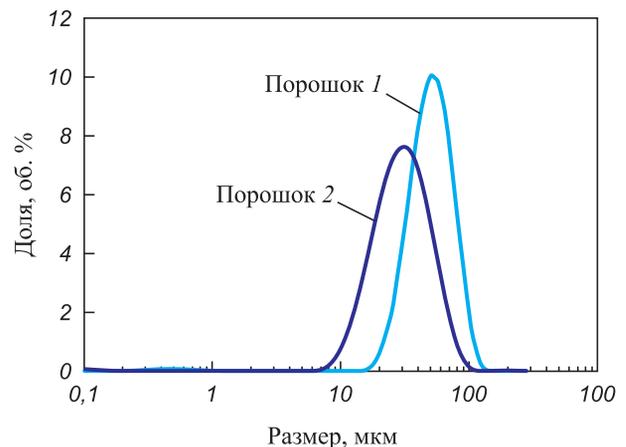


Рис. 1. Гранулометрический состав исследуемых порошков

Fig. 1. Granulometric composition of the powders under study

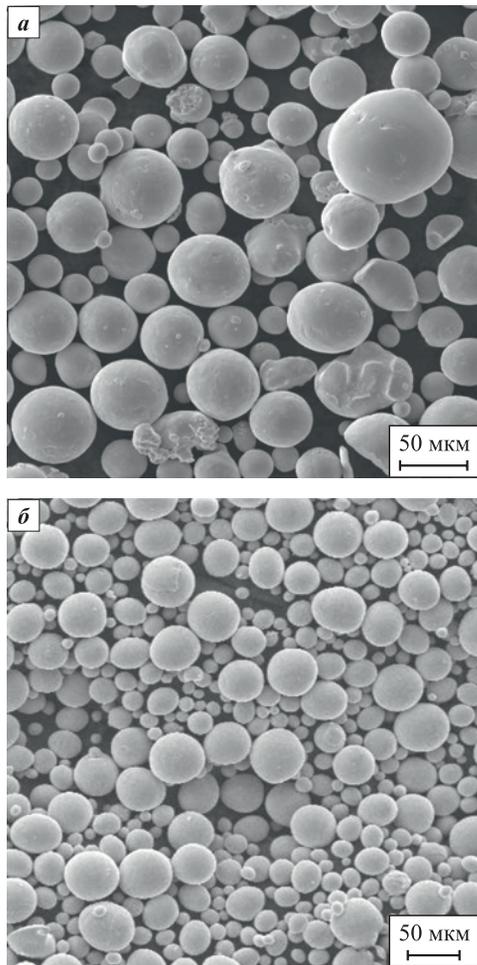


Рис. 2. СЭМ-изображения используемых порошков
a – порошок 1, *б* – порошок 2

Fig. 2. SEM images of the powders used
a – powder 1, *б* – powder 2

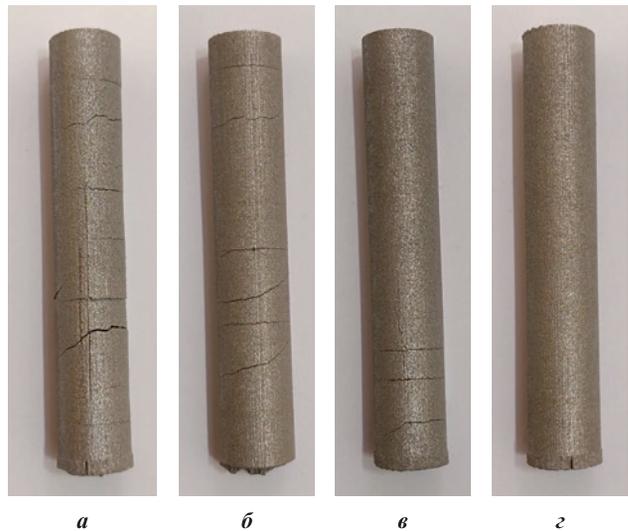


Рис. 3. Образцы, изготовленные из порошка 1
a – A1/1, *б* – A2/1, *в* – A3/1, *г* – A4/1

Fig. 3. Samples made from powder 1
a – A1/1, *б* – A2/1, *в* – A3/1, *г* – A4/1

энергии, сильно деформированы и частично разрушены (см. рис. 4). Увеличение E привело к снижению уровня деформации, однако даже при $E = 90$ Дж/мм³ (образец A4/2) наблюдаются множественные трещины по всей длине образца.

Наличие большого количества трещин в образцах связано, в первую очередь, с особенностями процесса СЛС, а именно с остаточными напряжениями, вызываемыми высоким температурным градиентом в процессе изготовления образцов из-за быстрого нагрева, плавления и, далее, быстрого охлаждения и затвердевания материала, а также с возможным наличием

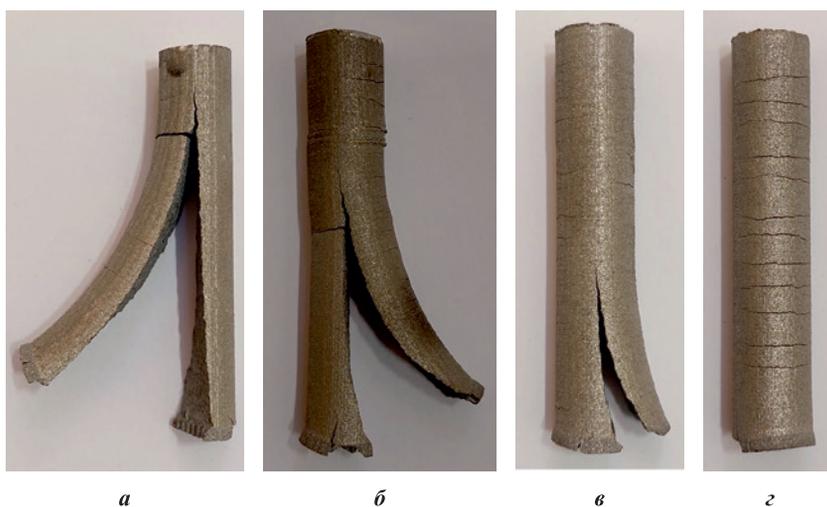


Рис. 4. Образцы, изготовленные из порошка 2
a – A1/2, *б* – A2/2, *в* – A3/2, *г* – A4/2

Fig. 4. Samples made from powder 2
a – A1/2, *б* – A2/2, *в* – A3/2, *г* – A4/2

дефектов – микропор [23–25]. Увеличение скорости сканирования в процессе изготовления образцов обуславливает ожидаемое снижение объемной плотности энергии. Недостаточная плотность энергии ведет к появлению микропор и несплошностей в структуре образца из-за недостаточного размера расплавленной ванны и наличия нерасплавленных частиц порошка [3]. Указанные дефекты являются концентраторами напряжений и способствуют активному развитию трещин в образцах. Подобное явление отмечается для образцов, изготовленных из порошка 1. При использовании режима А1 со скоростью сканирования 1450 мм/с наблюдается большое количество трещин на всей площади образца, а при снижении скорости сканирования до 925 мм/с трещины визуально не обнаруживаются.

На рис. 5 представлена микроструктура образцов, изготовленных из порошка 2, с различными дефектами. Видны множественные трещины как по краям образца (рис. 5, а и б), так и проходящие насквозь через весь образец (рис. 5, в), толщиной до 200 мкм. Кроме того, наблюдаются сферические и несферические поры различного размера (иногда более 100 мкм). Некоторые трещины проходят и распространяются через поры (рис. 5, а и б).

Образцы, изготовленные из порошка 2, претерпели крайне сильные деформации, что говорит о существовании дополнительных факторов влияния на трещинообразование, помимо скорости сканирования. Одной из предполагаемых причин может являться наличие большого количества кислорода в исходном порошке 2 (больше, чем в порошке 1), который может присутствовать в том числе в формате вторичной фазы $Ti_4Ni_2O_x$. В исследуемом порошке 2 содержание кислорода изначально было в 2 раза больше, чем в порошке 1. Вторичная фаза $Ti_4Ni_2O_x$ представляет собой фазу Ti_2Ni с кислородом в твердом растворе. Наличие данной фазы отрицательно сказывается на сплаве и может приводить к охрупчиванию и разрушению образцов [26; 27]. Отмечалось [28], что первоначальное появление трещин происходит именно во вторичной фазе $Ti_4Ni_2O_x$. Соответственно, содержание большого количества данной фазы в составе исходного порошка может приводить к усилению растрескивания при создании образцов. Возможен и другой вариант, когда наличие большого количества кислорода способствует формированию данных вторичных фаз уже в процессе изготовления образцов.

Для более четкого определения причин был подготовлен шлиф порошка 2. На рис. 6 представлены

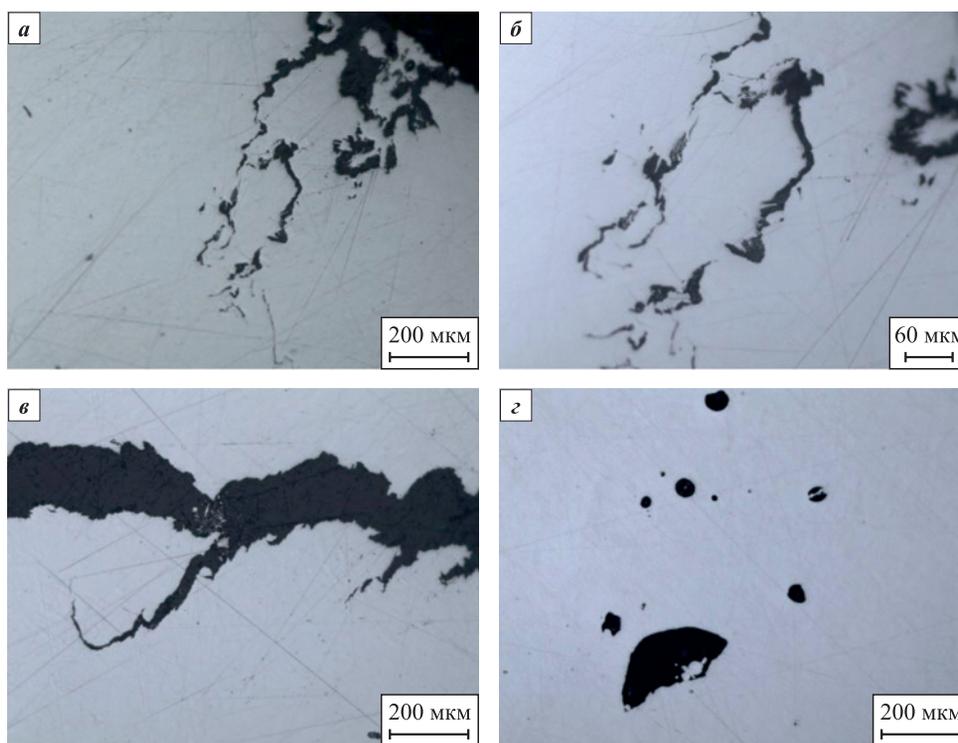


Рис. 5. Дефекты в образцах, изготовленных из порошка 2 методом СЛС

а – трещины и поры с краю образца; б – трещины, проходящие через поры;
в – трещина, пересекающая всю толщину образца, г – сферические поры

Fig. 5. Defects in the samples made from powder 2 using the SLM technique

а – cracks and pores at the edge of the sample; б – cracks penetrating through pores;
в – crack running through the entire thickness of the sample, г – spherical pores

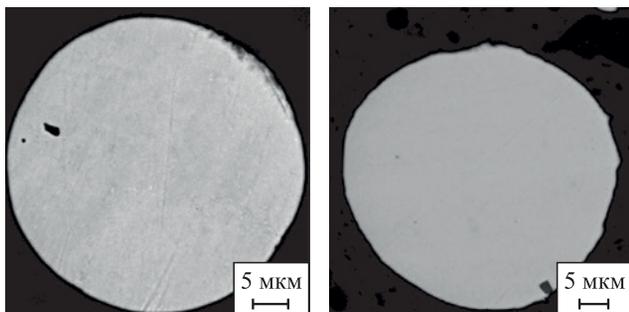


Рис. 6. СЭМ-изображения с большим увеличением в режиме BSE частиц порошка 2 с наличием включений – вторичных фаз

Fig. 6. SEM image at high magnification of powder particles 2 in the BSE mode with inclusions – secondary phases

СЭМ-изображения частиц порошка 2 с большим увеличением. Хорошо видно, что в частицах имеются темные вкрапления, которые могут быть вторичными фазами $Ti_4Ni_2O_x$.

На рис. 7 приведены результаты рентгенофазового анализа порошка 2 и изготовленного из него образца.

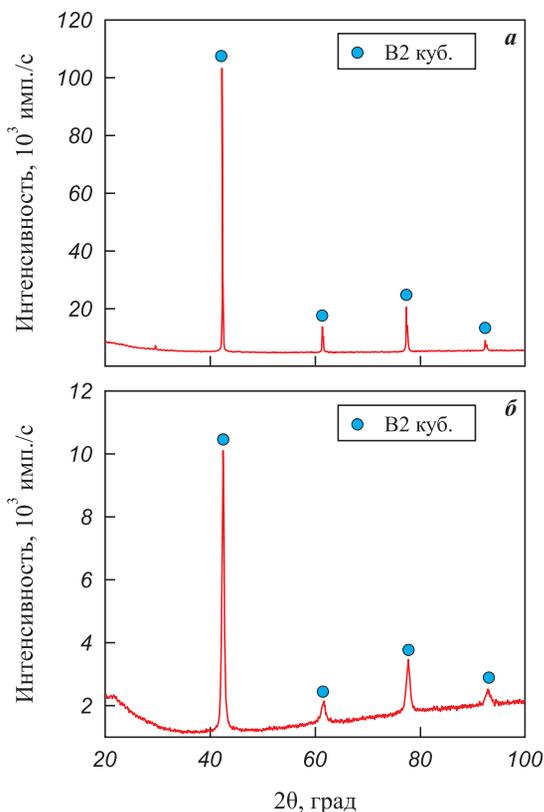


Рис. 7. Рентгеновские дифрактограммы
 а – порошок 2

б – образец, изготовленный из порошка 2 методом СЛС

Fig. 7. X-ray diffraction patterns

а – powder 2

б – sample made from powder 2 using the SLM technique

Таблица 3. Содержание кислорода в образцах

Table 3. Oxygen content in the samples

Образец	Содержание кислорода, ат. %
A4/1	0,26
A4/2	0,40

На рентгенограмме образца (рис. 7, б) наблюдается уширение линий В2-фазы в несколько раз, в сравнении с исходным порошком. Причина данного уширения заключается в увеличении плотности дислокаций и микронапряжений. Вторичные фазы в составе как порошка, так и образца не были обнаружены. Это может свидетельствовать о крайне малом содержании указанных фаз $Ti_4Ni_2O_x$ в составе как порошка 2, так и образцов из него, – ниже предела чувствительности используемого метода исследований. При этом, из-за уширения линий В2-фазы, координаты всех искомым линий $Ti_4Ni_2O_x$ (39,0, 41,4 и 45,2) лежат на подложке пика (110) В2. Можно предположить, что в составе образца имеется указанная вторичная фаза $Ti_4Ni_2O_x$, но ее обнаружение затруднено.

В целом, исходя из полученных результатов, можно с уверенностью утверждать, что повышенное содержание кислорода в исходном порошке отрицательно сказывается на качестве получаемых образцов, в особенности при их изготовлении с низкими значениями объемной плотности энергии. Для подтверждения данного вывода было проведено исследование химического состава образцов А4/1 и А4/2 на предмет содержания кислорода. Результаты представлены в табл. 3. Установлено, что содержание кислорода в образце А4/2 составило 0,4 ат. %, что на 0,14 ат. % больше, чем в образце А4/1. Уровень кислорода в образцах выше, чем в порошке, что связано с захватом кислорода в процессе изготовления образцов методом СЛС. Можно отметить, что при использовании одного и того же режима А4 при условии большего содержания кислорода как в исходном порошке, так и в изготовленном образце, образец из порошка 1 был получен без дефектов, а из порошка 2 – с большим количеством трещин. Соответственно, подтверждается влияние содержания кислорода на наличие дефектов в образцах, изготавливаемых методом СЛС.

Выводы

1. По результатам отработки режимов можно отметить, что для используемого порошка 1 режимом, позволяющим получить бездефектный образец, является режим А4. Плотность полученного образца А4/1 составила 6,45 г/см³. Режимы с меньшей объемной плотностью энергии не позволяют получать бездефектные образцы из порошка 1.

2. Ни один из применяемых режимов не позволил получить бездефектный образец из порошка 2. Возможно, что для получения бездефектных образцов из данного порошка требуются режимы с большими значениями объемной плотности энергии.

3. Наличие большого количества примесей кислорода в порошке 2 является одним из факторов, не позволившим получить бездефектные образцы при использовании указанных режимов изготовления. Это связано с присутствием в составе порошка вторичной фазы $Ti_4Ni_2O_x$, приводящей к охрупчиванию и разрушению образцов. То есть повышенное содержание кислорода в исходных порошках отрицательно влияет на качество образцов, изготавливаемых методом СЛС.

4. Исследование микроструктуры образцов, полученных из порошка 2, показало наличие сферических и несферических пор и трещин различных размеров. Установлено, что трещины распространяются непосредственно через обнаруженные поры.

Список литературы / References

- Horvay K., Schade C. Development of nitinol alloys for additive manufacturing. In: *Contributed papers from materials science and technology*. USA, Ohio, Columbus: Greater Columbus Convention Center, 2018. P. 63–70. https://doi.org/10.7449/2018mst/2018/mst_2018_63_70
- Borisov E., Starikov K., Popovich A., Tihonovskaya T. Investigation of the possibility of tailoring the chemical composition of the NiTi alloy by selective laser melting. *Metals (Basel)*. 2021;11(9):1–11. <https://doi.org/10.3390/met11091470>
- Chernyshikhin S.V., Pelevin I.A., Karimi F., Shishkovsky I.V. The study on resolution factors of LPBF technology for manufacturing superelastic NiTi endodontic files. *Materials (Basel)*. 2022;15(19):6556. <https://doi.org/10.3390/ma15196556>
- Chernyshikhin S.V., Panov D.V., Van Tuan T., Ozherelkov D.Y., Sheremetyev V.A., Shishkovsky I.V. Laser polishing of nickel-titanium shape memory alloy produced via laser powder bed fusion. *Metals and Materials International*. 2023;29(10):3024–3038. <https://doi.org/10.1007/s12540-023-01432-8>
- Dadbakhsh S., Speirs M., Kruth J.P., Van Humbeeck J. Influence of SLM on shape memory and compression behaviour of NiTi scaffolds. *CIRP Annals*. 2015;64(1):209–212. <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2015.04.039>
- Ehsan Saghaian S., Nematollahi M., Toker G., Hinojos A. Effect of hatch spacing and laser power on microstructure, texture, and thermomechanical properties of laser powder bed fusion (L-PBF) additively manufactured NiTi. *Optics & Laser Technology*. 2022;149:107680. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2021.107680>
- Elahinia M., Moghaddam N.S., Andani M.T., Amerinatanzi A., Bimber B.A., Hamilton R.F. Fabrication of NiTi through additive manufacturing: A review. *Progress in Materials Science*. 2016;83(12):630–663. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.08.001>
- Farber E., Zhu J.-N., Popovich V.A. A review of NiTi shape memory alloy as a smart material produced by additive manufacturing. *Materials Today: Proceedings*. 2020;30:761–767. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.563>
- Jalali M., Mohammadi K., Movahhedy M.R., Karimi F., Sadrnezhaad S.K., Chernyshikhin S.V., Shishkovsky I.V. SLM additive manufacturing of NiTi porous implants: A review of constitutive models, finite element simulations, manufacturing, heat treatment, mechanical, and biomedical studies. *Metals and Materials International*. 2023;29(9):2458–2491. <https://doi.org/10.1007/s12540-023-01401-1>
- Kai W.Y., Chang K.C., Wu H.F., Chen S.W., Yeh A.C. Formation mechanism of Ni2Ti4O in NiTi shape memory alloy. *Materialia*. 2019;5:100194. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2018.100194>
- Kang G., Song D. Review on structural fatigue of NiTi shape memory alloys: Pure mechanical and thermo-mechanical ones. *Theoretical and Applied Mechanics Letters*. 2015;5(6):245–254. <https://doi.org/10.1016/j.taml.2015.11.004>
- Ma J., Franco B., Tapia G., Karayagiz K., Johnson L., Liu J., Arroyave R., Karaman I., Elwany A. Spatial control of functional response in 4D-printed active metallic structures. *Scientific Reports*. 2017;7(1):46707. <https://doi.org/10.1038/srep46707>
- Mahmoudi M., Tapia G., Franco B., Ma J., Arroyave R., Karaman I., Elwany A. On the printability and transformation behavior of nickel-titanium shape memory alloys fabricated using laser powder-bed fusion additive manufacturing. *Journal of Manufacturing Processes*. 2018;35:672–680. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2018.08.037>
- Meier H., Haberland C., Frenzel J. Structural and functional properties of NiTi shape memory alloys produced by Selective Laser Melting. In: *Innovative developments in virtual and physical prototyping: Proc. of the 5th Inter. Conf. on advanced research in virtual and rapid prototyping* (Leiria, Portugal, 28 Sept.–1 Oct. 2011). London: CRC Press, 2011. P. 291–296. <https://doi.org/10.1201/b11341-47>
- Мельникова М.А., Колчанов Д.С., Мельников Д.М. Селективное лазерное плавление: применение и особенности формирования трехмерных конструктивных технологических элементов. *Фотоника*. 2017;(2):42–49. <https://doi.org/10.22184/1993-7296.2017.62.2.42.49>
- Melnikova M.A., Melnikov D.M., Kolchanov D.S. Selective laser melting: Application and formation features of three-dimensional structural engineering elements. *Photonics Russia*. 2017;(2):42–49. <https://doi.org/10.22184/1993-7296.2017.62.2.42.49>
- Mentz J., Bram M., Buchkremer H.P., Stöver D. Improvement of mechanical properties of powder metallurgical NiTi shape memory alloys. *Advanced Engineering Materials*. 2006;8(4):247–252. <https://doi.org/10.1002/adem.200500258>

17. Mentz J., Frenzel J., Wagner M.F.X., Neuking K., Egge-ler G., Buchkremer H.P., Stöver D. Powder metallurgical processing of NiTi shape memory alloys with elevated transformation temperatures. *Materials Science and Engineering: A*. 2008;491(1–2):270–278.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.01.084>
18. Mohd Jani J., Leary M., Subic A., Gibson M.A. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. *Materials & Design*. 2014;56:1078–1113.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.11.084>
19. Parvizi S., Hashemi S.M., Asgarinia F., Nematollahi M., Elahinia M. Effective parameters on the final properties of NiTi-based alloys manufactured by powder metal-urgy methods: A review. *Progress in Materials Science*. 2021;117:100739.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100739>
20. Saedi S., Moghaddam N.S., Amerinatanzi A., Elahinia M., Karaca H.E. On the effects of selective laser melting process parameters on microstructure and ther-momechanical response of Ni-rich NiTi. *Acta Materialia*. 2018;144:552–560.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.10.072>
21. Saedi S., Saghaian S.E., Jahadakar A., Moghaddam N.S., Taheri Andani M., Saghaian S.M., Lu Y.C., Elahinia M., Karaca H.E. Shape memory response of porous NiTi shape memory alloys fabricated by selective laser melt-ing. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2018;29(4):1–12.
<https://doi.org/10.1007/s10856-018-6044-6>
22. Safaei K., Abedi H., Nematollahi M., Kordizadeh F., Dab-baghi H., Bayati P., Javanbakht R., Jahadakar A., Elahinia M., Poorganji B. Additive manufacturing of NiTi shape memory alloy for biomedical applications: Review of the LPBF process ecosystem. *JOM: The Journal of the Min-erals, Metals & Materials*. 2021;73(12):3771–3786.
<https://doi.org/10.1007/s11837-021-04937-y>
23. Song B., Zhao X., Li S., Han C., Wei Q., Wen S., Liu J., Shi Y. Differences in microstructure and properties be-tween selective laser melting and traditional manufactur-ing for fabrication of metal parts: A review. *Frontiers of Mechanical Engineering*. 2015;10(2):111–125.
<https://doi.org/10.1007/s11465-015-0341-2>
24. Wang X., Kustov S., Humbeeck J. Van. A short review on the microstructure, transformation behavior and functional properties of NiTi shape memory alloys fabricated by se-lective laser melting. *Materials (Basel)*. 2018;11(9):1683.
<https://doi.org/10.3390/ma11091683>
25. Zhang C., Ozcan H., Xue L., Atli K.C., Arróyave R., Kara-man I., Elwany A. On the effect of scan strategies on the transformation behavior and mechanical properties of ad-ditively manufactured NiTi shape memory alloys. *Journal of Manufacturing Processes*. 2022;84:260–271.
<https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2022.09.051>
26. Zhang Y., Attarilar S., Wang L., Lu W., Yang J., Fu Y. A review on design and mechanical properties of additively manufactured NiTi implants for orthopedic applications. *International Journal of Bioprinting*. 2021;7(2):1–28.
<https://doi.org/10.18063/ijb.v7i2.340>
27. Логачева А.И., Сентюринна Ж.А., Логачев И.А. Адди-тивные технологии производства ответственных из-делий из металлов и сплавов (обзор). *Перспективные материалы*. 2015;5:5–15.
Logacheva A.I., Sentyurina Zh.A., Logachev I.A. Addi-tive manufacturing technology responsible products from metals and alloys (review). *Perspektivnye Materialy*. 2015;5:5–15. (In Russ.).
28. Штин В.И., Новиков В.А., Чойнзонов Е.Л., Мар-ченко Е.С., Стахеева М.Н., Кучерова Т.Я., Мень-шиков К.Ю., Черемисина О.В., Грибова О.В. Эн-допротезирование стенок орбиты имплантатами из никелида титана в онкологической практике: ас-пекты течения репаративных процессов и возмож-ность управления последними. *Вопросы онкологии*. 2023;69(2):259–267.
<https://doi.org/10.37469/0507-3758-2023-69-2-259-267>
Shtin V.I., Novikov V.A., Choynzonov E.L., Marchen-ko E.S., Stakheyeva M.N., Kucherova T.Ya., Menshi-kov K.Yu., Cheremisina O.V., Gribova O.V. Orbital wall reconstruction with titanium nickelide implants in can-cer patients: characteristics of reparative processes and the potential for their management *Voprosy Onkologii*. 2023;69(2):259–267. (In Russ.).
<https://doi.org/10.37469/0507-3758-2023-69-2-259-267>

Сведения об авторах



Information about the Authors

Эдуард Михайлович Фарбер – инженер лаборатории «Синтез новых материалов и конструкций» Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого (СПбПУ)

 **ORCID:** 0009-0007-8830-9887

 **E-mail:** d.farber2010@yandex.ru

Евгений Владиславович Борисов – к.т.н., вед. науч. сотрудник лаборатории «Синтез новых материалов и конструкций» СПбПУ

 **ORCID:** 0000-0003-2464-6706

 **E-mail:** evgenii.borisov@icloud.com

Анатолий Анатольевич Попович – д.т.н., профессор, директор Института машиностроения, материалов и транспорта СПбПУ

 **ORCID:** 0000-0002-5974-6654

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

Eduard M. Farber – Engineer of the Laboratory “Synthesis of new materials and structures”, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University (SPbPU)

 **ORCID:** 0009-0007-8830-9887

 **E-mail:** d.farber2010@yandex.ru

Evgenii V. Borisov – Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher of the Laboratory “Synthesis of new materials and structures”, SPbPU

 **ORCID:** 0000-0003-2464-6706

 **E-mail:** evgenii.borisov@icloud.com

Anatoly A. Popovich – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Director of the Institute of Machinery, Materials and Transport, SPbPU

 **ORCID:** 0000-0002-5974-6654

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

Вклад авторов



Contribution of the Authors

Э. М. Фарбер – проведение экспериментов, обработка полученных результатов, написание текста статьи, участие в обсуждении результатов.

Е. В. Борисов – планирование экспериментов, изготовление образцов, участие в обсуждении результатов.

А. А. Попович – концептуализация идеи, определение цели работы и ее задач, участие в обсуждении результатов.

E. M. Farber – performing experiments, processing the obtained results, article writing, participating in the discussion of the results.

E. V. Borisov – planning the experiments, fabricating samples, participating in the discussion of the results.

A. A. Popovich – conceptualizing the idea, determining the purpose and objectives of the work, participating in the discussion of the results.

Статья поступила 26.06.2023 г.

Доработана 19.01.2024 г.

Принята к публикации 23.01.2024 г.

Received 26.06.2023

Revised 19.01.2024

Accepted 23.01.2024



УДК 66.046.44

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-3-71-84>

Научная статья

Research article



Исследование влияния технологических параметров на свойства образцов из SiC, получаемых методом селективного лазерного спекания. Часть 1

Б. Б. Бубненко¹, А. С. Жармухамбетов¹, И. А. Иванов¹, А. В. Юдин¹,
А. Е. Такташов¹, А. М. Старков², И. С. Шарапов², Е. М. Алексеева²

¹ АО «НПО «Центральный научно-исследовательский институт
технологии машиностроения (ЦНИИТМАШ)»

Россия, 115088, г. Москва, Шарикоподшипниковская, 4

² АО «НИИ НПО «ЛУЧ»

Россия, 142103, Московская обл., г. Подольск, Железнодорожная, 24

✉ bogis13@yandex.ru

Аннотация. Проведены эксперименты по селективному лазерному спеканию (СЛС) высокотемпературного керамического материала – порошка карбида кремния марки F320 – на СЛС-установке «Melt-Master3D-160», оснащенной волоконным иттербиевым лазером с пиковой мощностью 200 Вт. Изучены механизм спекания и влияние технологических параметров на микроструктуру, фазовый состав и плотность получаемых объемных кубических образцов. Исследованы технологические свойства исходного порошка с определением морфологии, гранулометрического состава, насыпной плотности и текучести. Морфология порошка представлена, в основном, игловидными частицами с соотношением сторон 1:5. Гранулометрическим анализом установлено среднее значение размера частиц 48 мкм. Насыпная плотность измерена на уровне $1,11 \pm 0,01$ г/см³, что составляет ~36,6 % от значения теоретической плотности. Среднее время истечения порошка из воронки Холла составило $21,0 \pm 0,1$ с при 2–3 ударах по воронке в процессе измерения при остановке течения порошка. Экспериментальные кубические образцы 10×10 мм изготавливались по 75 технологическим режимам. Спекание частиц порошка карбида кремния происходит за счет теплового воздействия лазерного излучения и выделения на поверхности частиц порошка микрочастиц SiC с преобладанием в составе кремния со средним размером <1 мкм при дальнейшем взаимном скреплении соседних частиц порошка в области спекания. По данным рентгенофазового анализа, в результате лазерного излучения получаемые объемные образцы содержат следующие фазы: SiC (6H), Si, C. Выявлено, что шаг сканирования, превышающий реальный диаметр пятна (диаметр пятна + зона термического влияния), составляющий 60–70 мкм, вызывает образование неспекенных областей между треками спекания. Ключевыми параметрами, влияющими на показатель плотности получаемых образцов, являются высота слоя, плотность энергии и шаг сканирования. Наилучший показатель плотности для полученных образцов – 86,7 % относительно абсолютной плотности вещества 3,21 г/см³. Последующие исследования будут связаны с разработкой технологии постобработки получаемых пористых образцов-заготовок с целью получения плотности, близкой к 100 %.

Ключевые слова: селективное лазерное спекание, карбид кремния, высокотемпературная керамика, технологические свойства порошка, плотность энергии лазера, пористая керамика

Для цитирования: Бубненко Б.Б., Жармухамбетов А.С., Иванов И.А., Юдин А.В., Такташов А.Е., Старков А.М., Шарапов И.С., Алексеева Е.М. Исследование влияния технологических параметров на свойства образцов из SiC, получаемых методом селективного лазерного спекания. Часть 1. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2024;18(3):71–84. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-3-71-84>

Investigation of influence of technological parameters on the properties of SiC samples fabricated by selective laser sintering. Part 1

B. B. Bubnenkov¹ , A. S. Zharmukhambetov¹, I. A. Ivanov¹, A. V. Yudin¹,
A. E. Taktashov¹, A. M. Starkov², I. S. Sharapov², E. M. Alekseeva²

¹ Joint Stock Company “Scientific and Production Association “Central Research Institute of Mechanical Engineering Technology (CRIMET)”

4 Sharikopodshipnikovskaya Str., Moscow 115088, Russia

² Joint Stock Company “Scientific Research Institute (SRI) Scientific and Production Association “LUCH”

24 Zheleznodorozhnaya Str., Podolsk, Moscow Region 142103, Russia

 bogis13@yandex.ru

Abstract. The paper describes experiments on selective laser sintering (SLS) of a high-temperature ceramic material – silicon carbide powder F320 – using the MeltMaster3D-160 SLS unit equipped with a fiber ytterbium laser with a peak power of 200 W. We investigated the sintering mechanism and the impact of technological parameters on the microstructure, phase composition, and density of the resulting 3D cubic samples. The technological properties of the initial powder were also investigated, including morphology, granulometric composition, bulk density, and flow rate. The powder morphology mainly consists of acicular particles with an aspect ratio of 1:5. Granulometric analysis revealed an average particle size of 48 μm . Measurements indicated that the bulk density reached $1.11 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$, approximately 36.6 % of the theoretical density value. The average time of powder outflow from the Hall funnel was $21.0 \pm 0.1 \text{ s}$, with 2–3 hits on the funnel during the measurement process. Experimental cubic samples of $10 \times 10 \text{ mm}$ were manufactured using 75 technological modes. Silicon carbide powder particles sinter due to the thermal effect of laser radiation and the release of SiC microparticles on the surface of the powder particles, with silicon (average size less than 1 μm) prevailing in the composition, followed by mutual bonding of neighboring powder particles in the sintering region. X-ray phase analysis demonstrated that due to the laser radiation, the resulting 3D samples contain the following phases: SiC (6H), Si, and C. It was revealed that a scanning step larger than the actual spot diameter (spot diameter + thermal influence zone), 60–70 μm in size, causes the formation of unsintered areas between sintering tracks. The key parameters affecting the density index of the obtained samples are layer height, energy density, and scanning step. The best density index for the obtained samples is 86.7 % relative to the absolute density of the material (3.21 g/cm^3). Further research will be devoted to the development of techniques for post-processing the resulting porous samples-blanks to obtain a density close to 100 %.

Keywords: selective laser sintering, silicon carbide, high-temperature ceramics, technological properties of powder, laser energy density, porous ceramics

For citation: Bubnenkov B.B., Zharmukhambetov A.S., Ivanov I.A., Yudin A.V., Taktashov A.E., Starkov A.M., Sharapov I.S., Alekseeva E.M. Investigation of influence of technological parameters on the properties of SiC samples fabricated by selective laser sintering. Part 1. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(3):71–84.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-3-71-84>

Введение

Карбидокремниевые материалы применяются в различных отраслях промышленности, в том числе для изделий ответственного назначения. Это обусловлено их высокой прочностью на сжатие, размерной стабильностью, износостойкостью, жаропрочностью, теплопроводностью, термостойкостью, химической стойкостью, стойкостью к радиации. Перечисленный комплекс свойств обуславливает их использование в качестве материала сопел газотурбинных двигателей, подшипников, рабочих узлов химических насосов, форсунок, горелок, режущего инструмента, трубопроводов, теплообменников, нагревателей, других ответственных применений.

Температурный диапазон эксплуатации чистого карбида кремния находится в пределах до

$t = 1400 \div 1500 \text{ }^\circ\text{C}$ в воздушной среде, а с нанесенными высокотемпературными покрытиями существенно расширяется вплоть до $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ и выше (в зависимости от типа покрытия, агрессивности окислительной среды и времени эксплуатации) [1]. Более технологичные композиционные карбидокремниевые материалы, например RS–SiC, могут эксплуатироваться на воздухе до температуры $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ [2].

Основную массу изделий из карбида кремния получают: простым спеканием; активационным спеканием при $t \approx 1600 \div 1800 \text{ }^\circ\text{C}$ предварительно спрессованных из порошка заготовок со спекающими добавками (Al_2O_3 , Y_2O_3 , Si_3N_4 и др.); реакционным спеканием; горячим прессованием (ГП); горячим изостатическим прессованием (ГИП); искровым плазменным спеканием (ИПС) – одним из видов горячего прессования [3–5]. Применение ГП и его

разновидностей для формирования изделий также подразумевает использование порошка карбида кремния в сочетании со спекающими добавками для интенсификации процессов уплотнения [3; 4; 6]. Ключевой особенностью процесса являются высокая температура спекания $\sim 1700\div 2000$ °С и давление $\sim 50\div 70$ МПа [3–5], выдержка может достигать нескольких часов. Методы, в основе которых лежит ГП, обладают высокой производительностью, однако они ограничены получением изделий простых геометрических форм с предшествующей стадией изготовления индивидуальной пресс-формы под конкретную деталь.

Аддитивные технологии (АТ) обладают неоспоримыми конкурентными преимуществами перед традиционными технологиями, среди них – изготовление изделий со сложной геометрией (разветвленная топология), получение тонкостенных изделий и изделий с закрытыми полостями, что позволяет решать широкий комплекс новых конструкторских задач для модернизации энергетического комплекса, военной и космической отраслей. Среди видов АТ для изготовления керамических изделий выделяют прямые и непрямые методы.

Прямыми называют те методы, которые позволяют получать готовое изделие в один этап – производство на аддитивной установке с минимальной последующей механической обработкой либо вовсе без нее. Обычно задачей является получение полностью плотных изделий либо с плотностью не менее 98 %. Такой результат могут обеспечить: технология селективного лазерного спекания (СЛС) (или SLS – *selective laser sintering*) – выборочное послойное лазерное спекание керамического порошка; процесс микроСЛС, использующий в 2–3 раза меньший размер сканирующего пятна лазера, чем в традиционном СЛС [7]; СЛС смеси керамического порошка с более легкоплавким компонентом, например кремнием, который обеспечивает заполнение пор в процессе спекания каждого из слоев изделия [8]. Преимущество данного подхода состоит в значительном сокращении времени и ресурсов на производство путем сокращения технологических операций.

К непрямым методам относят те, которые используют одну или несколько операций постобработки заготовки изделия, получаемой аддитивным методом. Постобработка, как правило, включает 3 дополнительные стадии:

- 1) пропитка каким-либо реагентом;
- 2) пиролиз реагента с образованием дополнительного углеродного или карбидокремниевых каркасов;
- 3) силицирование с целью уплотнения и образования вторичного карбида кремния при взаимодействии расплавленного кремния со свободным углеродом, выделившимся из реагента [9].

Непрямыми методами являются: выборочное послойное СЛС смеси керамического и полимерного порошков с дальнейшими пиролизом и силицированием; СЛС смеси керамического порошка и компонентов, образующих основной компонент при постобработке [10], затем пропитка полимером для заполнения оставшихся пор, пиролиз и силицирование; световая стереолитография (*stereolithography* – SLA) – выборочное послойное отверждение смеси фотополимера и порошка основного материала при помощи источника света, затем пиролиз и силицирование [11–14]; выборочное послойное склеивание порошкового материала (*binder jetting* – BJ) – нанесение клея на порошковый слой, затем пиролиз и силицирование [15–18]; экструзия (*direct ink writing* – DIW) материала (керамическая паста = порошок + связующее) с помощью печатающей головки слой за слоем, затем пиролиз и силицирование [19–23].

Прямое и не прямое СЛС по сравнению с другими методами 3D-печати и применительно к производству керамических конструкционных материалов имеет ряд преимуществ:

– менее ресурсозатратная методика подготовки исходных материалов за счет использования порошков-компонентов композиции в чистом виде, которые могут быть дополнительно обработаны и смешаны по определенным режимам в определенных пропорциях для получения требуемых свойств конечного изделия;

– минимальный коэффициент усадки относительно САD-модели, что позволяет получать сложнопрофильные изделия с высокой точностью, в том числе тонкостенные;

– сниженное содержание свободного кремния в результате постобработки по технологии реакционного спекания, что способствует повышению прочности и размерной стабильности изделий;

– пониженное содержание полимерного связующего с высоким углеродным остатком (в случае его использования), что при последующей постобработке (пиролизе) дает меньшее количество напряжений по сечению заготовки в ходе разложения полимера, в отличие от BJ и SLA, где для эффективного скрепления частиц без высокой температуры требуется значительно большее количество связующего, что приводит к трудностям в изготовлении толстых по сечению и сложнопрофильных изделий и проблемам с подбором оптимального режима постобработки.

Преимущества СЛС значительно расширяют номенклатуру изделий, синтезируемых из жаростойких, жаропрочных, коррозионно-стойких и радиационно-стойких материалов на основе карбида кремния, в части увеличения сложности их геометрии и топологической оптимизации, а также позволяют существенно сократить объем механической обработки, что

критически важно для изделий с внутренней геометрией и полостями, где механическое воздействие затруднено или невозможно.

Предлагаемое целевое применение данной технологии – изготовление деталей и узлов оборудования атомной и тепловой энергетики, эксплуатирующихся в агрессивных средах при высоких температурах и давлении, например для перспективных реакторов с соевыми теплоносителями (ЖСР) и кислыми теплоносителями (в щелочных теплоносителях остаточный кремний будет переходить в силикаты и загрязнять его), а также других областей промышленности.

В данной работе был проведен ряд первичных экспериментов по получению образцов из SiC методом прямого СЛС, определена принципиальная возможность получения объемных образцов на установке отечественного производства «MeltMaster3D-160» (АО «НПО «ЦНИИТМАШ», г. Москва) из порошкового материала на основе карбида кремния производства АО «НИИ НПО «ЛУЧ» (г. Москва). Также исследовалось влияние технологических параметров установки на свойства получаемых образцов.

Был использован отечественный и зарубежный опыт по селективному лазерному спеканию керамических материалов, а также проведена корректировка режимов изготовления образцов с учетом особенностей применяемых материалов и установки. Конструкция установки была доработана в процессе разработки технологических режимов для материала на основе SiC.

Впервые получены объемные образцы из карбида кремния с использованием нетипичных для него режимов построения детали. На основе анализа полученных результатов даны рекомендации по доработке режимов изготовления с целью улучшения свойств получаемых образцов.

Материалы и методы проведения эксперимента

В качестве исходного материала для селективного лазерного спекания использовался порошок карбида кремния марки F320 по стандарту FEPA.

Текущность порошка определяли с помощью калиброванной воронки Холла (по ГОСТ 20899-98). Подготовленную порцию порошка высыпали в воронку с выходным отверстием 5 мм. В соответствии со стандартом были выполнены три измерения из трех навесок порошка по 50 г.

Насыпную плотность оценивали с использованием волюмометра Скотта. Согласно ГОСТ 19440-94, были проведены три измерения на трех порциях порошка из пробы объемом 100 см³.

Для определения среднего размера частиц, а также кривой их распределения применялся лазер-

ный анализатор гранулометрического состава «Analysette 22 MicroTec plus» (Fritsch GmbH, Германия) по ГОСТ Р 8.777-2011. Для измерений использовался блок диспергирования в жидкой среде, предназначенный для измерения твердых материалов и суспензий в жидкой, преимущественно водной среде. Производилось по 2–3 измерения гранулометрического состава исследуемых порошков, результатами являлись усредненные значения. Форма и размер частиц были оценены при помощи микроскопа «Neophot 21» (Carl Zeiss Jena, Германия) по ГОСТ 25849-83.

При входном контроле на этапе поставки и при повторном просеве оборотного порошка, для отделения целевой фракции, применялся анализатор ситовой АСВ-200 (НПК «Механобр-техника», г. Санкт-Петербург) с набором сит номиналом 100 и 56 мкм.

Перед проведением процесса СЛС влага удалялась из порошка путем его сушки в печи НК 7.7.7/3.5 (ЗАО «Накал – промышленные печи», г. Солнечногорск) при температуре 70–100 °С.

Рабочей установкой для СЛС служила российская установка «MeltMaster3D-160» (АО «НПО «ЦНИИТМАШ», г. Москва). Основные характеристики установки: тип лазера – волоконный; мощность лазера – от 5 до 200 Вт; диаметр пятна лазера – от 50 до 150 мкм; шаг сканирования – от 10 до 150 мкм; скорость сканирования – от 50 до 1500 мм/с; шаг позиционирования платформы построения – от 10 до 200 мкм; защитная атмосфера – азот/аргон/гелий; подогрев платформы – до 120 °С; рабочая область построения детали – 160×160×200 мм. В качестве рабочего газа использовался аргон чистоты 6.0 (99,9999 %).

Подготовка к СЛС. Порошок перед проведением селективного лазерного спекания образцов был просушен при температуре 100 °С.

Для подготовки и сопровождения процесса послойного прототипирования экспериментальных образцов с помощью установки «MeltMaster3D-160» применялся пакет специализированного программного обеспечения «3Ddigit» (АО «НПО «ЦНИИТМАШ», г. Москва), предназначенный для размещения 3D-модели относительно платформы построения, формирования поддерживающих структур, задания технологических параметров, нарезки 3D-модели на слои и генерации управляющего кода. Функциональность программного обеспечения отвечает за автоматизацию всех этапов послойного синтеза на основе исходной 3D-модели.

Аддитивное производство образцов методом СЛС включает следующие этапы:

- задание в ПО технологических параметров;
- проверка 3D-модели на целостность и коррекция ошибок;

- размещение 3D-модели относительно технологической платформы;
- формирование технологических поддержек для модели;
- нарезка 3D-модели на слои;
- генерация управляющего кода;
- процесс СЛС.

В процессе подготовки к печати рабочая камера заполнялась инертным газом – аргоном, что позволяет обрабатывать реактивные материалы. Надежная фильтрация и эффективная циркуляция, осуществляемая системой воздуходувок, обеспечивают высокую степень чистоты газа. Таким образом, процесс селективного лазерного спекания заготовок лабораторных образцов происходил в атмосфере аргона со стабильной остаточной концентрацией кислорода на уровне менее 700 ppm, во избежание образования SiO₂ при высокотемпературном воздействии лазерного излучения.

Процесс СЛС. На основании проведенного анализа отечественных и зарубежных литературных источников по СЛС керамических материалов был выбран начальный комплекс параметров для работы установки, который поэтапно менялся исходя из анализа микроструктуры и плотности получаемых образцов.

Экспериментальные кубические образцы 10×10 мм изготавливались по 75 технологическим режимам с целью исследования влияния параметров процесса СЛС на их плотность и микроструктуру. Изменялись такие параметры, как мощность лазера (P) в диапазоне от 30 до 190 Вт, скорость сканирования (V) – от 100 до 1000 мм/с, шаг сканирования (d) – расстояние между треками (штрихами) – в диапазоне от 20 до 150 мкм, толщина слоя (h) – от 20 до 60 мкм. Совокупность этих параметров непосредственно формирует плотность энергии (E) лазерного излучения:

$$E = \frac{P}{Vhd}.$$

Плотность изготовленных образцов измерялась на весах «Discovery DV215CD» (OHAUS Corporation, США) гидростатическим методом по ГОСТ 25281-82 «Металлургия порошковая. Метод определения плотности формовок». Сначала определялась масса образца на воздухе. Затем образец покрывался тонким защитным слоем вазелина с целью закупоривания поверхностных пор и во избежание образования приповерхностных пузырьков воздуха, и снова измерялась его масса на воздухе. Следующим шагом было взвешивание в дистиллированной воде при фиксированной температуре. По результатам измерений вычислялась плотность образцов с учетом плотности вазелина, воды и воздуха.

Микроструктурные исследования и ЭДС-анализ проводились при помощи растрового электронного микроскопа «Zeiss EVO 50 XVP» (Carl Zeiss AG, Германия) с приставкой для энергодисперсионного анализа с целью определения закономерностей спекания и влияния технологических режимов на микроструктуру получаемых образцов.

Рентгенофазовый анализ с целью определения конечного фазового состава образцов и для подтверждения влияния режимов изготовления на фазовый состав выполнялся на дифрактометре «D8 Discover» (Bruker Optic GmbH, Германия) при использовании CuK_α-излучения. Для идентификации фаз применялись программное обеспечение Bruker AXS DIFFRAC. EVA v. 4.1 и международная база данных ICDD PDF-2.

Результаты и их обсуждение

Анализ морфологии частиц порошка карбида кремния осуществлялся при использовании нескольких полей зрения (рис. 1).

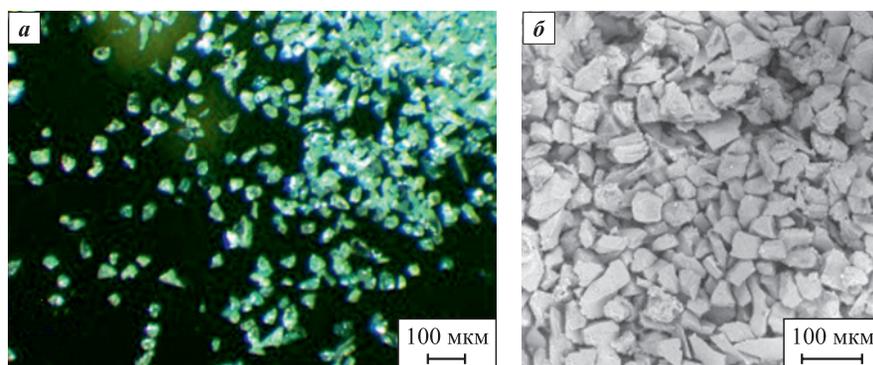


Рис. 1. Морфология порошка SiC-порошка F320

a – оптический микроскоп (×100); *б* – электронный микроскоп (×420)

Fig. 1. Morphology of SiC powder (F320)

a – optical microscope (×100); *б* – electron microscope (×420)

Частицы SiC при рассмотрении под световым микроскопом имеют вид прозрачных зеленых кристаллов без пор и включений (рис. 1, а). Большинство частиц являются несферическими с неравноосной и оскольчатой формой, также отмечаются игольчатые частицы с соотношением сторон до 1:5 (рис. 1, б). Наблюдаются также частицы, связанные в агломераты, с большим размером, чем основной объем частиц. Подобного рода морфология частиц не может обеспечивать хорошую текучесть и не способствует равномерному формированию слоя порошка. Также такая морфология будет оказывать влияние на характеристики плотности получаемых образцов.

Наличие агломератов и неравноосных частиц негативно влияет на спекаемость материала. Склонность к агломерации является естественным свойством порошковых частиц, и чем более неравноосную форму они имеют, тем выше склонность к агломерации. Крупные агломераты препятствуют процессу «залечивания» пор в процессе спекания, так как движущие силы – их направление и скорость – для частиц внутри агломерата и рядом с ним будут существенно отличаться. Это различие приводит к значительным внутренним напряжениям, появлению больших пор или даже к образованию микротрещин. Размерность таких дефектов и возникающая, соответственно, структурная неоднородность непосредственно определяют плотность, прочность и другие свойства материала.

По этой причине перед использованием порошка для процесса СЛС необходимо провести классификацию порошка, выделив целевую фракцию <60 мкм за счет отсеивания крупных агломератов частиц.

Исследование гранулометрического состава. Получена гистограмма распределения частиц порошка (табл. 1).

Из табл. 1 видно, что для исследуемого порошка карбида кремния марки F320 в состоянии поставки средний размер частиц составляет 48,2 мкм. После 25 серий производственных процессов происходит незначительное его увеличение (на 7,2 мкм) – 55,4 мкм.

Таблица 1. Гранулометрический состав порошка SiC марки F320 в исходном состоянии и после 25 циклов использования

Table 1. Granulometric composition of SiC powder F320 in the initial state and after 25 cycles of use

Порошок	D_{10} , мкм	D_{50} , мкм	D_{90} , мкм	D_{cp} , мкм
В состоянии поставки	15,2	38,5	95,9	48,2
В состоянии поставки после просева	15,7	40,6	93,6	48,7
После 25 серий печати	14,1	44,6	113,3	55,4

Фракционный состав имеет широкий диапазон 5–110 мкм по причине неравноосности частиц порошка, их оскольчатой и игольчатой формы. Такой разброс является нетипичным гранулометрическим распределением частиц для установок, работающих по технологии СЛС (20–63 мкм), что может способствовать образованию таких дефектов, как поры и пустоты, и неблагоприятно влиять на процесс изготовления образцов. Поэтому целевая фракция <60 мкм выделялась из общей массы порошка путем отсева. Ситовый анализ не позволяет удалить из отсева частицы игольчатой формы. В то же время для применения в аддитивных технологиях, включая СЛС, они должны быть отделены, а оставшиеся частицы – по возможности сфероидизированы.

Определение текучести. Среднее время истечения порошка из воронки Холла не удалось установить, поскольку течение порошка самопроизвольно прекращалось. Далее, согласно стандарту, производился однократный удар по воронке, однако через некоторое время истечение порошка останавливалось. Исходя из этого, согласно стандарту, порошок не обладает текучестью, соответствующей методу испытания, описанному в настоящем стандарте.

Определение насыпной плотности. Насыпную плотность порошков, не истекающих самопроизвольно из воронки с диаметром отверстия 5 мм, измеряют с помощью волюмометра по ГОСТ 19449-94.

Анализ насыпной плотности порошка карбида кремния F320 показал, что ее среднее значение равно $1,11 \pm 0,01$ г/см³ – это составляет ~36,6 % от значения теоретической плотности данного материала (причем виброуплотненная плотность – 45 %). Данное значение насыпной плотности можно объяснить тем, что в порошке имеется значительное количество игольчатых частиц с большим отношением сторон и оскольчатых частиц: первые способствуют образованию «мостов», под которыми образуются пустоты, а вторые – дополнительно препятствуют свободной насыпке при укладке слоя и распределению порошка из-за своей шероховатости.

Совокупность характеристик и свойств использованного в статье порошка представлена ниже:

Средний размер частиц, мкм $48 \pm 0,5$
Текучесть, с Отсутствует¹
Насыпная плотность, г/см³ $1,11 \pm 0,01$

¹ Среднее время истечения порошка из воронки Холла составило $21,0 \pm 0,1$ с при 2–3 ударах по ней в процессе измерения при остановке течения порошка. Однако удары по воронке недопустимы по ГОСТ, по этой причине принято считать, что исследованный порошок не течет.

Микроструктурные исследования. Определение размера области воздействия пятна лазера и эффективного шага сканирования.

В результате микроструктурных исследований (рис. 2) выявлено, что шаг сканирования размером больше, чем реальный диаметр пятна (диаметр пятна + зона термического влияния), который составляет 60 – 70 мкм (рис. 3), вызывает образование неспеченных областей между треками. Ширина этих

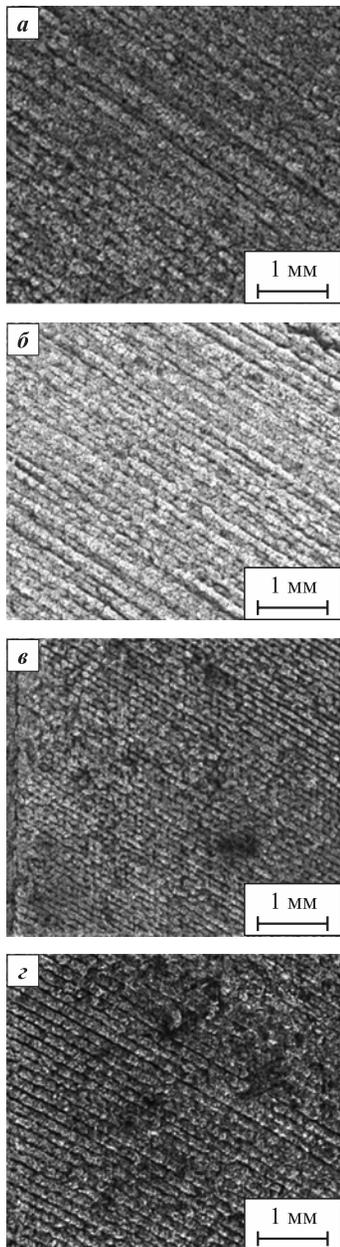


Рис. 2. Влияние шага сканирования (d) на спексаемость порошка SiC марки F320 при постоянной скорости сканирования
 d , мкм: а – 75; б – 100; в – 125; г – 150

Fig. 2. Impact of the scanning step (d) on the sintering of SiC powder (F320) at a constant speed
 d , μm : а – 75; б – 100; в – 125; г – 150

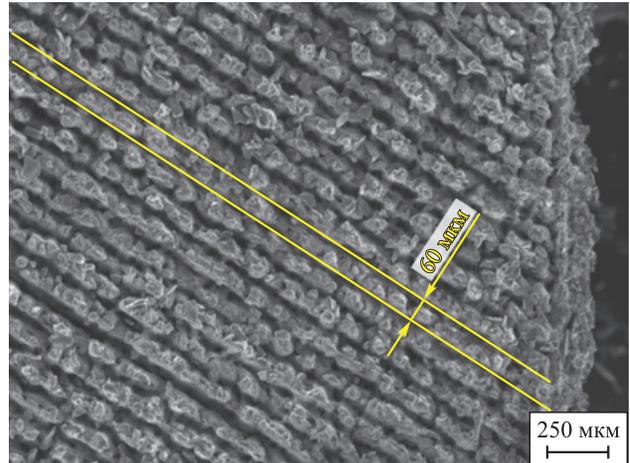


Рис. 3. Ширина единичной области спекания при воздействии лазерного излучения на порошок SiC

Fig. 3. Width of a single sintering zone as SiC powder is exposed to laser radiation

областей сопоставима с разницей между размером шага и диаметром пятна лазера. Формирование неспеченных областей существенно влияет на плотность образцов, о чем также свидетельствуют результаты определения плотности.

Этот эффект может быть связан с высокой теплопроводностью материала, которая препятствует накоплению тепловой энергии в сканируемой области (линии прохода пучка лазера) и передаче этой энергии соседним областям вне диаметра пятна, где не происходило прямого воздействия лазерного излучения, как в случае с металлическими порошками. Лазерное излучения спекает частицы порошка с образованием спеченной области только в области прямого воздействия лазерного пятна + $5 \div 10$ мкм, далее тепловой поток идет по пути наименьшего сопротивления или, другими словами, по направлению с большей теплопроводностью, чем у свободно насыпанного порошка. По этой причине тепловая энергия наиболее активно поглощается в вертикальном направлении предыдущими, уже спеченными монолитными слоями, которые более плотные и более теплопроводные по сравнению с областью неспеченного порошка, окружающей деталь и действующей как теплоизолятор со сравнительно небольшой степенью теплового поглощения.

Механизм спекания. На рис. 4 представлены микрофотографии поверхности частиц порошка SiC после спекания в полученных образцах. При детальном рассмотрении поверхности частиц исходного порошка можно отметить образование микрочастиц размером 1–7 мкм, по форме близких к сферической, но с неровной поверхностью. Они имеют более светлый оттенок, чем частицы исходного порошка. Эти микрочастицы формируют на поверхности исходных порошковых

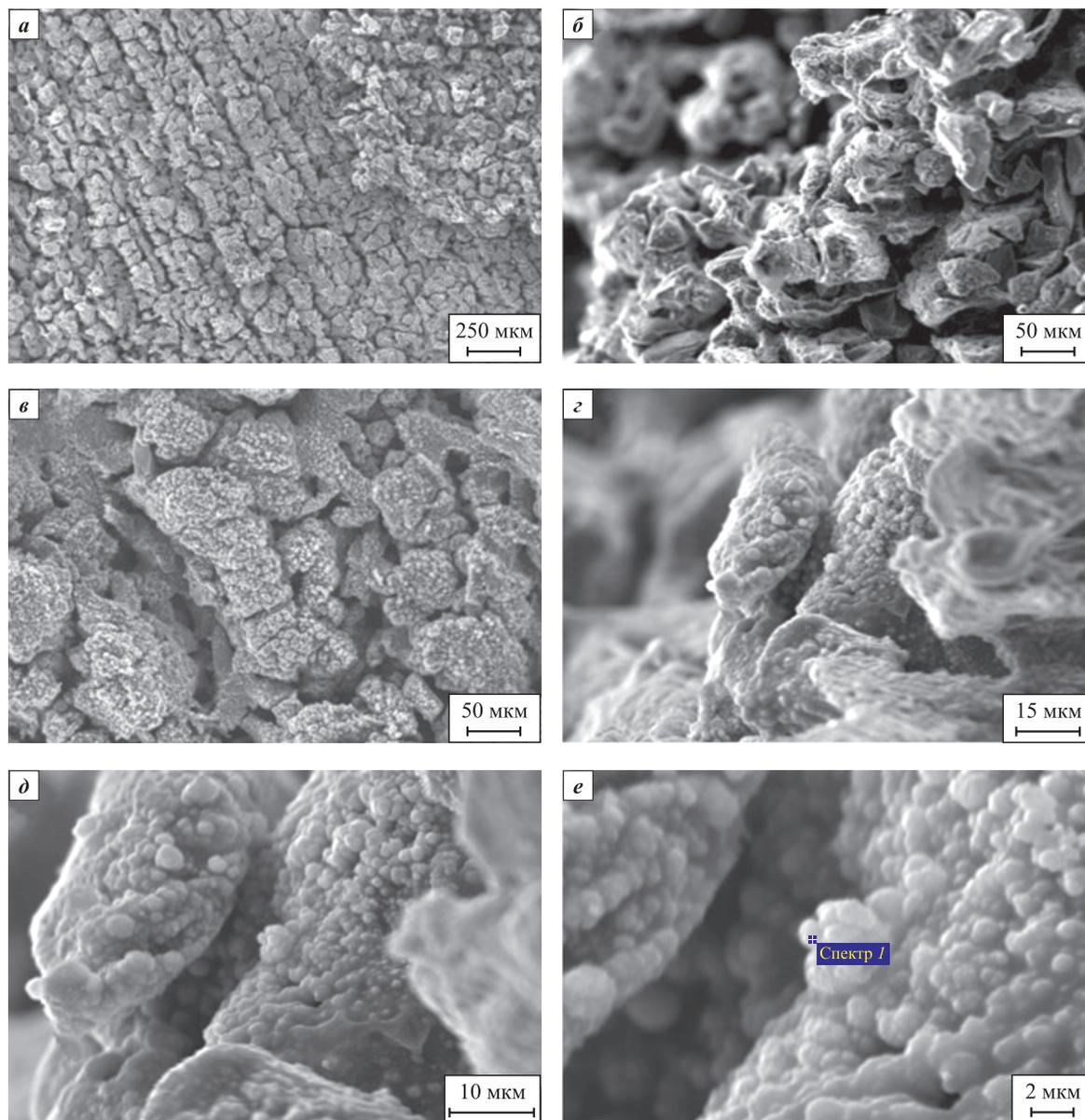


Рис. 4. Масштабное представление механизма лазерного спекания частиц порошка SiC

a – общий вид поверхности образца, различимы полосы – «треки» прохода лазера
б, в – изображения больших групп спекленных порошковых частиц SiC, различимы светлые участки на поверхности частиц порошка
z–e – детализированные изображения поверхности частиц SiC после лазерного спекания, отчетливо видны светлые микрочастицы на поверхности исходного порошка

Fig. 4. Scaled representation of the mechanism of laser sintering of SiC powder particles

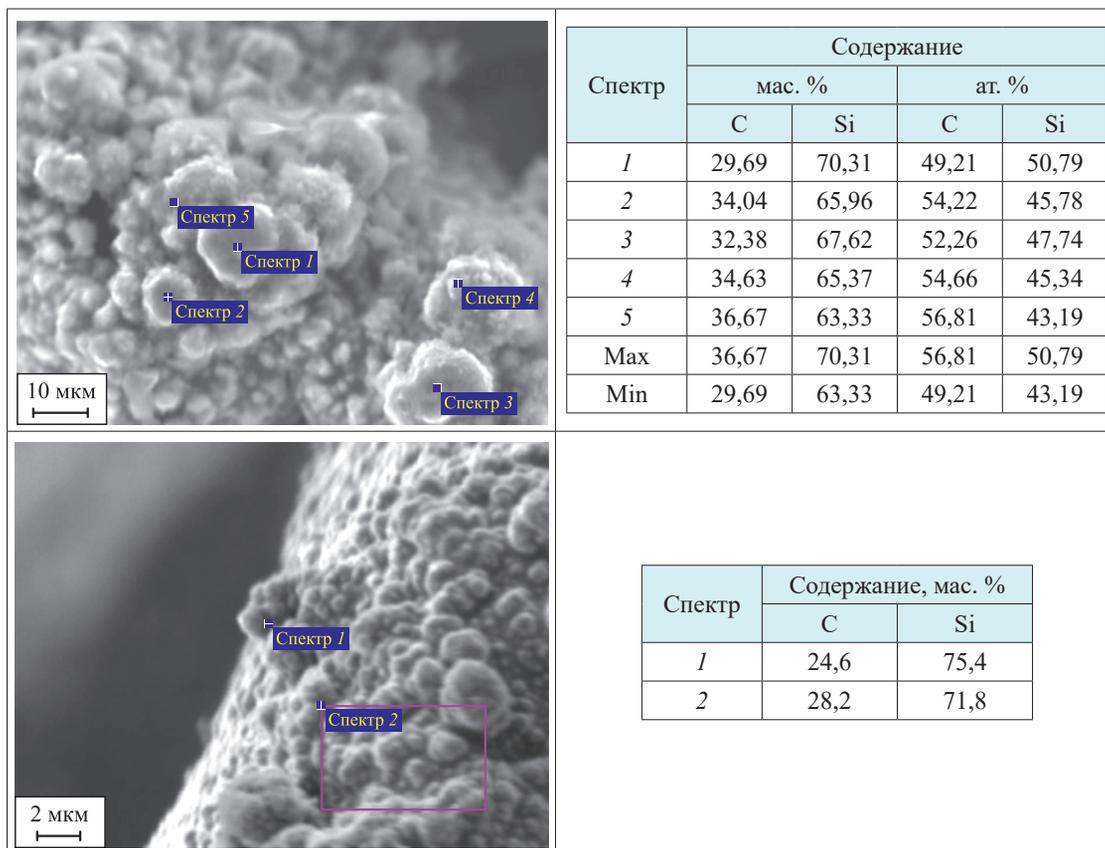
a – general view of the sample surface with visible strips – “tracks” of the laser passage
б, в – images of large groups of sintered SiC powder particles with visible light areas on the powder particles surface
z–e – detailed images of the surface of SiC particles after laser sintering, with clearly visible light microparticles on the surface of the initial powder

частиц (в том числе в местах контакта между ними) скопления – области повышенной дефектности гроздевидной формы. Преобладающий размер образующихся микрочастиц составляет менее 1 мкм. Таким образом, можно сделать вывод о том, что после лазерного спекания повышается дефектность поверхности исходных порошковых частиц.

Можно предположить, что при краткосрочном высокотемпературном воздействии лазерного излу-

чения на поверхность порошка SiC происходят локальный перегрев и микроплавление с частичным разложением SiC, что также предполагается в работе [24]. Далее, из локально перегретой области, при остывании, происходит образование более светлых, чем порошок SiC, по оттенку цвета микрочастиц овальной и сферической формы размером 1–7 мкм, а также менее 1 мкм, по химическому составу идентичных карбиду кремния, с преобладанием кремния

Таблица 2. Результаты ЭДС-анализа поверхности частиц порошка SiC после лазерного спекания
Table 2. Results of EDS analysis of the surface of SiC powder particles after laser sintering



в составе, о чем свидетельствуют результаты ЭДС-анализа, приведенные в табл. 2.

Температура разложения SiC составляет 2730 °С, а температуры плавления Si и C – соответственно 1414 и 3367 °С. В то же время, в соответствии со справочными данными [25], значения температур, при которых устанавливается давление пара 100 кПа ~ 1 атм, составляют 2613 и 4985 °С для кремния и углерода соответственно. Поэтому в условиях воздействия лазерного излучения, предположительно, происходит процесс разложения SiC с одновременным плавлением и испарением кремния. На следующем этапе, в соответствии с диаграммой состояния, в системе Si–C фазовое равновесие при кристаллизации будет смещаться в область «SiC + графит».

Образование выделений овальной и сферической формы с преобладанием кремния в составе, вероятно, связано с одной из двух причин: первая – сверхбыстрое охлаждение расплава, в котором присутствует нерастворенный графит, что обуславливает формирование микрочастиц нестехиометрического SiC_(1-x), обедненного по углероду; вторая – эффект выпотевания кремния наружу из глубины ванны расплава. Начиная с этапа разложения SiC, происходят концентрация в приповерхностной зоне и испарение Si из ванны расплава. А после начала кристаллизации,

которая инициируется с поверхности ванны, выпотевание Si продолжается, поскольку глубинные слои, контактирующие с ванной, являются нагретыми в силу высокой теплопроводности SiC.

Таким образом, движущей силой спекания в случае СЛС порошка SiC является не стремление системы (частиц порошка) к минимизации поверхностной энергии, переходу в более равновесное состояние – приобретение более сферической формы, снижение дефектности и постепенное взаимное скольжение и консолидация, а, напротив, формирование из более легкоплавкой фазы областей взаимодействия на границе контакта частиц порошка. За счет данных областей происходит взаимное скользящее движение частиц порошка при уплотнении и, на финальной стадии спекания при остывании, осуществляется их «скрепление» с появлением в месте контакта и на «свободной» поверхности частиц более дефектных гроздевидных структур, в отличие от менее дефектной морфологии частиц до воздействия лазерного излучения (см. рис. 1). Стоит также отметить, что уплотнению в ходе спекания не способствует кривизна поверхности оскользящих частиц порошка SiC, снижающая плотность первоначальной укладки слоя и дальнейшее уплотнение при взаимном скольжении частиц под воздействием лазерного излучения.

Таблица 3. Фазовый состав исходного порошка SiC и образцов, полученных из него методом СЛС

Table 3. Phase composition of the initial SiC powder and SiC samples obtained by the SLS method

Образец	Фаза	Кристаллическая структура	Пространственная группа	Параметр решетки, пм			Количество фазы, мас. %		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	SiC	Si	C
Исходный порошок SiC	SiC (6H)	ГПУ	<i>P63mc</i> (186)	3,0815	–	15,1185	100	–	–
	SiC (168R)	Ромбоэдрическая	<i>R3m</i> (160)	3,0822	–	37,7446			
Test 8 образец № 3	SiC (6H)	ГПУ	<i>P63mc</i> (186)	3,0852	–	15,1359	86,93	12,79	0,28
	SiC (4H)	ГПУ	<i>P63mc</i> (186)	3,0821	–	10,0804			
	Si	ГЦК	<i>Fd-3m</i> (227)	5,4344	–	–			
	C	ГПУ	<i>P63mc</i> (186)	2,4180	–	13,5203			
Test 23 образец № 3	SiC (6H)	ГПУ	<i>P63mc</i> (186)	3,0777	–	15,1074	87,94	11,15	0,92
	Si	ГЦК	<i>Fd-3m</i> (227)	5,4263	–	–			
	C	ГПУ	<i>P63mc</i> (186)	2,4413	–	13,4977			
Test 24 образец № 3	SiC (6H)	ГПУ	<i>P63mc</i> (186)	3,0815	–	15,1193	78,26	18,97	2,77
	SiC (15R)	Ромбоэдрическая	<i>R3m</i> (160)	3,0802	–	37,8227			
	Si	ГЦК	<i>Fd-3m</i> (227)	5,4291	–	–			
	C	ГПУ	<i>P63mc</i> (186)	2,4206	–	13,5228			

Рентгенофазовый анализ. РФА выполнялся с целью определения фазового состава исходного порошка SiC, а также выявления закономерностей влияния лазерного излучения на состав фаз в образцах после СЛС. Результаты рентгенофазового анализа представлены в табл. 3.

В образцах обнаружены кремний Si, карбид кремния с гексагональной кристаллической решеткой SiC (6H), следы модификации SiC с гексагональной решеткой SiC (4H), а также (в некоторых образцах) следы модификации карбида кремния с ромбоэдрической решеткой SiC (15R), положение плоских слоев в структуре которой повторяется не через один слой, как в гексагональной модификации, а через два.

Также в некоторых образцах была обнаружена фаза SiO₂, что может быть связано с недостаточной чистотой рабочей атмосферы по кислороду либо

с изначальным качеством поставленного порошка. Однако при входном контроле данная фаза не идентифицировалась, из чего можно сделать вывод, что ее образование произошло, вероятно, в процессе СЛС на ранних стадиях, при формировании первых слоев образца.

Определение плотности СЛС-образцов.

В данной работе стояла задача определить влияние технологических режимов установки на свойства получаемых образцов, в том числе на относительную плотность. Для этого в ходе экспериментов был проведен статистический анализ, в результате которого установлено, что решающее значение на плотность получаемых образцов оказывают такие параметры, как скорость (V) и шаг сканирования (d), а также высота (толщина) слоя (h).

Исходя из полученных экспериментальных данных построены графики зависимости относительной плотности образцов от технологических параметров – шага сканирования, высоты слоя и плотности энергии (рис. 5). Установлено, что плотность образцов зависит нелинейно от шага сканирования – с его увеличением наблюдается рост плотности с достижением пика при $d = 50 \div 70$ мкм, а затем ее падение. Что характерно, для данного материала шаг существенно влияет на плотность образцов и не может быть значительно увеличен с уменьшением скорости сканирования из-за теплофизических особенностей материала. Напротив, можно отметить линейную зависимость плотности образцов от высоты слоя – при повышении высоты плотность снижается. Говоря о влиянии высоты слоя, стоит отметить поэтапность выбора оптимального значения этой величины. Выбор $h = 30$ мкм способствовал увеличению плотности образцов и уменьшению расслоения между спекаемыми слоями. Для плотности энергии, как и для шага сканирования, существует определенное пиковое значение, после которого ее рост сменяется снижением, что характерно и для других материалов [26; 27].

Наилучший показатель плотности для полученных образцов составляет 86,7 % относительно абсолютной плотности вещества 3,21 г/см³. Этот результат превосходит значения зарубежных исследований прошлых лет, а также сопоставим с данными зарубежных публикаций [28–31]. Стоит отметить, что в работе использовался чистый порошок SiC без связующего, а форма частиц порошка была с большим соотношением сторон (до 1:5). Несмотря на это удалось достичь достаточно высоких для данного материала и технологии значений плотности получаемых образцов. В дальнейшем плотность образцов может быть улучшена как путем доработки установки и режимов изготовления, улучшения состава и качества исходных материалов, так и путем разработки технологии постобработки получаемых образцов.

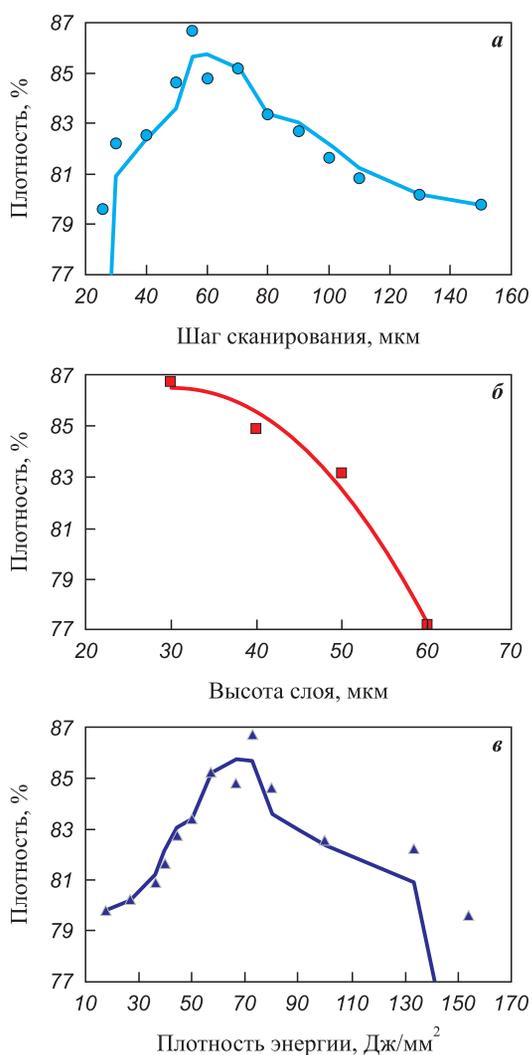


Рис. 5. Основные зависимости плотности образцов из карбида кремния от технологических параметров (а, б) и плотности энергии (в)

Fig. 5. Main dependences of the density of silicon carbide samples on technological parameters (a, b) and energy density (c)

Выводы

1. Доказана принципиальная возможность формирования методом СЛС образцов-заготовок из порошка карбида кремния без использования связующего. Полученные СЛС-заготовки имеют плотность до 86,7 % и пригодны для последующего реакционного спекания при температурах от 1600 до 1800 °С с целью повышения плотности.

2. Определен комплекс технологических параметров, влияющих на свойства получаемых образцов, – скорость сканирования, шаг сканирования и высота слоя.

3. Одним из ограничивающих факторов по повышению плотности образцов является комплекс свойств исходного порошкового материала – морфология частиц и широкий размерный диапазон, что приводит к недостаточной плотности при укладке слоя и, как следствие, к образованию дополнительных пор после СЛС.

4. Спекание частиц порошка карбида кремния под воздействием лазерного излучения происходит за счет декомпозиции SiC (6H; 15R) на C, Si и SiC другой модификации (4H), о чем свидетельствуют данные РФА. Однако стоит отметить, что, по данным ЭДС, возможно образование нестехиометрического SiC_(1-x) с преобладанием кремния в составе. Продукты декомпозиции представлены на поверхности частиц исходного порошка в виде микрочастиц со средним размером менее 1 мкм. За счет формирования на поверхности исходного порошка более легкоплавких фаз Si и, вероятно, SiC_(1-x) происходят взаимное скользящее движение и уплотнение частиц порошка в области спекания с дальнейшим взаимным скреплением в ходе кристаллизации.

5. Дальнейшие исследования будут сопряжены с доработкой технологических характеристик исходных материалов и разработкой технологии постобработки получаемых при СЛС образцов.

Список литературы / References

1. Droillard C., Lamon J. Fracture toughness of 2-D woven SiC/SiC CVI-composites with multilayered interphases. *Journal of the American Ceramic Society*. 1996; 79(4):849–858. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08516.x>
2. Гнесин Г.Г. Карбидокремниевые материалы. М.: Металлургия, 1977. 215 с.
3. Šajgalík P., Sedláček J., Lenčes Z., Dusza J., Lin H.-T. Additive-free hot-pressed silicon carbide ceramics – A material with exceptional mechanical properties. *Journal of the European Ceramic Society*. 2016;36(6):1333–1341. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.12.013>
4. Nayun S., Paris V., Mitrani R., Kalabukhov S., Dariel M.P., Zaretsky E., Frage N. Microstructure and mechanical properties of silicon carbide processed by Spark Plasma Sintering (SPS). *Ceramics International*. 2012;38(8):6335–6340. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.05.003>
5. Li J.F., Sugimoto S., Tanaka S., Esashi M., Watanabe R. Manufacturing silicon carbide microrotors by reactive hot isostatic pressing within micromachined silicon molds. *Journal of the American Ceramic Society*. 2004;85(1):261–263. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00077.x>
6. Saleem A., Zhang Y., Gong H., Majeed M.K. Fluoride doped SiC/Si₃N₄ composite as a high thermal conductive material with enhanced mechanical properties. *Ceramics International*. 2019;45(16):21004–21010. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.289>
7. Streek A., Regenfuss P., Ullmann F., Hartwig L., Ebert R., Exner H. Processing of silicon carbide by laser micro sintering. In: *2006 International Solid Freeform Fabrication Symposium (17th Solid Freeform Fabrication Symposium, Austin, Texas, USA, 14–16 August 2006)*. 2006. P. 349–358. <https://doi.org/10.26153/tsw/7144>
8. Song S., Gao Z., Lu B., Bao C., Zheng B., Wang, L. Performance optimization of complicated structural SiC/Si composite ceramics prepared by selective laser sintering. *Ceramics International*. 2019;46(1):568–575. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.004>
9. Pelanconi M., Colombo P., Ortona A. Additive manufacturing of silicon carbide by selective laser sintering of PA12 powders and polymer infiltration and pyrolysis. *Journal of the European Ceramic Society*. 2021; 41(10):5056–5065. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.04.014>
10. Zhang K., Zeng T., Xu G., Cheng S., Yu S. Mechanical properties of SiC_p/SiC composite lattice core sandwich panels fabricated by 3D printing combined with precursor impregnation and pyrolysis. *Composite Structures*. 2020;240:112060. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2020.112060>
11. Tang J., Guo X., Chang H., Hu K., Shen Z., Wang W., Liu M., Wei Y., Huang Z., Yang Y. The preparation of SiC ceramic photosensitive slurry for rapid stereolithography. *Journal of the European Ceramic Society*. 2021; 41(15):7516–7524. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.08.029>
12. Bai X., Ding G., Zhang K., Wang W., Zhou N., Fang D., He R. Stereolithography additive manufacturing and sintering approaches of SiC ceramics. *Open Ceramics*. 2021;5:100046. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2020.100046>
13. Ding G., He R., Zhang K., Zhou N., Xu H. Stereolithography 3D printing of SiC ceramic with potential for lightweight optical mirror. *Ceramics International*. 2020;46(11B):18785–18790. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.196>
14. Chen R., Lian Q., Li D., He X., Wang S., Zhuang J. Stereolithographic additive manufacturing diamond/SiC composites with high thermal conductivity for electronic 3D-packaging applications. *Ceramics International*. 2021;47(10A):14009–14020. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.270>

15. Thomas J., Banda M., Du W., Yu W., Chuang A., France D.M., Singh D. Development of a silicon carbide ceramic based counter-flow heat exchanger by binder jetting and liquid silicon infiltration for concentrating solar power. *Ceramics International*. 2022;48(16):22975–22984. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.269>
16. Feng K., Hu S., Li L., Mao Y., Heng Y., Yuan J., Wu J., Wei Q. Preparation of low residual silicon content Si–SiC ceramics by binder jetting additive manufacturing and liquid silicon infiltration. *Journal of the European Ceramic Society*. 2023;43(13):5446–5457. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.05.038>
17. Oh J.-W., Park J., Nahm S., Choi H. SiC–Si composite part fabrication via SiC powder binder jetting additive manufacturing and molten-Si infiltration. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2021;101:105686. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2021.105686>
18. Zheng C., Lee J.-K., Nettleship I. Three-dimensional characterization of the pore structures in SiC formed by binder jet 3D printing, polymer infiltration and pyrolysis (PIP). *Journal of the European Ceramic Society*. 2023; 43(10):4255–4262. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.03.041>
19. Chen H., Wang X., Xue F., Huang Y., Zhou K., Zhang D. 3D printing of SiC ceramic: Direct ink writing with a solution of preceramic polymers. *Journal of the European Ceramic Society*. 2018;38(16):5294–5300. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.08.009>
20. Ma S., Liu X., Fu S., Zhao S., He P., Duan X., Yang Z., Jia D., Colombo P., Zhou Y. Direct ink writing of porous SiC ceramics with geopolymer as binder. *Journal of the European Ceramic Society*. 2022;42(15):6815–6826. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.08.004>
21. Held A., Puchas G., Müller F., Krenkel W. Direct ink writing of water-based C–SiC pastes for the manufacturing of SiSiC components. *Open Ceramics*. 2021;5:100054. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2020.100054>
22. Kemp J.W., Diaz A.A., Malek E.C., Croom B.P., Apostolov Z.D., Kalidindi S.R., Compton B.G., Rueschhoff L.M. Direct ink writing of ZrB₂–SiC chopped fiber ceramic composites. *Additive Manufacturing*. 2021;44:102049. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102049>
23. Petrie C.M., Schrell A.M., Leonard D.N., Yang Y., Jolly B.C., Terrani K.A. Embedded sensors in additively manufactured silicon carbide. *Journal of Nuclear Materials*. 2021;552:153012. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.153012>
24. Zarazag A.M., Abdelmoula M., Küçüktürk G., Maury F., Grossin D., Ferrato M. Experimental and numerical study for direct powder bed selective laser processing (sintering/melting) of silicon carbide ceramic. *Materials Research Express*. 2021;8(4):045603. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/abf6fc>
25. Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. Физические величины: Справочник. Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
26. Wang D., Feng Y., Liu L., Wei X., Yang Y., Yuan P., Liu Y., Han C., Bai Y. Influence mechanism of process parameters on relative density, microstructure, and mechanical properties of low Sc-content Al–Mg–Sc–Zr alloy fabricated by selective laser melting. *Chinese Journal of Mechanical Engineering: Additive Manufacturing Frontiers*. 2022;1(4):100034. <https://doi.org/10.1016/j.cjmeam.2022.100034>
27. Xie M., Li F., Zhou S., Lu L., Peng F., Zhang L., Zhang Y., Lu Y. Effect of laser energy density on microstructure and properties Cu–Fe–P immiscible alloys fabricated by laser selective melting: heterogeneous and high strength and magnetic. *Journal of Materials Research and Technology*. 2023;26:2759–2769. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.08.080>
28. Koyanagi T., Terrani K., Harrison S., Liu J., Katoh Y. Additive manufacturing of silicon carbide for nuclear applications. *Journal of Nuclear Materials*. 2021;543:152577. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152577>
29. Abdelmoula M., Zarazag A.M.. Scanning strategy investigation for direct powder bed selective laser processing of silicon carbide ceramic. *Applied Sciences*. 2022; 12(2):788. <https://doi.org/10.3390/app12020788>
30. Abdelmoula M., Küçüktürk G., Grossin D., Zarazag A.M., Maury F., Ferrato M. Direct selective laser sintering of silicon carbide: Realizing the full potential through process parameter optimization. *Ceramics International*. 2023;49(20):32426–32439. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.07.189>
31. Zarazag A.M., Abdelmoula M., Küçüktürk G., Maury F., Ferrato M., Grossin D. Process parameters investigation for direct powder bed selective laser processing of silicon carbide parts. *Progress in Additive Manufacturing*. 2022;7:1307–1322. <https://doi.org/10.1007/s40964-022-00305-7>

Сведения об авторах



Information about the Authors

Богдан Борисович Бубненко – мл. науч. сотрудник Института металлургии и машиностроения (ИМиМ) АО «НПО «Центральный научно-исследовательский институт технологии машиностроения (ЦНИИТМАШ)»

 **ORCID:** 0009-0001-4963-4229

 **E-mail:** bogis13@yandex.ru

Алпс Савырович Жармухамбетов – зав. лабораторией аддитивных технологий ИМиМ, АО «НПО ЦНИИТМАШ»

 **ORCID:** 0009-0002-1977-2492

 **E-mail:** alps98@mail.ru

Bogdan B. Bubnenkov – Junior Research Scientist, Institute of Metallurgy and Mechanical Engineering (IMME), JSC “SPA “Central Research Institute of Mechanical Engineering Technology (CRIMET)”

 **ORCID:** 0009-0001-4963-4229

 **E-mail:** bogis13@yandex.ru

Alps S. Zharmukhambetov – Head of the Laboratory of Additive Technologies, IMME of JSC “SPA “CRIMET”

 **ORCID:** 0009-0002-1977-2492

 **E-mail:** alps98@mail.ru

Иван Алексеевич Иванов – к.ф.-м.н., доцент, директор ИМиМ, зам. генерального директора АО «НПО ЦНИИТМАШ»

 **ORCID:** 0000-0001-9083-1059

 **E-mail:** ivalivanov@rosatom.ru

Артем Викторович Юдин – зам. директора ИМиМ по новым технологиям, АО «НПО ЦНИИТМАШ»

 **ORCID:** 0000-0002-0225-4771

 **E-mail:** avudin@cniitmash.com

Андрей Евгеньевич Такташов – начальник участка ИМиМ, АО «НПО ЦНИИТМАШ»

 **ORCID:** 0009-0002-8948-5229

 **E-mail:** aetaktashov@cniitmash.com

Алексей Михайлович Старков – начальник группы АО «НИИ НПО «ЛУЧ»

 **ORCID:** 0009-0002-0827-5546

 **E-mail:** StarkovAM@sialuch.ru

Илья Сергеевич Шарапов – зам. директора отделения АО «НИИ НПО «ЛУЧ»

 **ORCID:** 0009-0005-7449-6517

 **E-mail:** SharapovIS@sialuch.ru

Елена Михайловна Алексеева – инженер АО «НИИ НПО «ЛУЧ»

 **ORCID:** 0009-0007-1731-6481

 **E-mail:** AlekseevaEM@sialuch.ru

Ivan A. Ivanov – Cand. Sci. (Phys-Math.), Associate Professor, Director of IMME, Deputy General Director of JSC “SPA “CRIMET”

 **ORCID:** 0000-0001-9083-1059

 **E-mail:** ivalivanov@rosatom.ru

Artem V. Yudin – Deputy Director of IMME of JSC “SPA “CRIMET”

 **ORCID:** 0000-0002-0225-4771

 **E-mail:** avudin@cniitmash.com

Andrey E. Taktashov – Head of the Department of IMME of JSC “SPA “CRIMET”

 **ORCID:** 0009-0002-8948-5229

 **E-mail:** aetaktashov@cniitmash.com

Alexey M. Starkov – Head of the group, JSC “SRI SPA “LUCH”

 **ORCID:** 0009-0002-0827-5546

 **E-mail:** StarkovAM@sialuch.ru

Ilya S. Sharapov – Deputy Director of the Department, JSC “SRI SPA “LUCH”

 **ORCID:** 0009-0005-7449-6517

 **E-mail:** SharapovIS@sialuch.ru

Elena M. Alekseeva – Engineer of JSC “SRI SPA “LUCH”

 **ORCID:** 0009-0007-1731-6481

 **E-mail:** AlekseevaEM@sialuch.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

Б. Б. Бубненко – проведение экспериментов и исследований, обработка результатов, написание статьи.

А. С. Жармухамбетов – проведение экспериментов и исследований, обработка результатов, написание статьи.

И. А. Иванов – определение цели работы, курирование исследований, участие в обсуждении результатов.

А. В. Юдин – определение цели работы, контроль и модернизация установки СЛС, участие в обсуждении результатов.

А. Е. Такташов – проведение экспериментов, осуществление модернизации установки СЛС, координирование работ, участие в обсуждении результатов.

А. М. Старков – подготовка исходного сырья для СЛС, проведение экспериментов и исследований, курирование работы, участие в обсуждении результатов, написание статьи.

И. С. Шарапов – определение цели исследований, курирование работы, участие в обсуждении результатов.

Е. М. Алексеева – проведение экспериментов, участие в доработке лазерно-оптической системы установки СЛС, участие в обсуждении результатов, написание статьи.

B. B. Bubnenkov – conducting experiments and research, processing the results, writing the article.

A. S. Zharmukhambetov – conducting experiments and research, processing the results, writing the article.

I. A. Ivanov – determining the purpose of the work, supervising the research, participating in the discussion of the results.

A. V. Yudin – determining the purpose of the work, supervising the research and modernizing the SLS unit, participating in the discussion of the results.

A. E. Taktashov – conducting experiments, modernizing the SLS unit, supervising the research, participating in the discussion of the results.

A. M. Starkov – preparing initial raw materials for SLS, conducting experiments and research, supervising the research, participating in the discussion of the results, writing the article.

I. S. Sharapov – determining the purpose of the work, supervising the research, participating in the discussion of the results.

E. M. Alekseeva – conducting experiments, participating in the refinement of the laser-optical system for the SLS unit, participating in the discussion of the results, writing the article.

Статья поступила 30.09.2023 г.

Доработана 06.03.2024 г.

Принята к публикации 11.03.2024 г.

Received 30.09.2023

Revised 06.03.2024

Accepted 11.03.2024



Редакционная статья
Editorial



Памяти Льва Иосифовича Клячко 08.06.1924 – 30.09.2014



8 июня 2024 г. – 100 лет со дня рождения заслуженного металлурга Российской Федерации, крупнейшего специалиста в области твердых сплавов и тугоплавких металлов Льва Иосифовича Клячко. До столь славного юбилея он не дожил менее 10 лет.

В 1942 г. после окончания школы в г. Орджоникидзе Л.И. Клячко был призван в армию. Он участвовал в боях под Моздоком, Новороссийском, в плавнях Кубани, под Мелитополем, был ранен. После выздоровления в звании сержанта продолжил службу в разведке гвардейской воздушно-десантной бригады. В 1943 г. был откомандирован в танковое училище, которое окончил в 1945 г. За участие в войне Лев Иосифович награжден орденом Отечественной войны 2-й степени и несколькими медалями.

В 1946 г. Л.И. Клячко поступил в Северо-Кавказский горно-металлургический институт (г. Орджоникидзе). После его окончания в 1951 г. был направлен работать на завод «Победит», где трудился

мастером, начальником участка в цехе твердых сплавов, начальником ПТО, главным инженером.

В 1965 г. Лев Иосифович был назначен управляющим трестом «Союзтвердосплав». Он вел активную работу по формированию в системе твердосплавной промышленности органов управления и определению направлений развития отдельных предприятий и подотрасли в целом. По его инициативе было создано специальное производственно-технологическое бюро «Оргпримтвердосплав» с 10 филиалами в важнейших экономических районах Советского Союза, а на базе Узбекского комбината тугоплавких и жаропрочных металлов образованы Чирчикский филиал Всесоюзного научно-исследовательского и проектного института тугоплавких металлов и твердых сплавов (ВНИИТС, г. Москва) и проектная часть при ВНИИТС.

В 1973 г. Лев Иосифович защитил кандидатскую диссертацию. С 1972 по 1983 г. он совмещает производственную деятельность с научной, являясь одновременно генеральным директором объединения «Союзтвердосплав» и директором ВНИИТС. Выполненные в институте под руководством Л.И. Клячко и с его участием научно-технические разработки успешно внедрены в производство:

- налажено производство многогранных неперегачиваемых пластин, в первую очередь для нужд ВАЗ и КамАЗ, из твердых сплавов отечественных марок, разработанных в институте;
- созданы и внедрены в серийное производство безвольфрамовые сплавы, поликристаллические искусственные алмазы, используемые для оснащения буровых коронок, режущего инструмента и изготовления волок;
- разработаны новые технологические процессы в области гидрометаллургии и порошковой металлургии тугоплавких металлов.

Высококвалифицированный специалист и ученый Лев Иосифович Клячко – автор более 160 опубликованных работ, в том числе 4 монографий и 45 изобретений. Он написал много статей в журналы и газеты о людях, с которыми работал, об истории твердых сплавов, институте («ВНИИТС. Взлеты и падение») и жизни («О годах и о людях»).

Правительство высоко оценило вклад Л.И. Клячко в развитие цветной металлургии. Он награжден орденом Ленина, двумя орденами Трудового Красного Знамени, удостоен Государственной премии СССР, премии Совета министров СССР и получил звание «Заслуженный металлург Российской Федерации».

По долгу службы Лев Иосифович побывал во многих странах: США, Германия, Китай, Швеция, Канада, Италия, Чехия, Венгрия, Израиль, Болгария

и др. По его словам, он был убежденным интернационалистом, среди его друзей были люди самых разных национальностей – русские, украинцы, евреи, осетины, ингуши, узбеки, грузины, болгары, немцы, латыши, армяне, азербайджанцы и др.

Друзья, коллеги и знакомые называли Льва Иосифовича Клячко «генералом» – человеком действия, огромного обаяния, отзывчивости, эрудиции. Таким он и останется в памяти всех, кто с ним общался.



**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)**

