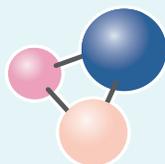


ISSN 1997-308X
eISSN 2412-8767

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ



ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ
И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

POWDER METALLURGY
AND FUNCTIONAL COATINGS

2024

Том 18 № 4
Vol. 18 No. 4

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 № 4
Vol. 18 No. 4

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

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



© НИТУ МИСИС, Москва, 2024



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

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

Подписано в печать 20.08.2024. Формат 60×90 1/8
Бум. офсетная № 1. Печать цифровая. Усл. печ. л. 11,25
Заказ 20333. Цена свободная
Отпечатано в типографии Издательского Дома МИСИС
119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1
Тел./факс: +7 (499) 236-76-17

POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL
FOUNDED IN 2007
SIX ISSUES PER YEAR

<http://powder.misis.ru>

ISSN 1997-308X
eISSN 2412-8767



Founder: **National University of Science
and Technology "MISIS"**

Address: 4 bld. 1 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russian Federation
<http://www.misis.ru>

Editor-in-Chief

Evgeny A. Levashov

Prof., Dr. Sci. (Eng.), Acad. of the RANS, NUST MISIS, Moscow, Russian Federation

Journal is included into the List of peer-reviewed scientific publications recommended by the Highest Attestation Commission of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation for publishing the results of doctoral and candidate dissertations. Abstracting/Indexing: Scopus, Russian Science Citation Index (RSCI), Ulrich's Periodicals Directory, VINITI Database (Abstract Journal).

Editorial Board

- M. I. Alymov** – Dr. Sci. (Eng.), Corresponding Member of the RAS, Merzhanov Institute of Structural Macrokineetics and Materials Sciences of the RAS, Chernogolovka, Russia
A. P. Amosov – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Samara State Technical University, Samara, Russia
G. A. Bagliuk – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Acad. of the NASU, IPMS NASU, Kiev, Ukraine
I. V. Blinkov – Prof., Dr. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia
M. V. Chukin – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia
H. Danningner – Prof., Dr. Sci., Vienna University of Technology, Vienna, Austria
B. Derin – Assoc. Prof., Dr. Sci. (Phil.), Istanbul Technical University, Maslak, Istanbul, Turkey
V. Yu. Dorofeyev – Prof., Dr. Sci. (Eng.), South-Russian State Polytechnical University (NPI), Novocherkassk, Russia
Yu. Estrin – Prof., Dr. Sci. (Nat.), Monash University, Clayton, Australia
A. Ph. Ilyushchanka – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Acad. of the NAS of Belarus, State Research and Production Powder Metallurgy Association, Minsk, Belarus
Yu. R. Kolobov – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of the RAS, Chernogolovka, Russia
V. S. Komlev – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Corresponding Member of the RAS, Institute of Metallurgy of the RAS, Moscow, Russia
I. Konyashin – Prof., Dr. Sci. (Econ.), Element Six GmbH, Burghaun, Germany
Yu. M. Korolyov – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Scientific and Technical Association "Powder Metallurgy", Moscow, Russia
D. Yu. Kovalev – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Merzhanov Institute of Structural Macrokineetics and Materials Sciences of the RAS, Chernogolovka, Russia
S. A. Kulinich – Assoc. Prof., PhD (Chem.), Tokai University, Hiratsuka, Kanagawa, Japan
S. V. Kuzmin – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Corresponding Member of the RAS, Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia
V. P. Kuznetsov – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia
Yu. V. Levinsky – Prof., Dr. Sci. (Eng.) Merzhanov Institute of Structural Macrokineetics and Materials Sciences of the RAS, Chernogolovka, Russia
A. E. Ligachyov – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prokhorov General Physics Institute of the RAS, Moscow, Russia
V. Yu. Lopatin – Cand. Sci., NUST MISIS, Moscow, Russia
A. A. Lozovan – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Moscow Aviation Institute (NRU), Moscow, Russia
V. I. Lysak – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Acad. of the RAS, Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia
A. V. Makarov – Dr. Sci. (Eng.), Corresponding Member of the RAS, M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the RAS, Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia
L. L. Mishnaevsky – Dr. Habil. (Eng.), Technical University of Denmark, Roskilde, Denmark
A. S. Mukasyan – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), University of Notre Dame, Notre Dame, USA
S. A. Oglezneva – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Perm National Research Polytechnical University, Perm, Russia
R. Orrù – Prof., Dr. Sci. (Eng.), University of Cagliari, Cagliari, Italy
I. B. Panteleev – Prof., Dr. Sci. (Eng.), St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), St. Petersburg, Russia
F. Peizhong – Prof., Dr. Sci., China University of Mining and Technology, Xuzhou, P.R. China
C. Pengwan – Prof., Dr. Sci., Beijing Institute of Technology, Beijing, P.R. China
M. I. Petrzhik – Dr. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia
Yu. S. Pogozhev – Assoc. Prof., Cand. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia
V. V. Polyakov – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Altai State University, Barnaul, Russia
A. A. Popovich – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Corresp. Member of the RANS, St. Petersburg State Polytechnical University (National Research University), St. Petersburg, Russia
S. E. Porozova – Dr. Sci. (Eng.), Perm National Research Polytechnical University, Perm, Russia
A. A. Rempel – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Acad. of the RAS, Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS, Ekaterinburg, Russia
F. Rustichelli – Prof., Dr. Sci. (Phys.), University of Marches, Ancona, Italy
S. D. Shlyapin – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Moscow Aviation Institute (NRU), Moscow, Russia
D. V. Shtansky – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), NUST MISIS, Moscow, Russia
A. N. Timofeev – Dr. Sci. (Eng.), JSC "Komposite", Korolev, Russia
P. A. Vityaz' – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Acad. of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus
A. A. Zaitsev – Assoc. Prof., Cand. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia
Zheng YongTing – Prof., Dr. Sci., Harbin Institute of Technology, Harbin, P.R. China
F. Zhengyi – Prof., Dr. Sci., Wuhan University of Technology, Wuhan, P.R. China

Editorial Staff

Address: NUST MISIS,
4 bld. 1 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russian Federation

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

Certificate of registration No. FS77-27955 (12.04.2007)

Re-registration PI No. FS77-79230 (25.09.2020)



PM & FC © NUST MISIS, Moscow, 2024



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

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

Signed print 20.06.2024. Format 60×90 1/8
Offset paper No. 1. Digital printing. Quires 11.25

Order 20333. 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

- Коростелева Е.Н., Николаев И.О.**
Эволюция структурно-фазового состояния
стальной стружки в процессе ее переработки
в порошкообразный продукт 6

Теория и процессы формования и спекания порошковых материалов

- Крохалев А.В., Харламов В.О.,
Черников Д.Р., Кузьмин С.В., Лысак В.И.**
Экспериментальное исследование возможности
получения материалов на основе метастабильной
фазы Ti_2Fe с помощью взрывного прессования
и термической обработки 17

- Соколов Е.Г., Озолин А.В.,
Бобылев Э.Э., Голиус Д.А., Арефьева С.А.**
Растворение–осаждение и рост зерна кобальта
при жидкофазном спекании порошковых
материалов $Cu-Sn-Co$ и $Cu-Sn-Co-W$ 26

Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы

- Бельтюкова М.А., Шацов А.А.**
Особенности фазовых превращений,
формирования микроструктуры и магнитных
свойств гистерезисного сплава на основе
системы $Fe-Cr-Co-Mo$, легированного Sm, Zr и Cu 35

- Ахметов А.С., Муканов С.К.,
Самошина М.Е., Лопатин В.Ю., Еремеева Ж.В.**
Дисперсное упрочнение порошковой
быстрорежущей стали R6M5K5 частицами
СВС-керамики $MoSi_2-MoB-HfB_2$ 45

Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия

- Чертова А.Д., Чударин Ф.И.,
Вахрушева И.О., Капланский Ю.Ю., Ren X.,
Feng P., Левашов Е.А., Кирюханцев-Корнеев Ф.В.**
Жаростойкие покрытия $Zr-Mo-Si-B$,
полученные методом магнетронного распыления
в режимах DCMS и HIPIMS 55

Production Processes and Properties of Powders

- Korosteleva E.N., Nikolaev I.O.**
Evolution of the structural-phase state
of steel swarf during its processing into
a powdered product 6

Theory and Processes of Formation and Sintering of Powder Materials

- Krokhalev A.V., Kharlamov V.O.,
Chernikov D.R., Kuzmin S.V., Lysak V.I.**
Experimental study of the feasibility
of producing materials based on the metastable
phase Ti_2Fe through explosive compaction
and heat treatment 17

- Sokolov E.G., Ozolin A.V.,
Bobylev E.E., Golius D.A., Arefieva S.A.**
Dissolution-precipitation and cobalt grain growth
during liquid phase sintering of $Cu-Sn-Co$
and $Cu-Sn-Co-W$ powder materials 26

Refractory, Ceramic, and Composite Materials

- Beltyukova M.A., Shatsov A.A.**
Phase transformations, microstructure formation,
and magnetic properties of a hysteresis alloy
based on the $Fe-Cr-Co-Mo$ system doped
with Sm, Zr , and Cu 35

- Akhmetov A.S., Mukanov S.K.,
Samoshina M.E., Lopatin V.Yu., Eremeeva Zh.V.**
Dispersion strengthening of powder high-speed
steel R6M5K5 with particles of SHS ceramics
 $MoSi_2-MoB-HfB_2$ 45

Nanostructured Materials and Functional Coatings

- Chertova A.D., Chudarin F.I.,
Vakhrusheva I.O., Kaplansky Yu.Yu., Ren X.,
Feng P., Levashov E.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V.**
Oxidation-resistant $Zr-Mo-Si-B$ coatings
deposited by DCMS and HIPIMS methods 55

Содержание



Contents

**Материалы и покрытия, получаемые
методами аддитивных технологий**

**Марков Г.М., Фадеев А.А.,
Скирпичникова А.А., Логинов П.А.,
Хомутов М.Г., Самохин А.В., Левашов Е.А.**
Особенности структуры и механические свойства
жаропрочного сплава TNM-B1, полученного
селективным лазерным сплавлением из
сфероидизированного в термической плазме
СВС-порошка 69

**Применение порошковых материалов
и функциональных покрытий**

Соколова И.С., Оборин А.В., Порозова С.Е.
Модифицирование поверхности сталей,
применяемых в арматуростроении 83

**Materials and Coatings Fabricated Using
the Additive Manufacturing Technologies**

**Markov G.M., Fadeev A.A.,
Skirpichnikova A.A., Loginov P.A.,
Khomutov M.G., Samokhin A.V., Levashov E.A.**
Structural characteristics and mechanical properties
of heat-resistant TNM-B1 alloy obtained
by selective laser melting from SHS powder
spheroidized in thermal plasma 69

**Application of Powder Materials
and Functional Coatings**

Sokolova I.S., Oborin A.V., Porozova S.E.
Surface modification of steels used in valve
manufacturing 83



УДК 621.762.2

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-4-6-16>Научная статья
Research article

Эволюция структурно-фазового состояния стальной стружки в процессе ее переработки в порошкообразный продукт

Е. Н. Коростелева^{1, 2}, И. О. Николаев¹¹ Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН
Россия, 634055, г. Томск, пр-т Академический, 2/4² Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, 634050, г. Томск, пр-т Ленина, 30 elenak@ispms.ru

Аннотация. Утилизация отходов промышленного производства связана не только с решением экологических проблем, но и с повторным использованием материальных ресурсов. Чаще всего возвращаемые в производство материальные ресурсы стараются применить в той же технологической нише, где формировались сами отходы, через их переплавку или добавление в шихту. В данной работе предлагается альтернативный подход, позволяющий при утилизации стальной стружки получать функциональный порошковый продукт, который можно в дальнейшем использовать при создании порошковых металломатричных композитов. С помощью растровой электронной микроскопии и рентгенофазового анализа была исследована структура стружки в исходном состоянии (после токарной обработки заготовки из стали 45) и после дополнительного комплекса обработки (окисления и измельчения) с целью оценки степени трансформации ее структурно-фазового состояния в процессе переработки. Показано, что стружка после токарной обработки имеет сложный морфологический вид с неоднородным распределением кислорода и углерода. Растровая электронная микроскопия исходного состояния стружки позволила выявить отдельные включения оксидов размерами не более 5 мкм в удаленных друг от друга локальных местах. Однако небольшой совокупный объем и индивидуальный размер оксидных включений затруднили идентификацию этих фаз с помощью рентгенодифракционного метода. Дополнительное окисление с последующим измельчением в вибромельнице трансформирует структуру стальной стружки, повышая объемную долю оксидных фаз. Результаты проведенных исследований показали, что полученный порошок из переработанной таким образом стальной стружки представляет собой фактически металломатричный композитный материал с оксидными включениями на основе железной матрицы, который можно использовать в дальнейшем в разных порошковых технологиях.

Ключевые слова: стальная стружка, измельчение, окисление, структура, оксиды железа, композиционные порошки, спекание

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда и субсидии Администрации Томской области № 22-13-20031, <https://rscf.ru/project/22-13-20031/>

Для цитирования: Коростелева Е.Н., Николаев И.О. Эволюция структурно-фазового состояния стальной стружки в процессе ее переработки в порошкообразный продукт. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2024;18(4):6–16. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-4-6-16>

Evolution of the structural-phase state of steel swarf during its processing into a powdered product

E. N. Korosteleva^{1,2}, I. O. Nikolaev¹

¹ Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

2/4 Akademicheskii Prosp., 634055 Tomsk, Russia

² National Research Tomsk Polytechnic University

30 Lenina Prosp., Tomsk 634050, Russia

✉ elenak@ispms.ru

Abstract. Industrial waste recycling is not only linked to significant environmental challenges but also to the recovery of material resources. Typically, these recovered materials are reused within the same technological niche where the waste was generated, often through remelting or adding them to the charge. This study presents an alternative approach that enables the production of a functional powder product from steel swarf during the recycling process, which can subsequently be utilized in the creation of powder metal matrix composites. The initial structure of the swarf, following the turning of a steel billet, was examined using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) analysis after a processing complex involving additional oxidation and grinding. This analysis aimed to assess the degree of transformation in the structural-phase state of the steel swarf during its processing. It was observed that the swarf post-turning exhibited a complex morphological structure with an uneven distribution of oxygen and carbon. The oxygen present in the initial state of the swarf was insufficient to form a noticeable volume of oxides detectable by X-ray diffraction. However, SEM revealed individual oxide inclusions, each no more than 5 μm in size, located sporadically. Additional oxidation followed by grinding in a vibrating mill altered the structure of the steel swarf, increasing the volume fraction of oxide phases. The study's findings indicate that the resulting powder from recycled steel swarf is essentially a metal matrix composite with oxide inclusions based on an iron matrix, which holds potential for various future powder technologies.

Keywords: steel swarf, grinding, oxidation, structure, iron oxides, composite powders, sintering

Acknowledgements: This research was funded by a grant from the Russian Science Foundation and a subsidy from the Administration of the Tomsk Region, No 22-1320031, <https://rscf.ru/project/22-13-20031/>

For citation: Korosteleva E.N., Nikolaev I.O. Evolution of the structural-phase state of steel swarf during its processing into a powdered product. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(4):6–16. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-4-6-16>

Введение

В рамках стратегии ресурсоэффективности и утилизации отходов производства предпочтительно использовать технологии порошковой металлургии. Наиболее наглядно это представлено при переработке металлических отходов в машиностроительной отрасли [1–3]. Значительный вклад в совокупный объем отходов производственных цепочек в машиностроении дает металлообработка на различных станках. Независимо от вида обработки и используемого инструмента при изготовлении любой детали всегда образуется металлическая стружка, которая чаще всего утилизируется как металлический лом в металлургических процессах [2; 3; 5–7].

Отходы металлообработки традиционно рассматриваются как ресурсы для повторного использования либо в процессе переплавки, либо как шихта для объемных порошковых заготовок и нанесения покрытий [1; 2; 4–13]. Диапазон исследуемых материалов может быть достаточно широк – от традиционных сталей и чугунов [5; 6] до цветных металлов и спла-

вов [13–15]. Как правило, на первом этапе переработки отходов металлообработки стараются решить задачу их очистки от сопутствующих примесей и загрязнений [16–19]. В основном к ним относят органические загрязнения, связанные с использованием различных смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ), и избыточное содержание кислорода как результат окислительных процессов при станочной обработке и хранении отходов [16]. С другой стороны, «вредные» примеси и загрязнения можно рассмотреть в качестве источников дополнительных элементов для формирования функциональной многокомпонентной структуры в перерабатываемых отходах с их последующим переходом в порошкообразный вид.

Предпосылками для такой задачи являются несколько факторов. Во-первых, структура стружки отличается от исходной металлической заготовки за счет сформированной в результате резания дефектной структуры [20]. Во-вторых, большое значение имеют влияние режимов и среды обработки с использованием охлаждающей жидкости, окислительные

процессы и т.п. В-третьих, стружка представляет собой достаточно активированный материал, который можно подвергнуть дополнительной обработке, включая окисление и дробление, и довести до порошкообразного вида [19; 21; 22].

Если рассматривать отходы обработки стальных заготовок, то полученная стружка может служить удобным сырьем для приготовления порошковых композиций с определенным сочетанием компонентов. В частности, избыток кислорода и продуктов окисления в отходах металлообработки стальных заготовок можно рассматривать как источник для формирования оксидных включений в стальной матрице. Предполагаемая комбинация компонентов ($\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{FeO}$) может выступать в качестве прекурсора для дальнейшего использования в других многокомпонентных порошковых композициях [21–23]. Например, сформированные после переработки стальной стружки оксидные фазы наряду с самим железом могут активно взаимодействовать с титаном, алюминием или другими элементами [24; 25], что открывает перспективы к развитию новых металломатричных композитов. В этом случае возникает необходимость превращения фрагментов стальной стружки в порошок с определенными фазовым составом, морфологией и дисперсностью частиц для дальнейшего использования в порошковых смесях.

Известно несколько способов дробления, которые можно использовать для измельчения стальной стружки: электрофизические [8] или простые механические методы [19]. В зависимости от цели применения порошковых заготовок определяются технологические параметры дробления для получения порошковых частиц необходимых размеров из перерабатываемых отходов. Чаще всего используется механический размол с помощью измельчителей или вибромельниц со стальными шарами [19; 21]. Очевидно, что на каждом этапе обработки происходит трансформация структуры стружки.

К сожалению, исследований в этой области на данный момент очень мало, поэтому сложно спрогнозировать возможную эволюцию структурно-фазового состояния отходов металлообработки с перспективой дальнейшего использования. Если рассматривать продукты переработки стальной стружки как потенциальные компоненты в порошковых смесях, то представляет интерес изучение эволюции структуры стальной стружки от начальной токарной обработки до приведения ее в порошкообразный вид с использованием дополнительного окисления и измельчения. Такой анализ будет иметь большое значение при разработке новых композиционных материалов с оксидными включениями. Это и было целью настоящей работы.

Методика исследований

В качестве материала для исследования использовались отходы металлообработки стальных заготовок из углеродистой стали 45 как наиболее распространенного сплава в машиностроительных производствах. Его химический состав в соответствии с ГОСТ 1050-2013 приведен ниже, мас. %:

C	0,42–0,50
Si	0,17–0,37
Cu	≤ 0,25
As	≤ 0,08
Mn	0,50–0,80
Ni	≤ 0,25
P	≤ 0,035
Cr	≤ 0,25
S	≤ 0,04

Стальная стружка была получена на машиностроительном предприятии после операции торцевания без использования СОЖ. Ее общий вид в исходном состоянии, металлографическое изображение микроструктуры ее фрагментов после травления 4 %-ным водным раствором азотной кислоты, а также фазовый состав и морфология поверхности после станочной обработки представлены на рис. 1. Стоит отметить, что результаты рентгенофазового анализа (РФА) стружки из стали 45 не выявили линий оксидных фаз и показали практически стандартный набор фаз, характерный для этого сорта стали (рис. 1, з), что согласуется с результатами, представленными в работе [26]. Размеры фрагментов стружки после обработки стальной заготовки на станке составляли 3–7 мм в ширину и 10–30 мм в длину, поэтому для их уменьшения потребовалось измельчение с использованием вибромельницы конструкции ИФПМ СО РАН (Россия). Измельчение проводили в воздушной среде в течение 10 ч в присутствии стальных шаров диаметром 15 мм при соотношении масс стружки и шаров 1:30.

Несмотря на условия металлообработки и связанные с этим процессы температурных колебаний, насыщения кислородом и наклепом, стружка оставалась пластичной, что затрудняло процесс дробления. В связи с этим было использовано дополнительное окисление фрагментов стружки, которое повысило их хрупкость и позволило получить порошкообразный материал с широким диапазоном дисперсности частиц – от 50 до 350 мкм. Для оценки прессуемости и спекаемости полученного порошка были спрессованы цилиндрические образцы высотой 10–13 мм, диаметром 10 мм, которые спекали в вакуумной печи в диапазоне температуре от 800 до 1200 °С с выдержкой 60 мин. При расчете пористости использовали выражение

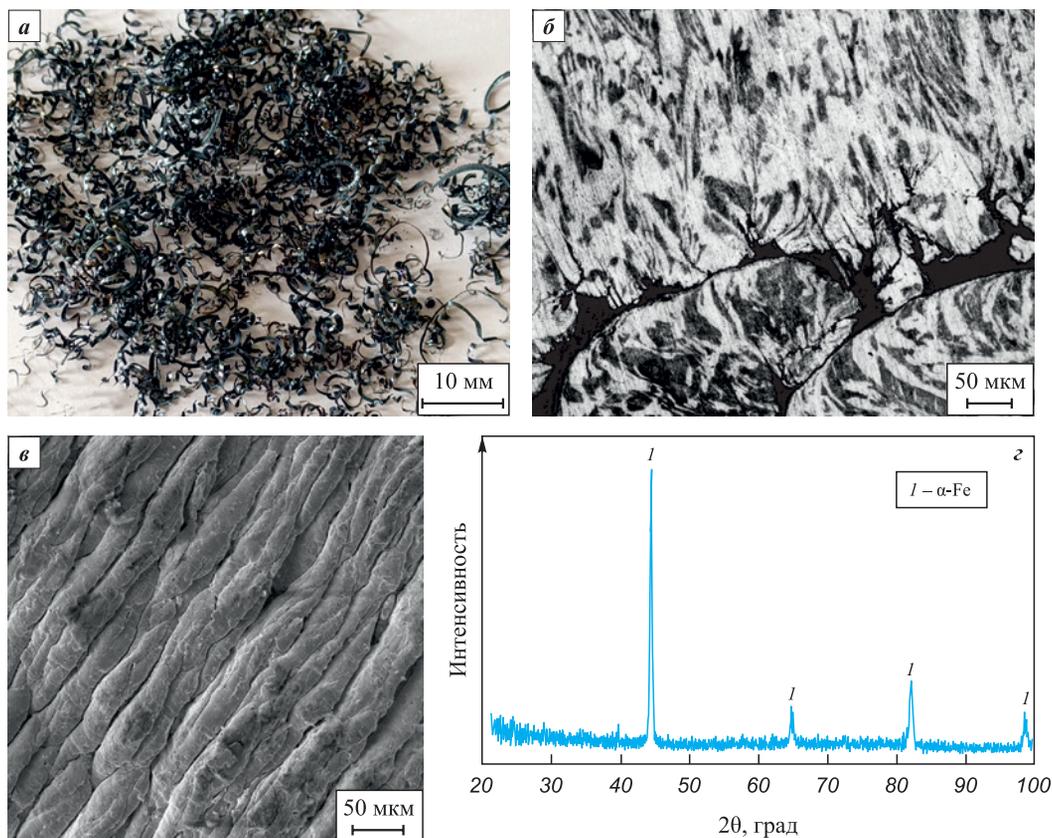


Рис. 1. Общий вид стружки из стали 45 (а), микроструктура ее фрагментов (б), РЭМ-изображение одного из участков поверхности (в) и фазовый состав после металлообработки (г)

Fig. 1. General appearance of steel swarf (a), microstructure of its fragments (b), SEM image of one of the surface areas (c), and their phase composition (d) after machining

$$\theta = \left(1 - \frac{\rho_{\text{обр}}}{\rho_{\text{теор}}} \right) \cdot 100 \%,$$

где $\rho_{\text{обр}}$ – реальная плотность образца, г/см³; $\rho_{\text{теор}}$ – рассчитанная аддитивным методом плотность порошковых частиц из переработанной стальной стружки, в которых не менее 30 об. % занимает оксидная фаза, остальное – твердый раствор на основе железа, соответствующий стали 45.

Поскольку количественные значения доли оксидов имеют усредненный характер, то точную величину теоретической плотности определить сложно, поэтому для оценки содержания пор дополнительно использовали метод количественной металлографии. Структурно-фазовые изменения стальной стружки исследовали, сравнивая результаты структурного и элементного анализов и морфологии ее фрагментов в исходном состоянии после токарной обработки стальной заготовки и комплекса последующих действий – процедур окисления, измельчения, прессования и вакуумного спекания.

Исследования проводились с использованием оптической металлографии, рентгенофазового анализа

(РФА), растровой электронной микроскопии (РЭМ) с энергодисперсионным микроанализом на оборудовании Томского регионального центра коллективного пользования НИУ ТГУ и Центра коллективного пользования ИФПМ СО РАН: оптическом микроскопе AXIOVERT-200MAT («Carl Zeiss», Германия), рентгеновских дифрактометрах XRD («Shimadzu 6000», Япония) и ДРОН-8 (НПП «Буревестник», Россия), сканирующем электронном микроскопе MIRA 3LMU («TESCAN», Япония).

Результаты и их обсуждение

Предварительный анализ стальной стружки показал, что после металлообработки без использования СОЖ на ее поверхности формируется высокодефектная структура (рис. 2). Элементный анализ выявил неоднородное распределение углерода и кислорода (рис. 2, в, г). Присутствие заметного количества кислорода на поверхности стружки предполагает формирование определенного объема оксидов железа, но проведенный РФА не смог зафиксировать оксидные фазы (рис. 1, г) в необходимом для идентификации объеме.

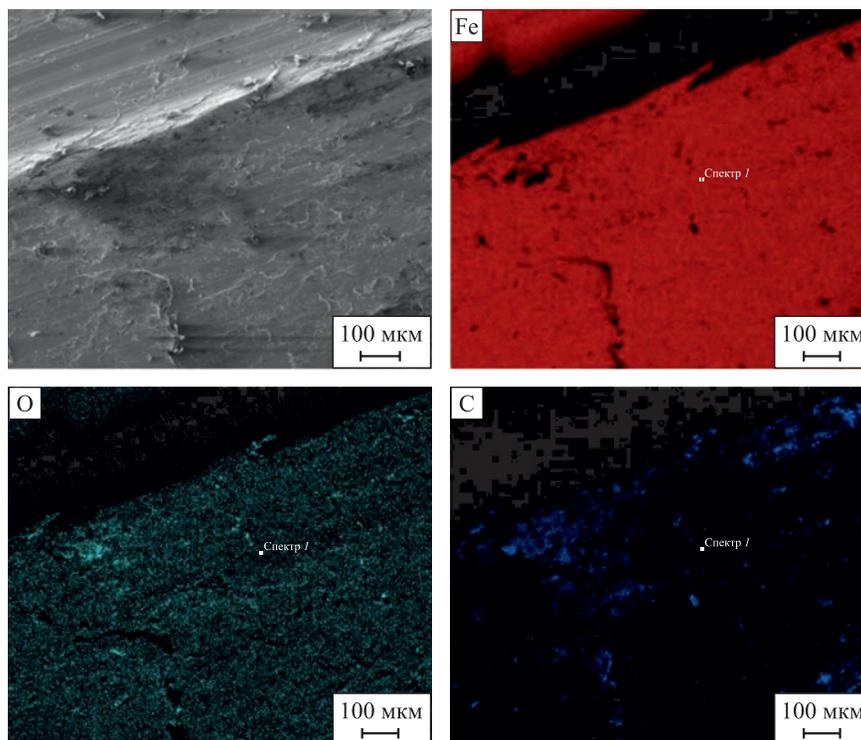


Рис. 2. РЭМ-изображение поверхности среза и карты распределения железа, кислорода и углерода в стальной стружке после обработки заготовки из стали 45

Fig. 2. SEM image of the cut surface and elemental distribution maps of iron, oxygen, and carbon in the steel swarf after processing the steel 45 billet

Можно предположить, что при первичной металлообработке сопутствующие окислительные процессы преимущественно способствуют формированию аморфных оксидных пленок, не видимых для РФА, и не позволяют сформировать кристаллиты оксидов железа в заметном количестве. Исследование с помощью РЭМ при большом увеличении позволило выявить отдельные включения, которые можно

отнести к оксидам железа в соответствии с картой распределения элементов в локальной области поверхности стружки (рис. 3), но их размер и количество выходят за рамки чувствительности рентгеновского дифрактометра.

Поскольку стальная стружка после токарной обработки оставалась пластичной, а содержание оксидных фаз оказалось незначительным, то было при-

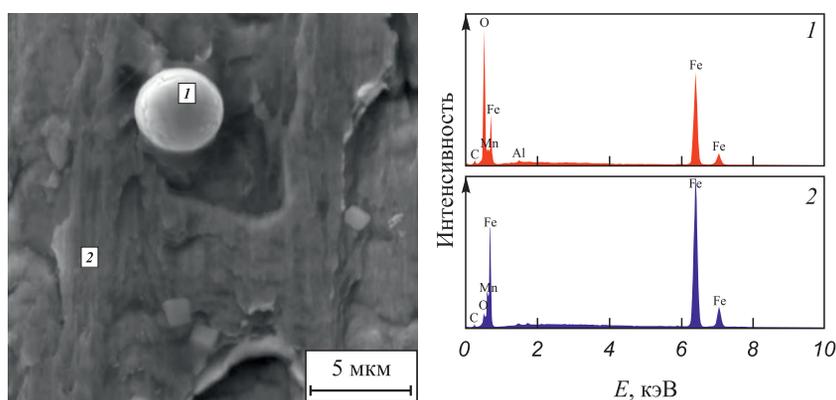


Рис. 3. РЭМ-изображение ($\times 10\,000$) и результаты спектрального анализа (ЭДС) локальных точек на поверхности стальной стружки

1 – область, соответствующая спектру оксида железа; 2 – область основного материала

Fig. 3. SEM image ($\times 10,000$) and EDX spectral analysis results of local points on the surface of the steel swarf

1 – area corresponding to the iron oxide spectrum; 2 – area of the base material

нято решение дополнительно окислить фрагменты стружки с целью не только увеличения содержания оксидов железа, но и для повышения хрупкости стружки. Таким образом, процесс окисления позволит решить сразу 2 задачи – добиться эффективного измельчения стружки и повысить объемное содержание оксидов железа. Были использованы наиболее простые способы его реализации: с использованием нагрева на воздухе или выдержки в воде с последующей сушкой.

Несмотря на простоту с технологической точки зрения задачу окисления стружки из углеродистой стали, необходимо учитывать специфику окисления железа. Как известно, железо образует несколько оксидов – FeO, Fe₂O₃ и Fe₃O₄. Сам процесс окисления также проходит несколько стадий, где при определенных условиях один оксид переходит в другой или же может служить барьером для его формирования. Также существуют определенные температурные режимы, предопределяющие формирование конкретной группы оксидов [27].

В случае нагрева стальной стружки в муфельной печи на воздухе до 400 °С результаты РФА показали, что после такой термической обработки в стружке не только удался наклеп от металлообработки, что затрудняло измельчение в вибромельнице, но и формировались в небольшом объеме карбидосодержащие фазы на основе Fe₂C, FeC, FeCO₃ или Fe(CO)₅ (рис. 4, а). Поскольку линий этих фаз выявлено мало и интенсивность их очень слабая, то корректно идентифицировать такие фазы сложно и поэтому требуется отдельное исследование. Допускается, что в данном случае может иметь место смесь фаз карбидного или оксикарбидного характера, сформированная преимущественно на поверхности фрагментов стружки.

Поскольку основная задача эксперимента стояла в тестировании разных способов повышения содержания оксидов железа в стальной стружке, то рентгенофазовый анализ проводили с упором на идентификацию тех из них, которые не были выявлены РФА после данной термообработки.

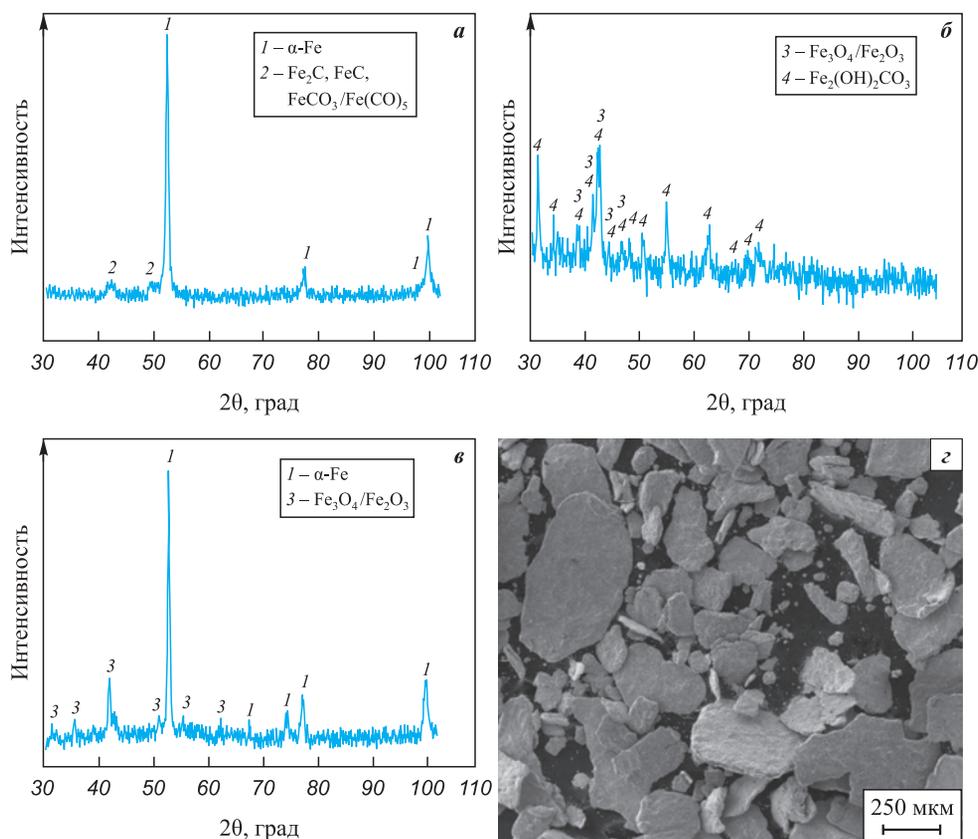


Рис. 4. Фазовый состав (а–в) и общий вид (г) измельченной металлической стружки из стали 45
а – стружки после отжига на воздухе в муфельной печи при $t = 400$ °С;
б – осажженной взвеси после испарения из водного раствора со стальной стружкой;
в и г – стружки после выдержки в воде в течение 48 ч и сушки при комнатной температуре

Fig. 4. Phase composition (a–c) and general appearance (d) of metal ground steel 45 swarf
а – swarf after annealing in air in a muffle furnace at 400 °С;
б – precipitated suspension after evaporation from an aqueous solution with steel swarf;
в and d – swarf after soaking in water for 48 h and drying at room temperature

Другой вариант окисления связан с наиболее простым и доступным способом выдержки в воде не менее 48 ч. Смачивание водой с последующей сушкой на воздухе при комнатной температуре фрагментов стальной стружки уже через 48 ч позволили зафиксировать с помощью РФА до 30–40 об. % оксидов железа (рис. 4, в), где также существует проблема разделения фаз магнетита Fe_3O_4 и $\gamma-Fe_2O_3$ методом рентгеновской дифракции [28; 29], что требует отдельного изучения. Параллельно рассмотрен вариант получения порошкообразных фрагментов из отходов стружки путем осаждения взвеси продуктов размола стружки стали 45 из воды после ее испарения (рис. 4, б).

После высушивания водяного раствора был получен мелкий порошок, фазовый анализ которого показал сложную конфигурацию дигидроксокарбоната железа $Fe_2(OH)_2CO_3$ в присутствии оксидов железа. Поскольку такой порошковый продукт имел очень сложный состав (что требует отдельного изучения) и продуктивность метода существенно ниже, чем при использовании обычного смачивания в воде, сушки и последующего измельчения, то для дальнейших исследований ограничались отсеянным порошком из измельченной стружки после выдержки в воде.

Структурно-фазовый и элементный анализы доокисленной и измельченной стружки показали,

что в процессе выбранной комплексной обработки с окислением в воде и интенсивным механическим дроблением фрагменты стальной стружки из стали 45 трансформируются в композитный металло-матричный порошковый материал (рис. 5), частицы которого состоят из матрицы на основе $\alpha-Fe$, а включениями являются оксиды железа Fe_2O_3 или Fe_3O_4 . Стоит отметить, что оксидные фазы формируются преимущественно на поверхности измельченных фрагментов окисленной стружки (рис. 5, а), тогда как внутри частиц сохраняется исходная структура.

Стружка при дроблении фрагментировалась на частицы в широком диапазоне размеров – от крупных фрагментов (300–350 мкм) до мелких (20–50 мкм). Присутствие заметного количества оксидов (не менее 30 об. %) может вызвать затруднения при компактировании полученного порошка, поэтому для проверки были спрессованы образцы при небольшом давлении прессования (350–400 МПа) и без добавления каких-либо пластификаторов.

Несмотря на наличие оксидов, порошок хорошо прессовался, и при выбранной нагрузке пресса остаточная пористость полученных образцов составила около 40 %. Последующее вакуумное спекание спрессованных образцов привело к снижению доли пор на фоне усадки, интенсивность которой увеличивается с ростом температуры спекания (см. таблицу).

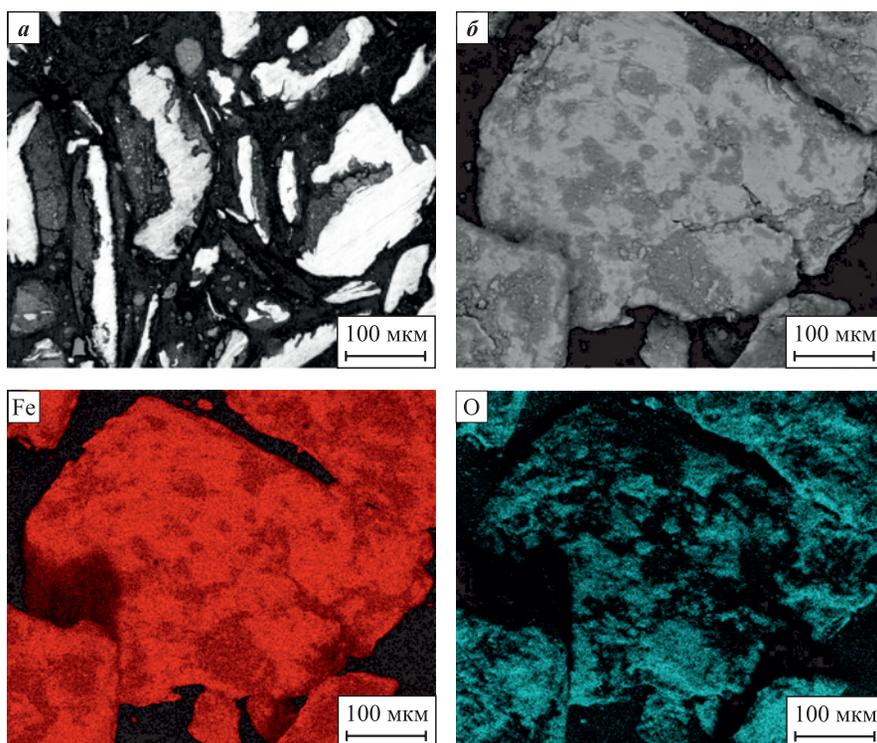


Рис. 5. Металлографическое (а) и РЭМ (б) изображения дробленых частиц обработанной стальной стружки с картами распределения железа и кислорода

Fig. 5. Metallographic (a) and SEM (b) image of crushed particles of treated steel swarf with elemental distribution maps of iron and oxygen

Относительное изменение объема и пористости прессовок из переработанной стальной стружки после вакуумного спекания

Relative change in volume and porosity of compacts from recycled steel swarf after vacuum sintering

Температура спекания, °С	$\Delta V/V_0$, %	$\Delta\theta/\theta_0$, %
1000	5,9	4,2
1200	25,0	10,5

Структурно-фазовое состояние спеченной при 1000 °С прессовки из порошка переработанной стальной стружки представлено на рис. 6. Результаты РФА полученных прессовок показали, что сформированная после обработки группа оксидов железа Fe_3O_4/Fe_2O_3 переходит в монооксид FeO, а основной фазой является α -Fe (рис. 6, а). Зона межчастичных контактов в большей степени наполнена оксидными компонентами, тогда как основная область частиц практически свободна от кислорода (рис. б). Такая конфигурация элементов структуры сдерживает спекание фрагментированных частиц стальной стружки за счет препятствия в виде оксидсодержащей периферии. Насыщенные кислородом протяженные области в частицах порошка из переработанной стружки в перспективе могут играть активную роль при контактном взаимодействии

с другими порошковыми компонентами, такими как алюминий или титан [24], и участвовать в сопутствующих реакциях восстановления или синтеза интерметаллидов, что является отдельной темой исследований. Стоит отметить, что сформированное структурно-фазовое состояние переработанной до порошкообразного вида стальной стружки может быть интересно в контексте других перспектив использования [28; 29], где актуально присутствие оксидов железа.

Выводы

1. Стальная стружка после токарной обработки заготовок из стали 45 обладает специфическими структурными особенностями вследствие связанных с обработкой деформационных и физико-химических процессов. В исходном состоянии она демонстрирует структуру с неоднородным распределением углерода и кислорода с их локализацией в отдельных местах в виде мелкодисперсных включений в стальной основе.

2. Результаты РФА стружки в исходном состоянии выявили фазовый состав, идентичный составу заготовки из стали 45, при этом фрагменты стружки оставались пластичными. Дополнительное окисление отходов металлообработки в воде способствует

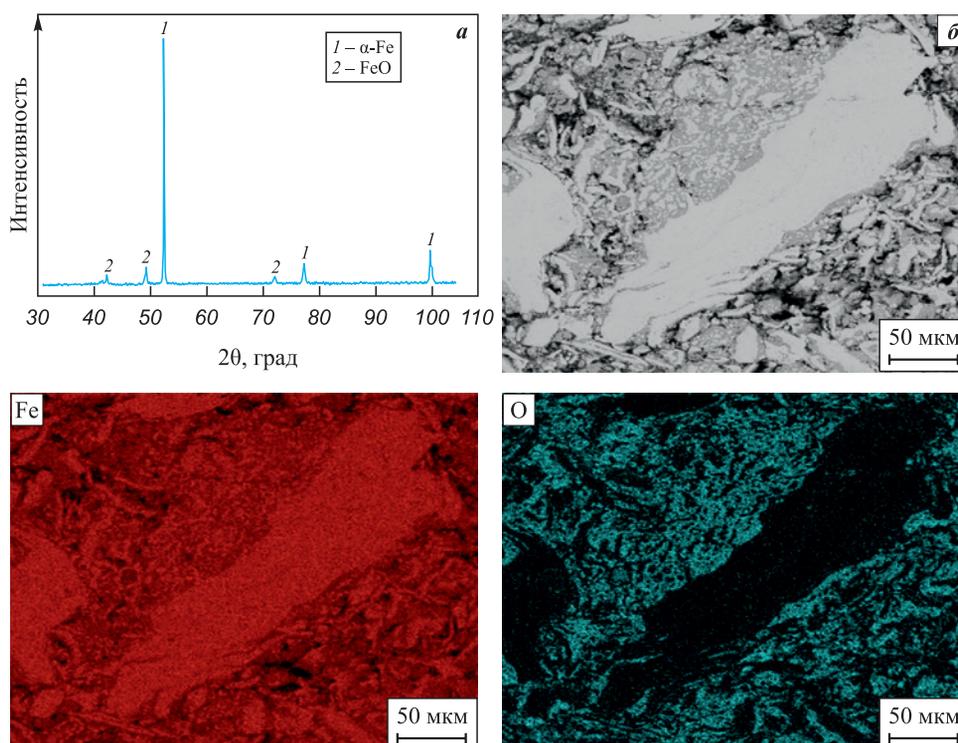


Рис. 6. Фазовый состав (а), микроструктура (б) и карты распределения железа и кислорода в спеченной при $t = 1000$ °С прессовке из порошка переработанной стальной стружки

Fig. 6. Phase composition (a), microstructure (b) and elemental distribution maps of iron and oxygen in the compact sintered at 1000 °C from recycled steel swarf powder

росту оксидной фазы и облегчает процесс измельчения стружки в вибромельнице до получения частиц размером 50–350 мкм.

3. Анализ полученных порошков из измельченной в вибромельнице окисленной стружки из стали 45 показал, что частицы порошка представляют собой металломатричный порошковый продукт с оксидными включениями преимущественно в поверхностных слоях, который, несмотря на присутствие оксидов железа не менее 30 об. %, хорошо прессуется и спекается, демонстрируя объемную усадку и сокращение пористости.

4. Формируемые в измельченных фрагментах стружки протяженные области оксидных фаз являются активными структурными включениями, которые могут взаимодействовать с дополнительными порошковыми компонентами, содержащими другие элементы, например алюминий или титан, что позволяет рассматривать исследуемый порошок из стальной стружки как потенциальный прекурсор или оксидсодержащий компонент для получения многокомпонентных металломатричных композитов с оксидной фазой с использованием отходов машиностроительного производства.

Список литературы / References

1. Ровин С.Л., Калиниченко А.С., Ровин Л.Е. Возвращение дисперсных металлоотходов в производство. *Литье и металлургия*. 2019;(1):45–48. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2019-1-45-48>
 Rovin S.L., Kalinichenko A.S., Rovin L.E. The return of the dispersed metal waste into production. *Litiyo i metallurgiya*. 2019;(1):45–48. (In Russ.). <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2019-1-45-48>
2. Ottink T., Veceli N., Foreman M.R.StJ. Petranikova M. Novel approach to recycling of steel swarf using hydrometallurgy. *Resources, Conservation and Recycling*. 2022;185:106450. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106450>
3. Ровин С.Л., Ровин Л.Е., Заяц Т.М., Валицкая О.М. Переработка стружки черных металлов. *Литье и металлургия*. 2017;(4):94–101. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2017-4-94-101>
 Rovin S.L., Rovin L.E., Zayats T.M., Valitskaya O.M. Recycling of ferrous metal shavings. *Litiyo i metallurgiya*. 2017;(4):94–101. (In Russ.). <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2017-4-94-101>
4. Bendikiene R., Ciuplys A., Kavaliauskiene L. Circular economy practice: From industrial metal waste to production of high wear resistant coatings. *Journal of Cleaner Production*. 2019;229:1225–1232. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.068>
5. Дьяконов О.М. Получение металлургических брикетов на основе стружко-порошковых композиций горячим прессованием. *Литье и металлургия*. 2011;(4):129–137.
6. Hankel J., Jager S., Weber S. Development of a recycling strategy for grinding sludge using supersolidus liquid phase sintering. *Journal of Cleaner Production*. 2020;263:121501. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121501>
7. Jäger S., Weber S. Upcycling strategy of grinding swarf by super solidus liquid phase sintering. *Procedia CIRP*. 2020;90:546–551. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2020.01.079>
8. Агеева Е.В., Латыпов Р.А., Агеев Е.В. Оценка износостойкости электроискровых покрытий, полученных с использованием электроэрозионных порошков быстрорежущей стали. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2015;(1):71–76. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2015-1-71-76>
 Ageeva E.V., Latypov R.A., Ageev E.V. Evaluation of wear resistance of electrospark coatings fabricated using electroerosion powders of high-speed steel. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2015;(1):71–76. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2015-1-71-76>
9. Saini S., Singh K. Recycling of steel slag as a flux for submerged arc welding and its effects on chemistry and performance of welds. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2021;(114):1165–1177. <https://doi.org/10.1007/s00170-021-06866-1>
10. Mahmood K., Syed W.U.H., Pinkerton A.J. Innovative reconsolidation of carbon steel machining swarf by laser metal deposition. *Optics and Lasers in Engineering*. 2011;49:240–247. <https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2010.09.014>
11. Хлыбов А.А., Беляев Е.С., Беляева С.С., Гетмановский Ю.А., Явтушенко П.М., Рябцев А.Д., Демченко А.И. Способ получения изделий горячим изостатическим прессованием карбидосталей из стружковых отходов металлорежущего производства: Патент 2775243 (РФ), 2022.
12. Смирнов А.Г. Способ пакетирования лома и отходов черных металлов: Патент 2329311 (РФ) 2008.
13. Afshari E., Ghambari M., Abdolmalek H. Production of CuSn10 bronze powder from machining chips using jet milling. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2017;(92):663–672. <https://doi.org/10.1007/s00170-017-0126-3>
14. Anas N.S., Ramteke K.N., Kumar R.A., Chouhan R.N., Agnihotri A. Effect of compaction pressure on cold compaction of AA2024 swarf generated during milling operation. *Materials Today: Proceedings*. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.09.106>
15. Логинов Ю.Н., Загиров Н.Н., Иванов Е.В. Оценка уровня упрочнения стружки из алюминиевого сплава, предназначенной для последующей обработки давлением. *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. 2021;23(1):45–55. <https://doi.org/10.17212/1994-6309-2021-23.1-45-55>
 Loginov Yu.N., Zagirov N.N., Ivanov E.V. Evaluation of the level of hardening of aluminum alloy chips intended for

- subsequent pressure treatment. *Obrabotka metallov (tehnologiya, oborudovanie, instrumenty)*. 2021;23(1):45–55. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17212/1994-6309-2021-23.1-45-55>
16. Дьяконов О.М. Обезвоживание и обезмасливание металлической стружки. *Литье и металлургия*. 2011;62(3):186–191.
 Dyakonov O.M. Dehydration and deoiling of metal swarf. *Litiyo i metallurgiya*. 2011;62(3):186–191. (In Russ.).
 17. Chang J.I., Lin J.J., Huang J.S., Chang Y.M. Recycling oil and steel from grinding swarf. *Resources, Conservation and Recycling*. 2006;49:191–201.
<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2006.03.014>
 18. Lee Ch.-M., Choi Y.-H., Ha J.-H., Woo W.-S. Eco-friendly technology for recycling of cutting fluids and metal chips: A review. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing – green Technology*. 2017;4(4):457–468. <https://doi.org/10.1007/s40684-017-0051-9>
 19. Разумов Н.Г., Масайло Д.В., Суфияров В.Ш., Силин А.О., Попович А.А., Гончаров И.С. Способ получения порошка из металлической стружки: Патент 2705748 (РФ). 2019.
 20. Ярославцев В.М. Новое представление о металлической стружке. *Наука и образование: научное издание МГТУ им. Н.Э. Баумана*. 2013;(2):1–10.
<https://doi.org/10.7463/0213.0541318>
 Yaroslavtsev V.M. New concept of metallic cutting waste. *Nauka i obrazovanie: nauchnoe izdanie MGTU im. N.E. Baumana*. 2013;(2):1–10. (In Russ.).
<https://doi.org/10.7463/0213.0541318>
 21. Mendonca P., Dias O., Melo M. Evaluation of high-energy milling efficiency in stainless steel with addition of vanadium carbides. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2018;(95):3093–3099.
<https://doi.org/10.1007/s00170-017-1297-7>
 22. Mendonca P., Olivera V., Olivera A. Comparison of the effect of carbide addition on particle size reduction on UNS S31803 steel chip millings. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2018;(98):1755–1761.
<https://doi.org/10.1007/s00170-018-2366-2>
 23. Коpec M., Józwiak S., Kowalewski Z. Fe–Al based composite reinforced with ultra-fine Al₂O₃ oxides for high temperature applications. *Journal of Theoretical and Applied Mechanics*. 2021;59(3):509–513.
<https://doi.org/10.15632/jtam-pl/138322>
 24. Коростелева Е.Н., Николаев И.О., Коржова В.В. Особенности формирования структуры спеченных порошковых материалов с использованием отходов металлообработки стальных заготовок. *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. 2022;24(4):192–205.
<https://doi.org/10.17212/1994-6309-2022-24.4-192-205>
 Korosteleva E.N., Nikolaev I.O., Korzhova V.V. Features of the structure formation of sintered powder materials using waste metal processing of steel workpieces. *Obrabotka metallov (tehnologiya, oborudovanie, instrumenty) (Metal Working and Material Science)*. 2022;24(4):192–205.
<https://doi.org/10.17212/1994-6309-2022-24.4-192-205>
 25. Коростелева Е.Н., Князева А.Г., Анисимова М.А., Николаев И.О. Роль примесей в изменении фазового состава в системе Al–Fe–C при спекании. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2023;17(2):5–13.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-2-5-13>
 Korosteleva E.N., Knyazeva A.G., Anisimova M.A., Nikolaev I.O. The impact of impurities on the Al–Fe–C system phase composition changes during sintering. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(2):5–13.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-2-5-13>
 26. Дьяконов О.М. Исследование физико-химических и механических свойств стальной и чугуной стружки. *Литье и металлургия*. 2009;(4):161–173.
<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2009-4-161-173>
 Dyakonov O.M. Investigation of physicochemical and mechanical characteristics of steel and cast iron chips. *Litiyo i metallurgiya*. 2009;(4):161–173. (In Russ.).
<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2009-4-161-173>
 27. Рябухин А.Г., Тепляков Ю.Н. Окисление железа на воздухе при температурах 520–600 °С (тонкие пленки). *Вестник ЮУрГУ. Серия: Математика, физика, химия*. 2003;(6):116–125.
 Ryabukhin A.G., Teplyakov Yu.N. Oxidation of iron in air at temperatures of 520–600 °C (thin films). *Vestnik YuUrGU. Seriya: Matematika, fizika, khimiya*. 2003;(6):116–125. (In Russ.).
 28. Ильин А.А. Получение оксида железа из металлических порошков. *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2019;62(5):62–70.
 Il'in A.A. Synthesis of iron oxide from metal powders. *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 2019;62(5):62–70. (In Russ.).
 29. Румянцев Р.Н., Ильин А.А., Ильин А.П. Механохимический синтез оксида железа путем взаимодействия металлических порошков с водой. *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2013;56(6):45–49.
 Rumyantsev R.N., Il'in A.A., Il'in A.P. Mechanochemical synthesis of iron oxide by interaction of metal powders with water. *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 2013;56(6):45–49. (In Russ.).

Сведения об авторах

Елена Николаевна Коростелева – к.т.н., доцент отделения машиностроения Инженерной школы новых передовых технологий, Национальный исследовательский Томский политехнический университет (НИ ТПУ); ст. науч. сотрудник лаборатории физики консолидации порошковых материалов, Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН)

 **ORCID:** 0000-0002-4363-3604

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

Иван Олегович Николаев – лаборант-исследователь лаборатории физики консолидации порошковых материалов, ИФПМ СО РАН

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

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

Information about the Authors

Elena N. Korosteleva – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor at the Department of Mechanical Engineering, School of Advanced Engineering Technologies, National Research Tomsk Polytechnic University; Senior Researcher at the Laboratory of Physics of Powder Material Consolidation, Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (ISPMS SB RAS)

 **ORCID:** 0000-0002-4363-3604

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

Ivan O. Nikolaev – Research Assistant at the Laboratory of Physics of Powder Material Consolidation, ISPMS SB RAS

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

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

Вклад авторов

Е. Н. Коростелева – определение цели работы, постановка задачи исследований, планирование экспериментов, проведение анализа и обобщение полученных результатов, написание и редактирование текста статьи.

О. И. Николаев – подготовка экспериментального материала и образцов, проведение структурных исследований, участие в обсуждении результатов, оформление иллюстраций.

Contribution of the Authors

E. N. Korosteleva – determined the research objective, formulated the research task, planned the experiments, analyzed and summarized the results, and wrote and edited the manuscript.

I. O. Nikolaev – prepared the experimental material and samples, conducted structural studies, participated in the discussion of the results, and prepared the illustrations.

Статья поступила 03.10.2023 г.
Доработана 10.04.2024 г.
Принята к публикации 12.04.2024 г.

Received 03.10.2023
Revised 10.04.2024
Accepted 12.04.2024



УДК 669.018.25.017

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-4-17-25>Научная статья
Research article

Экспериментальное исследование возможности получения материалов на основе метастабильной фазы Ti_2Fe с помощью взрывного прессования и термической обработки

А. В. Крохалев, В. О. Харламов [✉], Д. Р. Черников,
С. В. Кузьмин, В. И. Лысак

Волгоградский государственный технический университет
Россия, 400005, г. Волгоград, пр-т им. Ленина, 28

✉ harlamov_vo@mail.ru

Аннотация. Рассмотрены основные закономерности формирования структуры и фазового состава материалов системы Fe–Ti, перспективных для хранения водорода, при уплотнении взрывом порошковых смесей титана и железа. Установлено, что при использовании режима нагружения, обеспечивающего давление ударно-волнового сжатия $P = 11,5$ ГПа и разогрев в падающей ударной волне до 777 °С, происходит уплотнение порошковой смеси до практически беспористого состояния за счет равномерного пластического растекания частиц в направлении, перпендикулярном направлению ударного сжатия. При более жестком нагружении ($P = 12,5$ ГПа и $t = 831$ °С) также достигается монолитное состояние, но характер деформации частиц компонентов порошковой смеси принципиально изменяется: пластическая деформация частиц локализуется в их поверхностных слоях и имеет ярко выраженный струйный характер с образованием специфических «завихрений». Обнаружено влияние механизма пластического деформирования частиц порошка на процесс образования метастабильной интерметаллидной фазы Ti_2Fe с повышенной водородной емкостью. Установлено, что сплошные прослойки Ti_2Fe толщиной до 20 мкм формируются на границах контактирования частиц железа и титана лишь в случае реализации струйных течений поверхностных слоев частиц. Показано, что причиной подобного эффекта является локальный разогрев приконтактных областей до температуры выше 1085 °С, являющейся, в соответствии с диаграммой состояния системы Ti–Fe, минимальной для существования в ней жидкой фазы. Показано, что эффективным методом получения материалов на основе Ti_2Fe является совмещение взрывного прессования смеси порошков Fe и Ti и последующей термической обработки с нагревом до 1100 °С (реакционное спекание в присутствии жидкой фазы).

Ключевые слова: прессование порошков взрывом, метастабильный интерметаллид Ti_2Fe , водородная емкость, термическая обработка, реакционное спекание в присутствии жидкой фазы

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке ВолгГТУ в рамках научного проекта № 6/464-22.

Для цитирования: Крохалев А.В., Харламов В.О., Черников Д.Р., Кузьмин С.В., Лысак В.И. Экспериментальное исследование возможности получения материалов на основе метастабильной фазы Ti_2Fe с помощью взрывного прессования и термической обработки. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2024;18(4):17–25.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-4-17-25>

Experimental study of the feasibility of producing materials based on the metastable phase Ti_2Fe through explosive compaction and heat treatment

A. V. Krokhaliev, V. O. Kharlamov[✉], D. R. Chernikov,
S. V. Kuzmin, V. I. Lysak

Volgograd State Technical University
28 Lenin Prosp., Volgograd 400005, Russia

✉ harlamov_vo@mail.ru

Abstract. The primary regularities in the formation of the structure and phase composition of Fe–Ti system materials, which are promising for hydrogen storage under explosive compaction of titanium and iron powder mixtures, are considered. It has been established that under a loading regime ensuring shock-wave compression pressure $P = 11.5$ GPa and heating in the falling shock wave to 777 °C, the powder mixture is compacted to an almost non-porous state due to the uniform plastic flow of particles in a direction perpendicular to the direction of shock compression. Under more severe loading conditions ($P = 12.5$ GPa and $t = 831$ °C), a monolithic state is also achieved, but the deformation character of the powder mixture component particles changes fundamentally: plastic deformation of the particles is localised in their surface layers and has a pronounced jet character with the formation of specific “vortices”. The influence of the plastic deformation mechanism of powder particles on the formation process of the metastable intermetallic phase Ti_2Fe with increased hydrogen capacity has been discovered. It has been established that solid layers of Ti_2Fe up to 20 μm thick are formed at the contact boundaries of iron and titanium particles only in the case of jet flows of surface layers of particles. It has been shown that the cause of this effect is the local heating of the contact areas to a temperature above 1085 °C, which according to the phase diagram of the Ti–Fe system, is the minimum temperature for the existence of a liquid phase in it. It has been demonstrated that an effective method for producing materials based on Ti_2Fe is the combination of explosive compaction of Fe and Ti powder mixtures and subsequent heat treatment with heating to 1100 °C (reactive sintering in the presence of a liquid phase).

Keywords: explosive powder compaction, metastable intermetallic Ti_2Fe , hydrogen capacity, heat treatment, reactive sintering in the presence of a liquid phase

Acknowledgements: This research was supported by Volgograd State Technical University under the scientific project No. 6/464-22.

For citation: Krokhaliev A.V., Kharlamov V.O., Chernikov D.R., Kuzmin S.V., Lysak V.I. Experimental study of the feasibility of producing materials based on the metastable phase Ti_2Fe through explosive compaction and heat treatment. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(4):17–25. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-4-17-25>

Введение

Развитие водородной энергетики выдвигает постоянно возрастающие требования к системам аккумуляции водорода [1]. Наиболее перспективным и безопасным способом его хранения считается использование гидридообразующих интерметаллидов [2]. Так, например, объемная плотность водорода в гидридах на основе интерметаллидов составляет от ~ 60 до ~ 100 kg/m^3 , тогда как в газообразном состоянии даже при давлении 400 бар это всего лишь ~ 20 kg/m^3 [3]. Столь высокие значения водородной емкости позволяют создавать анодные материалы для металлгидридных аккумуляторов с разрядной емкостью, достигающей 400 $mA \cdot ч/г$ [1].

Кроме наиболее распространенного в настоящее время интерметаллида $LaNi_5$ одним из наиболее привлекательных материалов для хранения водорода считается интерметаллид $TiFe$, отличительными

особенностями которого являются низкая стоимость и способность работать при низких давлениях и температурах окружающей среды [1].

В настоящее время внимание большого количества исследователей [4–11] привлекает изучение возможности решения проблемы «активации» этого материала [12–15]. Дело в том, что $TiFe$ очень чувствителен к воздуху и образует пассивирующий слой, препятствующий поглощению водорода. Классический способ активации – это термообработка, заключающаяся в циклическом воздействии повышенной и комнатной температур при высоком давлении водорода [16]. Однако в настоящее время более перспективными считаются другие методы, такие как механическая обработка (шаровая мельница, холодная прокатка, кручение под высоким давлением) [8; 17–20], использование повышенного (по сравнению со стехиометрическим) содержания Ti [5; 9], добавление легирующих элементов Mn , Cr , Zr , Y и др. [6; 10; 21–23].

При использовании избытка Ti и легировании было обнаружено [5; 6; 9; 10; 21–23], что в структуре материала кроме TiFe появляются твердый раствор на основе β -Ti (называемый в некоторых работах ВСС-фазой или фазой Ti₄Fe) и интерметаллид Ti₂Fe, которые действуют как своего рода «ворота» для водорода [6–8]. В ряде исследований [4; 5; 9–11] кроме этого эффекта отмечается также некоторое общее увеличение водородной емкости материалов при первичном гидрировании, что свидетельствует о поглощении водорода не только основной фазой TiFe, но и вторичными – β -Ti и Ti₂Fe. Проведенный статистический анализ данных, полученных разными авторами для трехфазных материалов на основе TiFe, не требующих активации и содержащих в своем составе избыточное количество Ti и/или Mn и Zr, показал, что их водородная емкость при первичном гидрировании подчиняется закону аддитивности и может быть описана уравнением [24; 25]

$$H = 0,01537[\text{TiFe}] + 0,03213[\text{Ti}_2\text{Fe}] + 0,03847[\text{Ti}_4\text{Fe}],$$

где H – водородная емкость материала, мас. %; [TiFe], [Ti₂Fe] и [Ti₄Fe] – содержания в его составе соответствующих фаз, мас. %.

Как следует из приведенного уравнения, водородная емкость фазы TiFe в многофазном материале TiFe–Ti₂Fe–Ti₄Fe оказывается на уровне 1,54 мас. % H (что достаточно близко к приведенному в работе [10] экспериментальному ее значению для гидрида TiFeH, равному 1,7–1,85 мас. % H), емкость ВСС-твердого раствора Ti₄Fe соответствует 3,85 мас. % H (что незначительно превышает известную [9] емкость гидрида Ti₄FeH₈, равную 3,7 мас. % H), а емкость Ti₂Fe оказывается на уровне 3,21 мас. % H (что также оказывается чуть выше теоретической оценки, сделанной в работе [9], – 3,09 мас. % H для гидрида Ti₂FeH_{4,75}). Интересно отметить, что в присутствии вторичных фаз β -Ti и Ti₂Fe основная фаза TiFe, по видимому, не образует гидрид TiFeH₂ с максимальной возможной емкостью 1,80–1,98 мас. % H [10], что с лихвой компенсируется, однако, вкладом β -Ti и Ti₂Fe.

Вторым важным заключением, которое следует из статистического анализа [24; 25] и совпадает с выводами работы [9], является тот факт, что увеличение содержания β -Ti в структуре материалов на основе Ti и Fe приводит к уменьшению их обратимой водородной емкости, т. е. насыщение данной фазы водородом является необратимым. Способность отдавать накопленный водород интерметаллидом Ti₂Fe зависит от содержания в материале легирующих элементов: при их отсутствии или при легировании небольшим

количеством Mn насыщение водородом является обратимым [25], а при легировании Zr, обеспечивающим максимальное содержание Ti₂Fe в структуре материала, – необратимым [9; 25]. Это позволяет сделать вывод, что наиболее перспективным путем совершенствования материалов системы Ti–Fe, способным двукратно увеличить их обратимую водородную емкость, является поиск возможности без использования легирования повысить содержание Ti₂Fe в их структуре. Однако известные попытки решить эту проблему, основанные на сплавлении компонентов с последующим отжигом [16; 26; 27], закончились неудачей [5].

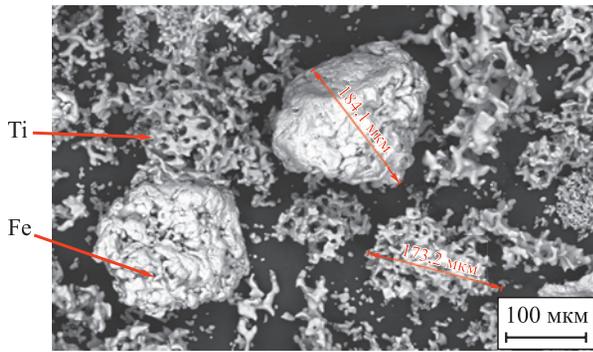
В данной работе рассмотрена возможность использования для этой цели взрывного прессования смеси порошков железа и титана. Отправным пунктом выбора указанного метода послужил общеизвестный факт достаточно частого образования интерметаллидов при сварке взрывом сталей и титановых сплавов [28; 29], а также тот факт, что при взрывном компактировании порошков и сварке взрывом область интенсивной пластической деформации на поверхности соединяемых компонентов формируется схожим образом [30; 31]. При этом использование порошка позволяет многократно увеличить площадь этой поверхности в объеме материала, а также уменьшить эффективные пути диффузии элементов при межфазном взаимодействии.

Методика исследования

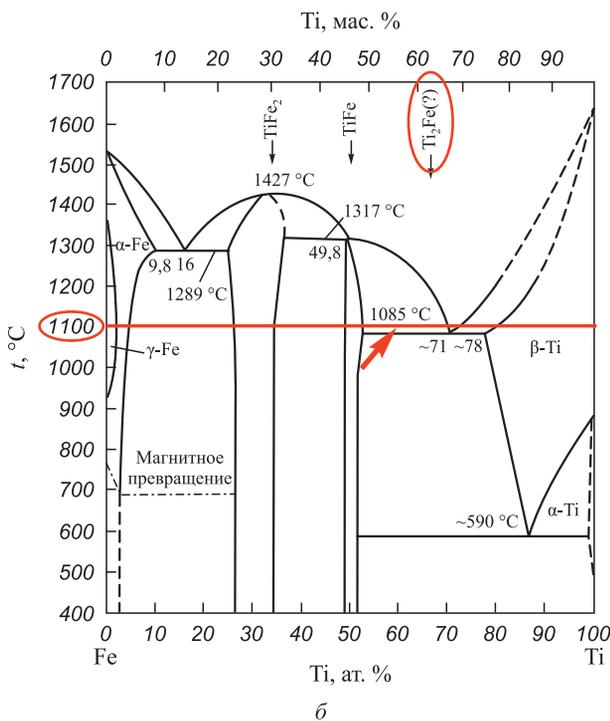
Для получения материалов использовали порошки титана марки ПТМ-1 и железа ПЖВ3 с размером частиц до 200 мкм коммерческого производителя в состоянии поставки. Частицы порошка Ti имели губчатую форму, а Fe – округлую с ярко выраженным поликристаллическим строением (рис. 1, а). Содержание компонентов в порошковой смеси составляло 36 мас. % Fe и 64 мас. % Ti, что практически совпадает со стехиометрическим составом Ti₂Fe (см. рис. 1, б) и обеспечивает одинаковое объемное содержание Fe и Ti в смеси.

Взрывное прессование осуществлялось путем размещения исходной порошковой смеси на поверхности стальной подложки и ее нагружения плоской нормально падающей детонационной волной через промежуточную прокладку, отделяющую продукты детонации от порошка (рис. 2). Расчет физических параметров сжатия, реализуемых в опытах, производился методом (P, U)-диаграмм [33]. Результаты расчетов представлены в таблице.

Исследование фазового состава, структуры и химического состава фаз полученных образцов проводили методами рентгеновского фазового анализа с помощью рентгеновского дифрактометра



а



б

Рис. 1. Вид частиц Fe и Ti в исходной порошковой смеси (а) и диаграмма (б) стабильного фазового равновесия в системе Fe–Ti [32]

Fig. 1. View of Fe and Ti particles in the initial powder mixture (a) and phase equilibrium diagram (b) in the Fe–Ti system [32]

D8 Advance («Bruker Optik GmbH», Германия) и растровой электронной микроскопии с использованием микроскопа Versa 3D (FEI, Чехия) с интегрированной системой микрорентгеноспектрального энергодисперсионного анализа Apollo-X (EDAX, США).

Параметры ударно-волнового сжатия порошковой смеси Parameters of shock-wave compression of powder mixture

Высота заряда, мм	Высота слоя порошка, мм	Толщина прокладки, мм	Скорость детонации взрывчатого вещества, км/с	Температура разогрева порошка, °C	Давление в отраженных волнах, ГПа
70	7,0	1,5	4,2	777	11,5
85				831	12,5

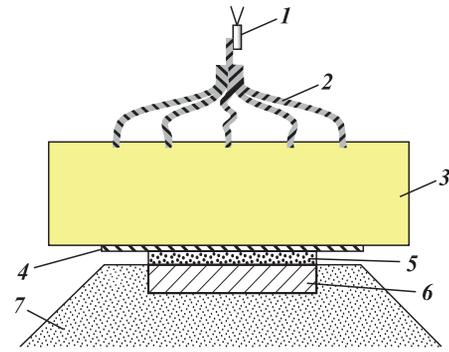


Рис. 2. Схема взрывного нагружения [33]

1 – электродетонатор; 2 – детонирующий шнур; 3 – заряд взрывчатого вещества; 4 – промежуточная прокладка; 5 – порошок; 6 – подложка; 7 – песчаная подушка

Fig. 2. Scheme of explosive loading [33]

1 – electric detonator; 2 – detonating cord; 3 – explosive charge; 4 – intermediate gasket; 5 – powder; 6 – substrate; 7 – sand pad

Результаты экспериментов

Исследование полученных взрывным прессованием материалов показало, что при использовании этого метода, обеспечивающего давление ударно-волнового сжатия на уровне $P = 11,5$ ГПа и температуру разогрева до 777 °C, порошковая смесь уплотняется до практически монолитного материала (рис. 3, а). При этом деформация частиц происходит за счет равномерного пластического течения, в результате которого они заметно сплющиваются по ходу ударного сжатия и раздаются в поперечном направлении. Следов изменения первоначального фазового состава обнаружить не удалось (рис. 3, в). Даже в непосредственной близости от межфазных границ химический состав фаз практически не изменился (рис. 3, б).

На более жестких режимах ударно-волнового сжатия ($P = 12,5$ ГПа и $t = 831$ °C) характер деформации частиц компонентов порошковой смеси принципиально меняется. Пластическая деформация локализуется в их поверхностных слоях и приобретает ярко выраженный струйный характер с образованием специфических «завихрений», подробно описанных в работах [33; 35].

При этом на межфазных поверхностях образуются сплошные прослойки интерметаллида толщиной до 20 мкм (рис. 4, б), который по химическому

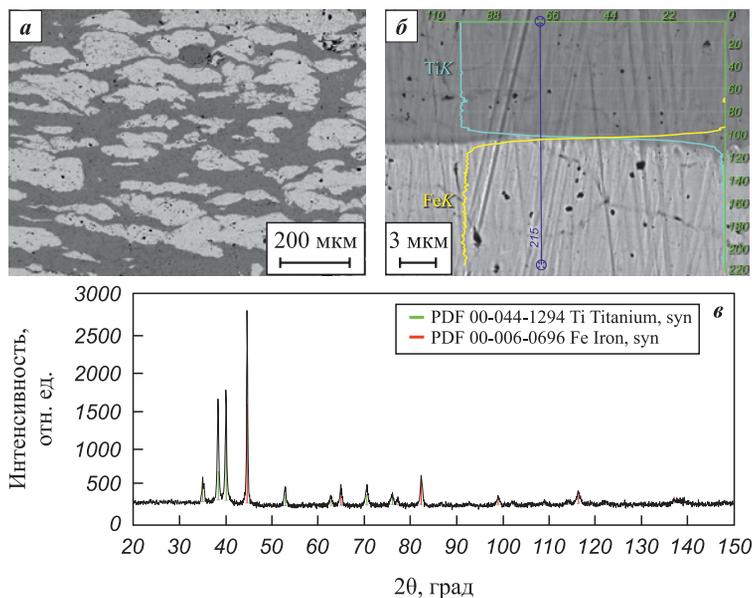


Рис. 3. Структура (а), химический (б) и фазовый (в) составы материалов, полученных в режиме нагружения: $t = 777\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 11,5\text{ ГПа}$

Fig. 3. Structure (a), chemical composition (b), and phase composition (c) of materials obtained under loading conditions: $t = 777\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 11.5\text{ GPa}$

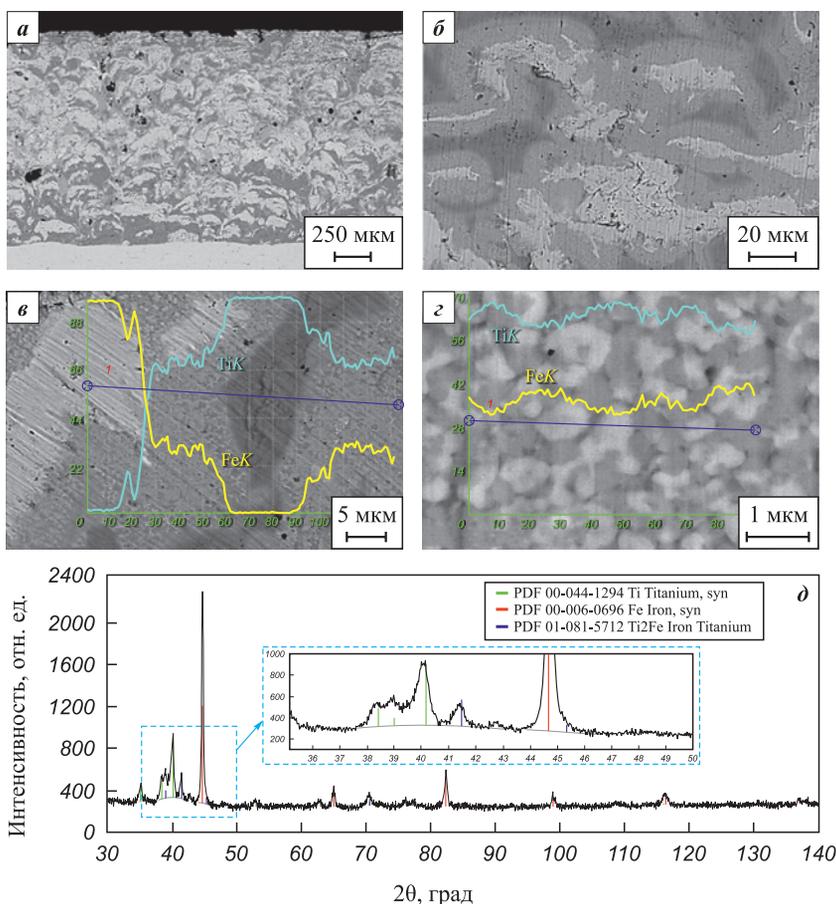


Рис. 4. Структура (а, б), химический (в, г) и фазовый (д) составы материалов, полученных в режиме нагружения: $t = 831\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 12,5\text{ ГПа}$

Fig. 4. Structure (a, b), chemical composition (c, g) and phase (d) composition of materials obtained under loading conditions: $t = 831\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 12.5\text{ GPa}$

составу (рис. 4, в) и кристаллическому строению (рис. 4, д) может быть идентифицирован как метастабильная фаза Ti_2Fe .

Детальное рассмотрение микроструктуры зоны взаимодействия компонентов исходной порошковой смеси указывает (рис. 4, з) на ее химическую неоднородность, выражающуюся в периодических (с периодом 1,5–2,0 мкм) колебаниях состава интерметаллида. При этом отклонение от среднего стехиометрического соотношения компонентов доходит до 7 %.

Обсуждение результатов

Полученные в результате проведенных исследований данные указывают, что механизм пластического деформирования частиц титана и железа при взрывном прессовании существенно влияет на процесс образования метастабильной фазы Ti_2Fe . Можно высказать несколько предположений о природе этого влияния. Наиболее правдоподобной выглядит гипотеза о том, что интерметаллид образуется в том случае, когда при ударно-волновой обработке в материале образуется жидкая фаза. Данное суждение, прежде всего, не противоречит опыту сварки взрывом титановых сплавов и сталей [28; 29; 36].

Поскольку температура контактного плавления в системе Ti–Fe невысока и составляет в соответ-

ствии с диаграммой состояния системы $1085\text{ }^\circ\text{C}$ (см. рис. 1), то ее достижение на границах частиц в случае взрывного прессования в режимах, обеспечивающих среднюю расчетную температуру разогрева $831\text{ }^\circ\text{C}$, при наличии струйных течений металла и крайней неоднородности температурного поля, является вполне вероятным. Неоднородность слоя образовавшегося интерметаллида в этом случае может быть результатом одновременного роста его зерен из достаточно большого числа центров кристаллизации в объеме жидкой фазы в условиях быстрого охлаждения за счет теплоотвода в «холодные» участки структуры и металлическую подложку.

Для проверки высказанной гипотезы прессовки, полученные в режиме нагружения, обеспечивающем равномерное пластическое течение материала частиц, и не имеющие в своем составе интерметаллидной фазы, подвергли нагреву до $1100\text{ }^\circ\text{C}$ в вакууме с выдержкой в течение 1 ч с последующим охлаждением в потоке аргона. В результате исходные компоненты прессовок полностью прореагировали друг с другом и сформировалась структура, состоящая из интерметаллидов $TiFe$ и Ti_2Fe (рис. 5, а, б).

Сопутствующие примеси внедрения – углерод, кислород и азот – оказались связанными в оксикарбонитриды титана (рис. 5, в), которые в результате коагуляции и коалесценции в жидкой фазе образо-

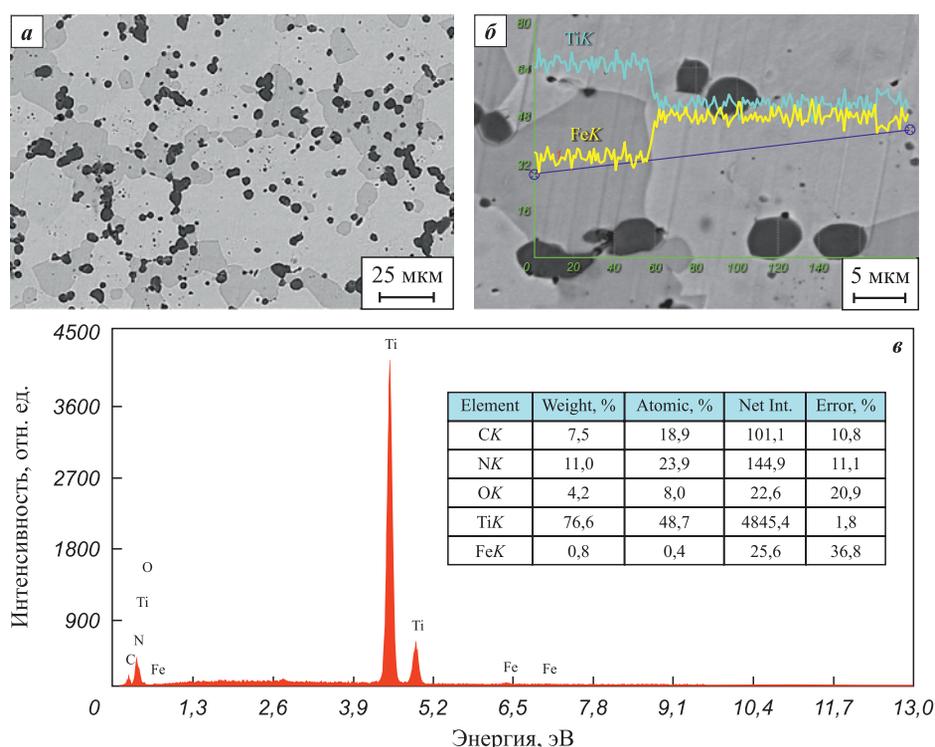


Рис. 5. Структура (а), химический состав интерметаллидных фаз (б) и оксикарбонитридных включений (в) материалов, полученных термической обработкой прессовок

Fig. 5. Structure (a), chemical composition of intermetallic phases (b) and oxycarbonitride inclusions (в) of materials obtained by heat treatment of compacts

вали достаточно крупные включения, равномерно распределенные в объеме материала (рис. 5, а, б). Переход части Ti в эти включения, по всей видимости, послужил основной причиной того, что кроме интерметаллидной фазы Ti₂Fe в структуре материала образовалась фаза TiFe. Решение этой проблемы требует увеличения (сверх стехиометрического) содержания Ti в исходной смеси порошков.

Вторым фактором, определившим наличие интерметаллида TiFe в структуре прессовок, полученных термической обработкой, явилось, вероятно, существенное увеличение длительности процесса межфазного взаимодействия при переходе от чисто взрывной обработки к сочетанию взрывной и термической, в результате чего вероятность образования стабильной фазы TiFe и растворения метастабильной фазы Ti₂Fe возросла.

Выводы

1. В условиях взрывного прессования смесей порошков железа и титана, обеспечивающих равномерную деформацию исходных частиц без струйных течений, наблюдается их уплотнение до практически беспористого состояния и сохранение исходного фазового состава смеси.

2. При использовании режимов прессования с локализованной пластической деформацией и струйными течениями материала частиц исходной порошковой смеси образуется химически неоднородный метастабильный интерметаллид Ti₂Fe в виде сплошных прослоек между частицами железа и титана.

3. Эффективным методом получения материалов с высоким содержанием метастабильного интерметаллида Ti₂Fe является совмещение взрывного прессования смеси порошков Fe и Ti с последующей термической обработкой в межкритическом интервале температур (реакционное спекание в присутствии жидкой фазы).

Список литературы / References

- Cuevas F., Amdisen M.B., Baricco M., Buckley C.E., Cho Y.W., De Jongh P., Latroche M. Metallic and complex hydride-based electrochemical storage of energy. *Progress in Energy*. 2022;4(3):032001. <https://doi.org/10.1088/2516-1083/ac665b>
- Tarasov B.P., Fursikov P.V., Volodin A.A., Bocharnikov M.S., Shimkus Y.Y., Kashin A.M., Lototsky M.V. Metal hydride hydrogen storage and compression systems for energy storage technologies. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021;46(25):3647–13657. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.085>
- Yartys V.A., Lototsky M.V. Laves type intermetallic compounds as hydrogen storage materials: a review. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022;916:65219.
- Guéguen A., Latroche M. Influence of the addition of vanadium on the hydrogenation properties of the compounds TiFe_{0.9}V_x and TiFe_{0.8}Mn_{0.1}V_x (x = 0, 0.05 and 0.1). *Journal of Alloys and Compounds*. 2011; 509(18):5562–5566. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.036>
- Ulate-Kolitsky E., Tougas B., Huot J. Hydrogenation of Ti_xFe_{2-x}-based alloys with overstoichiometric Ti ratio (x = 1.1, 1.15 and 1.2). *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021;46(77): 38363–38369. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.077>
- Manna J., Tougas B., Huot J. First hydrogenation kinetics of Zr and Mn doped TiFe alloy after air exposure and reactivation by mechanical treatment. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020;45(20):11625–11631. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.043>
- Lv P., Liu Z. Effect of high zirconium content on hydrogenation properties and anti-poisoning ability of airexposed TiFe alloy. *Journal of Materials Research and Technology*. 2019;8(6):5972–5983. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.09.072>
- Manna J., Tougas B., Huot J. Mechanical activation of air exposed TiFe + 4 wt% Zr alloy for hydrogenation by cold rolling and ball milling. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018;43(45):20795–20800. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.096>
- Ulate-Kolitsky E., Tougas B., Huot J. First hydrogenation of TiFe with addition of 20 wt.% Ti. *Hydrogen*. 2022;3(4):379–388. <https://doi.org/10.3390/hydrogen3040023>
- Patel A.K., Duguay A., Tougas B., Schade C., Sharma P., Huot J. Microstructure and first hydrogenation properties of TiFe alloy with Zr and Mn as additives. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020;45(1):787–797. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.239>
- Dematteis E.M., Capurso G., Jepsen J., Cuevas F., Latroche M. Fundamental hydrogen storage properties of TiFe-alloy with partial substitution of Fe by Ti and Mn. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021;874:159925. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159925>
- Schober T., Westlake D.G. Activation of FeTi for hydrogen storage: a different view. *Scripta Metallurgica*. 1981;15(8): 913–918. [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(81\)90277-5](https://doi.org/10.1016/0036-9748(81)90277-5)
- Silva B.H., Almeida J.M.P., Hernandez A.C., Gonçalves R.V., Zepon G. Pulsed laser activation method for hydrogen storage alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2024;53:885–890. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.12.143>
- Salman M.S., Lai Q., Luo X., Prathana C., Rambhujun N., Costalin M., Wang T., Sapkota P., Liu W., Grahame A., Tupe J., Aguey-Zinsou K.-F. The power of multifunctional metal hydrides: A key enabler beyond hydrogen storage. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022;920:165936. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165936>
- Lai Q., Sun Y., Wang T., Modi P., Cazorla C., Demirci U.B., Fernandez J.R.A., Leardini F., Aguey-Zinsou K.-F. How to design hydrogen storage materials? Fundamentals, synthesis, and storage tanks. *Advanced Sustainable Systems*. 2019;3(9):1900043. <https://doi.org/10.1002/adsu.201900043>

16. Reilly J.J., Wiswall R.H. Formation and properties of iron titanium hydride. *Inorganic Chemistry*. 1974;13(1): 218–222. <https://doi.org/10.1021/ic50131a042>
17. Lv P., Guzik M.N., Sartori S., Huot J. Effect of ball milling and cryomilling on the microstructure and first hydrogenation properties of TiFe+4 wt.% Zr alloy. *Journal of Materials Research and Technology*. 2019; 8(2):1828–1834. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.12.013>
18. Guo F., Namba K., Miyaoka H., Jain A., Ichikawa T. Hydrogen storage behavior of TiFe alloy activated by different methods. *Materials Letters: X*. 2021;9:100061. <https://doi.org/10.1016/j.mlblux.2021.100061>
19. Ulate-Kolitsky E., Tougas B., Neumann B., Schade C., Huot J. First hydrogenation of mechanically processed TiFe-based alloy synthesized by gas atomization. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021; 46(10):7381–7389. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.237>
20. Oliveira V.B., Beatrice C.A.G., Leal Neto R.M., Silva W.B., Pessan L.A., Botta W.J., Leiva D. R. Hydrogen absorption/desorption behavior of a cold-rolled TiFe intermetallic compound. *Materials Research*. 2021;24(6):e20210204. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2021-0204>
21. Yang T., Wang P., Xia C., Liu N., Liang C., Yin F., Li Q. Effect of chromium, manganese and yttrium on microstructure and hydrogen storage properties of TiFe-based alloy. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020; 45(21):12071–12081. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.086>
22. Park K.B., Ko W.S., Fadonougbo J.O., Na T.W., Im H.T., Park J.Y., Park H.K. Effect of Fe substitution by Mn and Cr on first hydrogenation kinetics of air-exposed TiFe-based hydrogen storage alloy. *Materials Characterization*. 2021;178:111246. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111246>
23. Faisal M., Suh J.Y., Lee Y.S. Understanding first cycle hydrogenation properties of Ti–Fe–Zr ternary alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021;46(5): 4241–4251. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.025>
24. Крохалев А.В., Черников Д.Р., Харламов В.О., Тузиков О.О., Кузьмин С.В., Лысак В.И. Анализ влияния фазового состава материалов системы «титан–железо» на водородную емкость при первичном гидрировании. *Известия ВолгГТУ. Сер. Металлургия*. 2023;7(278):7–13. <https://doi.org/10.35211/1990-5297-2023-7-278-7-13>
Krokhalev A.V., Chernikov D.R., Kharlamov V.O., Tuzhikov O.O., Kuz'min S.V., Lysak V.I. Analysis of the influence of the phase composition of materials of the titanium-iron system on the hydrogen capacity during primary hydrogenation. *Izvestiya VolgGTU. Ser. Metallurgiya*. 2023;7(278):7–13. (In Russ.). <https://doi.org/10.35211/1990-5297-2023-7-278-7-13>
25. Крохалев А.В., Черников Д.Р., Харламов В.О., Тузиков О.О., Кузьмин С.В., Лысак В.И. Анализ влияния фазовых составляющих на водородную емкость материалов системы «титан–железо». *Известия ВолгГТУ. Сер. Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении*. 2023; 6(277):47–51. <https://doi.org/10.35211/1990-5297-2023-6-277-47-51>
- Krokhalev A.V., Chernikov D.R., Kharlamov V.O., Tuzhikov O.O., Kuz'min S.V., Lysak V.I. Analysis of the influence of phase components on the hydrogen capacity of materials in the titanium-iron system. *Izvestiya VolgGTU. Ser. Problemy materialovedeniya, svarki i prochnosti v mashinostroenii*. 2023;6(277):47–51. (In Russ.). <https://doi.org/10.35211/1990-5297-2023-6-277-47-51>
26. Fokin V.N., Fokina E.E., Korobov I.I., Tarasov B.P. Phase transformations in the systems Ti₂Fe–H₂ and Ti₂Fe–NH₃. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2016;61(7): 891–895. <https://doi.org/10.1134/S0036023616070044.pdf>
27. Park K.B., Na T.W., Do Kim Y., Park J.Y., Kang J.W., Kang H.S., Park K., Park H.K. Characterization of microstructure and surface oxide of Ti_{1,2}Fe hydrogen storage alloy. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021;46(24): 13082–13087. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.105>
28. Лысак В.И., Кузьмин С.В. Сварка взрывом. М.: Машиностроение-1, 2005. 544 с.
29. Трыков Ю.П., Гуревич Л.М., Шморгун В.Г. Титаностальные композиты и соединения: Монография. Волгоград: ВолгГТУ, 2013. 344 с.
30. Бондарь М.П. Компактирование взрывом: тип микроstructures контактных границ, созданный при образовании прочной связи. *Физика горения и взрыва*. 2004;40(4):131–140. <https://www.sibran.ru/upload/iblock/226/226d77740cc650ef83c74b864d672f61.pdf>
Bondar' M.P. Explosive compaction: the type of microstructure of contact boundaries produced by formation of a strong bond. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 2004;40(4):489–497. <https://doi.org/10.1023/B:CESW.0000033573.06708.d2>
31. Бондарь М.П. Исследование соединений на контактах металлических поверхностей, созданных динамическими методами. *Физическая мезомеханика*. 2001;4(6):67–75. <https://cyberleninka.ru/article/n/issledovanie-soedineniy-na-kontaktah-metallicheskih-poverhnostey-sozdannyh-dinamicheskimi-metodami/viewer>
Bondar M.P. Study of joint formation at the contact of metallic surfaces under dynamic deformation. *Physical Mesomechanics*. 2001;4(6):61–69. <https://cyberleninka.ru/article/n/issledovanie-soedineniy-na-kontaktah-metallicheskih-poverhnostey-sozdannyh-dinamicheskimi-metodami/viewer>
32. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 2. Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1997. 1024 с.
33. Лысак В.И., Крохалев А.В., Кузьмин С.В., Рогозин В.Д., Каунов А.М. Прессование порошков взрывом: Монография. М.: Машиностроение-1, 2015. 252 с.
34. Пай В.В., Кузьмин Г. Е, Яковлев И.В. Приближенная оценка параметров нагружения в композиционных материалах для случая сильных ударных волн. *Физика горения и взрыва*. 1995;31(3):134–138. <https://www.sibran.ru/upload/iblock/964/964eec0cb0286a94463d7162037900b3.pdf>

Pai V.V., Kuz'min G.E., Yakovlev I.V. Approximate evaluation of loading parameters in composite materials with strong shock waves. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 1995;31(3):390–394.

<https://doi.org/10.1007/BF00742686>

35. Рогозин В.Д. Взрывная обработка порошковых материалов. Волгоград: РПК «Политехник», 2002. 135 с.
36. Кузьмин Е.В., Королев М.П., Лысак В.И., Кузьмин С.В., Зарубин М.С., Петрушкин П.А., Львов В.А. Особенности формирования соединения композита титан–сталь при сварке взрывом с воздействи-

ем ультразвука. *Известия ВолгГТУ. Сер. Сварка взрывом и свойства сварных соединений*. 2020; 11(246):19–23.

<https://doi.org/10.35211/1990-5297-2020-11-246-19-23>

Kuz'min E.V., Korolev M.P., Lysak V.I., Kuz'min S.V., Zarubin M.S., Petrushkin P.A., L'vov V.A. Features of the formation of a titanium-steel composite joint during explosion welding under the influence of ultrasound. *Izvestiya VolgGTU. Ser. Svarka vzryvom i svoystva svarnykh soedinenij*. 2020;11(246):19–23. (In Russ.).

<https://doi.org/10.35211/1990-5297-2020-11-246-19-23>

Сведения об авторах



Information about the Authors

Александр Васильевич Крохалев – д.т.н., декан факультета технологии конструкционных материалов, Волгоградский государственный технический университет (ВолгГТУ)

 ORCID: 0000-0001-7677-0288

 E-mail: kroch@vstu.ru

Валентин Олегович Харламов – к.т.н., доцент кафедры «Оборудование и технология сварочного производства», вед. инженер Центра коллективного пользования «Физико-химические методы исследования», ВолгГТУ

 ORCID: 0000-0002-5039-4592

 E-mail: harlamov_vo@mail.ru

Дмитрий Романович Черников – аспирант кафедры «Оборудование и технология сварочного производства», ВолгГТУ

 ORCID: 0000-0003-2388-020X

 E-mail: chernikovdr@yandex.ru

Сергей Викторович Кузьмин – д.т.н., чл.-корр. РАН, профессор кафедры «Оборудование и технология сварочного производства», первый проректор ВолгГТУ

 ORCID: 0000-0003-2802-8497

 E-mail: weld@vstu.ru

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

 ORCID: 0000-0003-3066-058X

 E-mail: lysak@vstu.ru

Aleksander V. Krokhalev – Dr. Sci. (Eng.). Dean of the Faculty of Structural Materials Technology, Volgograd State Technical University (VSTU)

 ORCID: 0000-0001-7677-0288

 E-mail: kroch@vstu.ru

Valentin O. Kharlamov – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor at the Department “Equipment and Technology of Welding Production”, Senior Engineer at the Shared Use Center “Physico-chemical research methods”, VSTU

 ORCID: 0000-0002-5039-4592

 E-mail: harlamov_vo@mail.ru

Dmitry R. Chernikov – Postgraduate Student at the Department “Equipment and Technology of Welding Production”, VSTU

 ORCID: 0000-0003-2388-020X

 E-mail: chernikovdr@yandex.ru

Sergey V. Kuzmin – Dr. Sci. (Eng.), Corresponding Member of the RAS, Professor at the Department “Equipment and Technology of Welding Production”, First Vice-Rector of VSTU

 ORCID: 0000-0003-2802-8497

 E-mail: weld@vstu.ru

Vladimir I. Lysak – Dr. Sci. (Eng.), Academician of the RAS, Professor, Head of the Department “Equipment and Technology of Welding Production”, Scientific Director of VSTU

 ORCID: 0000-0003-3066-058X

 E-mail: lysak@vstu.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

A. V. Krokhalev – анализ экспериментальных данных, написание текста статьи.

V. O. Kharlamov – проведение исследований методами электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа, участие в обсуждении результатов.

D. R. Chernikov – проведение экспериментов по прессованию взрывом и термической обработке.

S. V. Kuzmin – расчеты параметров взрывного прессования, участие в обсуждении результатов.

V. I. Lysak – определение цели работы, участие в обсуждении результатов.

A. V. Krokhalev – analyzed the experimental data, wrote the article.

V. O. Kharlamov – conducted research using electron microscopy and X-ray diffraction analysis, participated in the discussion of the results.

D. R. Chernikov – conducted experiments on explosive compaction and heat treatment.

S. V. Kuzmin – carried out calculations of explosive compaction parameters, participated in the discussion of the results.

V. I. Lysak – determined the purpose of the work, participated in the discussion of the results.

Статья поступила 25.10.2023 г.
 Доработана 10.04.2024 г.
 Принята к публикации 15.04.2024 г.

Received 25.10.2023
 Revised 10.04.2024
 Accepted 15.04.2024



УДК 536.421.5

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-4-26-34>

Научная статья

Research article



Растворение–осаждение и рост зерна кобальта при жидкофазном спекании порошковых материалов Cu–Sn–Co и Cu–Sn–Co–W

Е. Г. Соколов [✉], А. В. Озолин, Э. Э. Бобылев,

Д. А. Голиус, С. А. Арефьева

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

✉ e_sokolov.07@mail.ru

Аннотация. Представлены результаты исследования процесса растворения–осаждения и роста зерна кобальта при жидкофазном спекании порошковых материалов Cu–Sn–Co и Cu–Sn–Co–W. Образцы получали статическим прессованием смесей порошков технически чистых меди, олова, кобальта и вольфрама. Средний размер частиц кобальта составлял 1,6 мкм, вольфрама – 20 мкм. Часть образцов содержали механоактивированный вольфрам со средним размером частиц 0,14 мкм. Спекание материалов проводили в вакууме при температурах 820 и 1100 °С с выдержками 5, 20 и 120 мин. Структуру спеченных материалов исследовали методами сканирующей электронной микроскопии и оптической металлографии. Карты распределения элементов в материалах получали путем микрорентгеноспектрального анализа. Размеры зерна кобальта измеряли с помощью специализированного программного обеспечения. Наибольший размер зерна наблюдался в материале Cu–Sn–Co: после спекания при указанных температурах и выдержках он составлял 8–46 мкм. Установлено, что наиболее интенсивный рост зерна происходит в течение первых 20 мин спекания. Добавка порошка вольфрама в материал Cu–Sn–Co способствует формированию более мелкого зерна кобальта. Это объясняется тем, что частицы вольфрама, обладающего высокой поверхностной энергией, играют роль центров кристаллизации кобальта из жидкой фазы. Механическая активация порошка вольфрама увеличивает площадь его свободной поверхности и способствует усилению массопереноса Co через жидкую фазу к частицам W. Это позволяет ослабить осаждение вещества на крупных частицах Co и предотвратить их рост. В результате в материале Cu–Sn–Co–W, содержащем механоактивированный вольфрам, получены минимальные значения среднего размера зерна кобальта, находящиеся в диапазоне 3–25 мкм.

Ключевые слова: жидкофазное спекание, растворение–осаждение, массоперенос, центры кристаллизации, механическая активация, размер зерна

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00706, <https://rscf.ru/project/23-29-00706/>

Для цитирования: Соколов Е.Г., Озолин А.В., Бобылев Э.Э., Голиус Д.А., Арефьева С.А. Растворение–осаждение и рост зерна кобальта при жидкофазном спекании порошковых материалов Cu–Sn–Co и Cu–Sn–Co–W. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2024;18(4):26–34. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-4-26-34>

Dissolution-precipitation and cobalt grain growth during liquid phase sintering of Cu–Sn–Co and Cu–Sn–Co–W powder materials

E. G. Sokolov[✉], A. V. Ozolin, E. E. Bobylev,
D. A. Golius, S. A. Arefieva

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

✉ e_sokolov.07@mail.ru

Abstract. The study presents the results of the dissolution-precipitation process and cobalt grain growth during liquid phase sintering of Cu–Sn–Co and Cu–Sn–Co–W powder materials. The samples were obtained by static pressing of mixtures of technically pure copper, tin, cobalt, and tungsten powders. The average particle size of cobalt was 1.6 μm , and tungsten was 20 μm . Some of the samples contained mechanically activated tungsten with an average particle size of 0.14 μm . Sintering of the materials was carried out in a vacuum at temperatures of 820 and 1100 °C for durations of 5, 20, and 120 min. The structure of the sintered materials was studied using scanning electron microscopy and optical metallography. Elemental distribution maps in the materials were obtained through X-ray microanalysis. The grain sizes of cobalt were measured using specialized software. The largest grain size was observed in the Cu–Sn–Co material: after sintering at the specified temperatures and durations, it ranged from 8 to 46 μm . It was found that the most intensive grain growth occurred within the first 20 min of sintering. The addition of tungsten powder to the Cu–Sn–Co material contributed to the formation of finer cobalt grains. This is explained by the fact that tungsten particles, possessing high surface energy, act as nucleation centers for cobalt crystallization from the liquid phase. Mechanical activation of the tungsten powder increases its free surface area and enhances the mass transfer of Co through the liquid phase to the W particles. This helps to reduce the deposition of material on large Co particles and prevent their growth. As a result, in the Cu–Sn–Co–W material containing mechanically activated tungsten, the minimum average cobalt grain sizes were obtained, ranging from 3 to 25 μm .

Keywords: liquid phase sintering, dissolution-precipitation, mass transfer, nucleation centers, mechanical activation, grain size

Acknowledgements: This research was supported by the Russian Science Foundation grant No. 23-29-00706, <https://rscf.ru/project/23-29-00706/>

For citation: Sokolov E.G., Ozolin A.V., Bobylev E.E., Golius D.A., Arefieva S.A. Dissolution-precipitation and cobalt grain growth during liquid phase sintering of Cu–Sn–Co and Cu–Sn–Co–W powder materials. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(4):26–34. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-4-26-34>

Введение

Получение спеченных материалов с мелкозернистой структурой и повышенными механическими свойствами является одной из актуальных задач порошковой металлургии.

При жидкофазном спекании различных материалов протекает процесс растворения–осаждения, который имеет место в тех случаях, когда вещество твердой фазы растворимо в жидкой [1–3]. Растворение–осаждение вещества твердой фазы вносит определенный вклад в усадку и уплотнение материала, но вместе с тем может привести к формированию крупнозернистой структуры и ухудшению его механических свойств [4–6].

Для получения мелкозернистой структуры в спеченных материалах применяют различные методы, в том числе направленные на подавление процесса растворения–осаждения. К последним относятся гомогенизация спекаемой шихты по размерам и форме частиц порошков [6; 7], сокращение продолжитель-

ности спекания [8; 9], введение в порошковый материал ингибиторов роста зерна [10; 11].

С целью сокращения продолжительности пребывания материала при высоких температурах используют электроискровое спекание [8; 9]. Применение этого способа возможно не для всех материалов и изделий. Пресс-формы при электроискровом спекании подвергаются быстрому изнашиванию, что отрицательно сказывается на точности размеров изделий.

Для ингибирования роста зерна в вольфрамкобальтовые твердые сплавы вводят небольшие добавки карбидов хрома, ванадия, ниобия или других тугоплавких металлов [10; 11]. Имеются также сведения об ингибировании роста зерна твердых сплавов добавками наночастиц оксида алюминия [12]. При жидкофазном спекании эти вещества осаждаются на поверхности частиц карбида вольфрама и ингибируют их рост. Введение указанных добавок приводит к формированию хрупких слоев вокруг частиц карбида вольфрама, что отрицательно влияет на механические свойства спеченных материалов.

В некоторые композиционные материалы вводят алмазно-графитовые наночастицы, служащие центрами кристаллизации жидкой фазы при охлаждении после спекания [13]. Добавка таких частиц позволяет получить мелкое зерно из жидкой фазы, но не препятствует растворению–осаждению и росту зерна твердой фазы при спекании. В связи с этим существует необходимость разработки новых способов формирования мелкозернистой структуры в спеченных материалах.

В работе [14] показано, что при помещении в расплав двух разнородных твердых металлов, ограниченно растворимых в жидкой фазе, происходит перенос массы в направлении металла с более высокой поверхностной энергией. Эта закономерность открывает возможности воздействия на процесс растворения–осаждения путем введения в порошковый материал частиц, обладающих большой поверхностной энергией.

Порошковые материалы Cu–Sn–Co находят применение в качестве металлических связок алмазных абразивных инструментов [15–17], которые обладают стойкостью к абразивному износу, хорошей адгезией к зернам алмаза [16]. При жидкофазном спекании этих материалов наблюдается рост зерна кобальта, отрицательно влияющий на механические свойства. Для предотвращения этого эффекта в материал Cu–Sn–Co целесообразно вводить частицы вольфрама. По сравнению с другими компонентами данного сплава вольфрам обладает более высокой поверхностной энергией, составляющей, по различным данным, 2,7–5,57 Дж/м² [18; 19]. При этом он является карбидообразующим металлом, и его добавка улучшает адгезию связок Cu–Sn–Co к зернам алмазного абразива [17].

В настоящей работе были поставлены следующие задачи:

- выявить закономерности растворения–осаждения и роста зерна кобальта при жидкофазном спекании порошковых материалов Cu–Sn–Co и Cu–Sn–Co–W;
- разработать новый способ получения спеченных материалов с мелкозернистой структурой.

Методика исследований

Для проведения исследований использовали следующие металлические порошки: медный марки ПМС-1

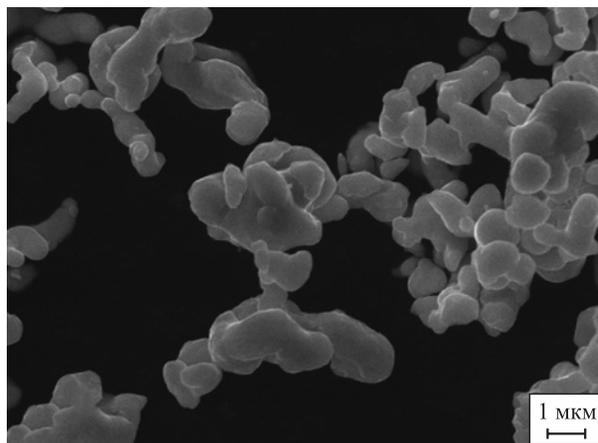


Рис. 1. Форма и размер частиц порошка кобальта Diacob-1600

Fig. 1. Shape and size of Diacob-1600 cobalt powder particles

(ГОСТ 4960–75), оловянный ПО1 (ГОСТ 9723–73) и кобальтовый Diacob-1600 («Dr. Fritsch Kg», Германия). Последний был получен карбонильным методом, имел округлую форму частиц со средним размером 1,6 мкм (рис. 1).

Порошок вольфрамовый специальный W16,5 производства АО «Победит» (Россия), состоящий из частиц равноосной формы со средним размером около 20 мкм, подвергали механической активации в центробежной шаровой мельнице АГО-2У (НПО «НОВИЦ», Россия) в течение 60 мин с частотой вращения водила 800 об/мин [20]. После обработки частицы вольфрама имели равноосную форму и размеры в интервале 0,025–12,0 мкм (средний размер $D \sim 0,14$ мкм).

Из указанных порошков были приготовлены смеси, состав которых приведен в таблице.

Порошковые навески массой 20 г уплотняли односторонним статическим прессованием под нагрузкой 850 МПа. Полученные цилиндрические образцы диаметром 21 мм спекали в вакууме при температурах 820 и 1100 °С с продолжительностью выдержки 5, 20 и 120 мин и готовили микрошлифы. Для выявления микроструктуры использовали травитель, содержащий 5 г FeCl₃, 15 мл HCl и 100 мл воды.

Микроструктуру спеченных сплавов исследовали на сканирующем электронном микроскопе EVO HD 15

Состав порошковых материалов

Composition of powder materials

Состав материала	Содержание порошковых компонентов, мас. %				
	Медь ПМС-1	Олово ПО1	Кобальт Diacob-1600	Вольфрам W16,5	Вольфрам механоактивированный
Cu–Sn–Co	46	21	33	–	–
Cu–Sn–Co–W	43	20	30	7	–
Cu–Sn–Co–W(m)	43	20	30	–	7

и металлографическом микроскопе AxioObserver. A1m (оба производства «Carl Zeiss AG», Германия) при увеличениях 50–1000 крат. Измерение размеров зерен в спеченных материалах осуществляли с помощью программного обеспечения AxioVision Rel.4.8 («Carl Zeiss AG»).

Распределение элементов в образцах исследовали методом микрорентгеноспектрального анализа на микроскопе EVO HD 15.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 показана микроструктура материала Cu–Sn–Co–W, содержащего вольфрам W16,5, подвергнутого спеканию при 820 °C с выдержкой 20 мин. Фазовый состав сплавов Cu–Sn–Co и Cu–Sn–Co–W исследован в работах [20; 21].

После спекания при температурах 820–1100 °C материалы состоят из следующих фаз: твердый раствор на основе меди (Cu), интерметаллидная фаза Cu₁₀Sn₃ (ξ-фаза) и α-Co. В образцах Cu–Sn–Co–W присутствуют α-W и метастабильный β-W. Интерметаллидные соединения Co–Sn и Co–W в спеченных материалах не обнаружены. Микрорентгеноспектральный анализ показал, что вольфрам не растворяется ни в медно-оловянных фазах (Cu) и ξ, ни в α-Co. Частицы W, наблюдаемые на рис. 2, сохранили свою первоначальную форму, характерную для порошка марки W16,5. В структуре материала, содержащего механоактивированный порошок, после спекания сохраняются мелкодисперсные частицы W, в том числе имеющие поперечный размер менее 100 нм.

Структурообразование материалов при спекании состояло из нескольких этапов:

– образование жидкой фазы: плавление олова, его диффузия в частицы меди и последующее оплавление поверхностных слоев частиц, обогащенных оловом;

– вязкое течение жидкости и перегруппировка частиц Co и W;

– растворение–осаждение кобальта;

– при последующем охлаждении – кристаллизация жидкой фазы в виде твердого раствора (Cu) и интерметаллидной ξ-фазы.

По данным микрорентгеноспектрального анализа содержание кобальта в фазах (Cu) и ξ составляет 2 и 3 мас. % соответственно. Это свидетельствует о его растворимости в жидкой фазе при температурах спекания.

Процесс растворения–осаждения приводит к заметному изменению формы и размеров частиц Co. На рис. 3–5 они видны как наиболее светлая составляющая. С увеличением температуры и продолжительности спекания частицы Co приобретают более равноосную форму и становятся более однородными по размерам.

В работах [22; 23] приведено уравнение, показывающее нелинейную зависимость между продолжительностью жидкофазного спекания и размером частицы твердой фазы, окруженной расплавом:

$$D^n - D_0^n = k\tau,$$

где D^n и D_0^n – размеры частицы после и до спекания; τ – продолжительность спекания; k – константа; показатель степени n зависит от того, какой из этапов определяет интенсивность растворения–осаждения вещества твердой фазы:

– если наиболее медленным процессом является растворение твердой фазы в жидкой, то $n = 2$;

– если определяющим этапом является диффузия растворенного вещества в жидкой фазе, то $n = 3$.

Кинетические кривые роста частиц Co, представленные на рис. 6, хорошо согласуются с приведенным уравнением в том случае, если принять параметр $n = 3$. Это свидетельствует о том, что скорость роста частиц Co лимитируется скоростью диффузии атомов Co через жидкую фазу.

На рис. 6 видно, что размер частиц Co наиболее интенсивно растет в течение первых 5–20 мин выдержки при спекании. При протекании процесса

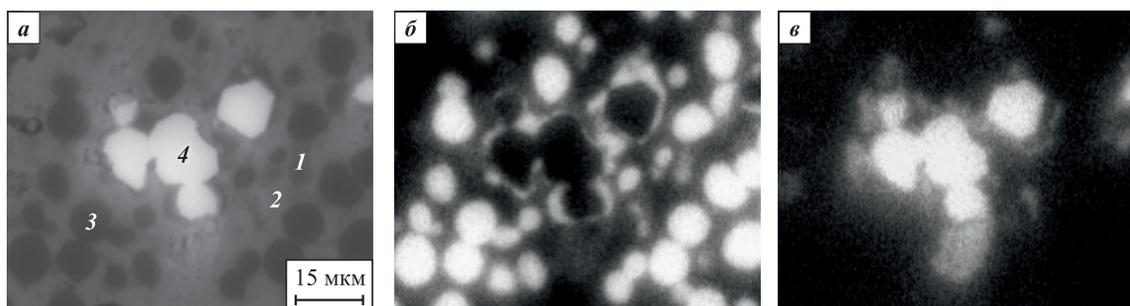


Рис. 2. Микроструктура спеченного материала Cu–Sn–Co–W (а) и карты распределения кобальта (б) и вольфрама (в)
1 – твердый раствор (Cu); 2 – ξ-фаза; 3 – α-Co; 4 – частицы W

Fig. 2. Microstructure of the sintered Cu–Sn–Co–W material (a) and distribution maps of cobalt (b) and tungsten (c)
1 – solid solution (Cu); 2 – ξ-phase; 3 – α-Co; 4 – tungsten particles

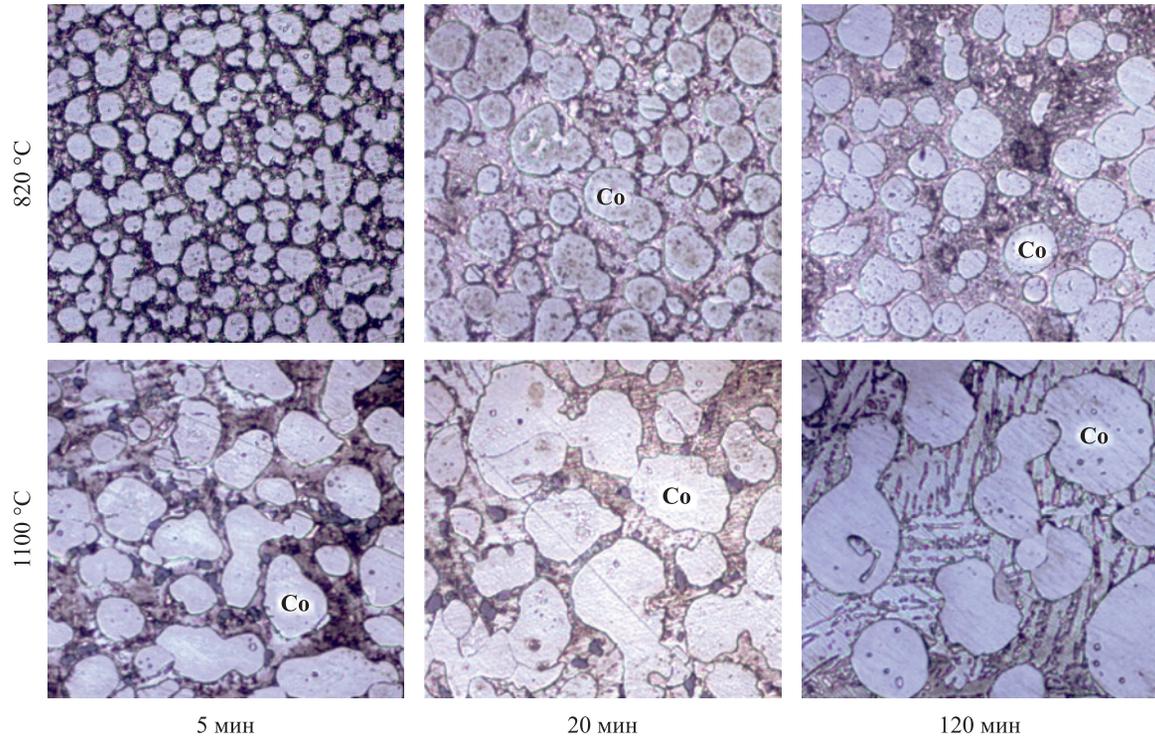


Рис. 3. Структура сплавов Cu–Sn–Co
Световое изображение (×500)

Fig. 3. Structure of Cu–Sn–Co alloys
Light image (×500)

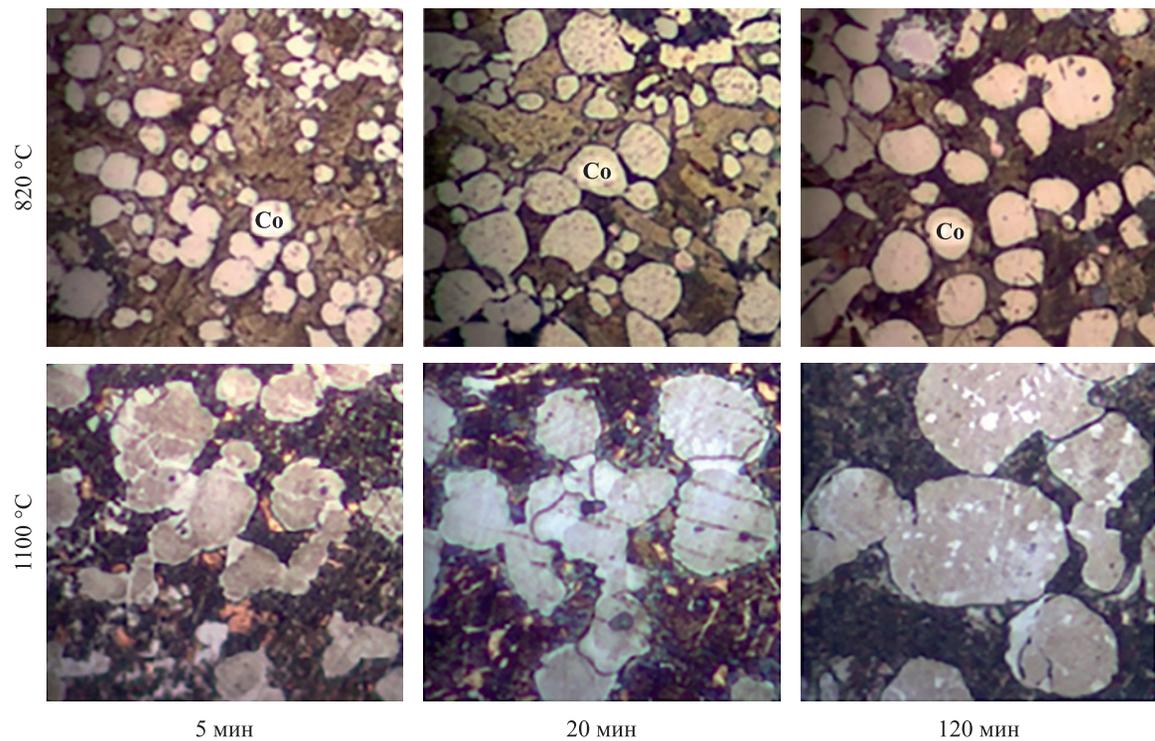


Рис. 4. Структура сплавов Cu–Sn–Co–W, содержащих вольфрам W16,5
Световое изображение (×1000)

Fig. 4. Structure of Cu–Sn–Co–W alloys containing tungsten W16.5
Light image (×1000)

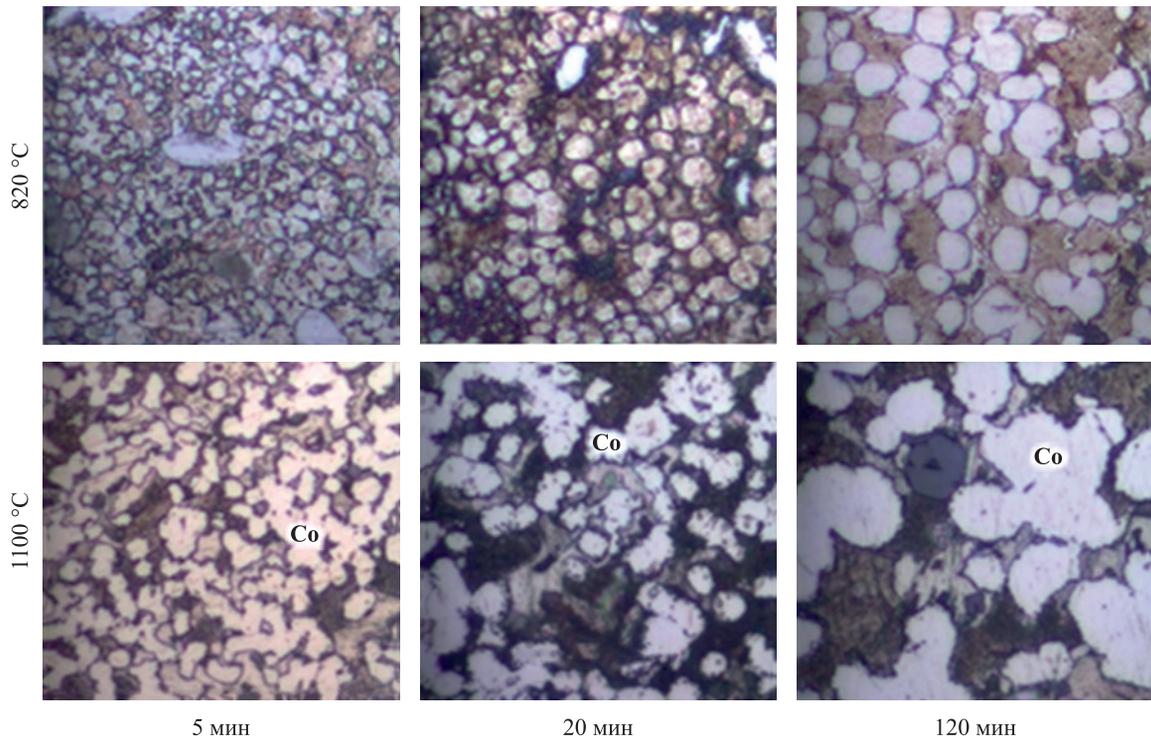


Рис. 5. Структура сплавов Cu–Sn–Co–W(*m*), содержащих механоактивированный вольфрам
 Световое изображение (×1000)

Fig. 5. Structure of Cu–Sn–Co–W(*m*) alloys containing mechanically activated tungsten
 Light image (×1000)

растворения–осаждения частицы Co становятся более однородными по форме и размерам, что приводит к уменьшению разности химических потенциалов кобальта в частицах. Вследствие этого при дальнейшей изотермической выдержке ослабевает движущая сила массопереноса и замедляется скорость роста зерна Co.

Добавка вольфрама в порошковый материал Cu–Sn–Co способствует заметному уменьшению

зерна Co. Микрорентгеноспектральный анализ спеканного материала показал, что на поверхности частиц W присутствует кобальтовый слой (виден на картах распределения компонентов, рис. 2). Известно, что вольфрам обладает более высокой поверхностной энергией, чем кобальт [18; 19], вследствие этого при спекании происходит массоперенос последнего через жидкую фазу к поверхности частиц W. Толщина Co-слоя преимущественно равномерная (рис. 7, а).

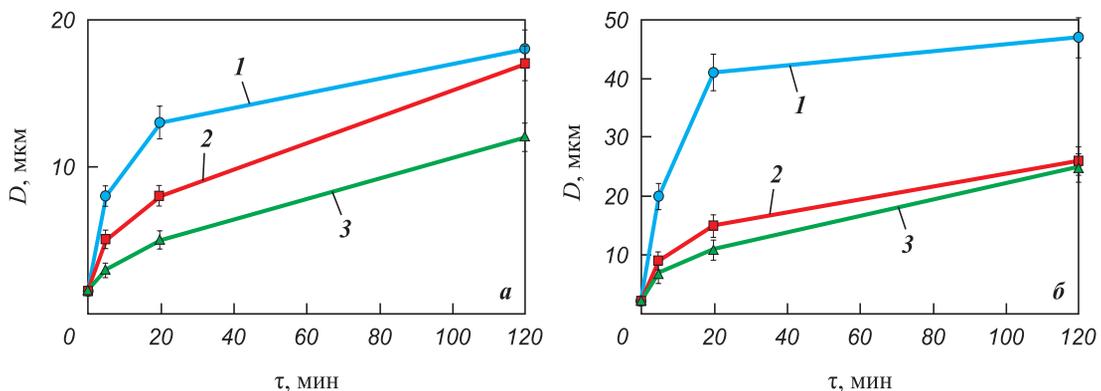


Рис. 6. Зависимость размера зерна кобальта от продолжительности спекания при $t = 820\text{ °C}$ (а) и 1100 °C (б)
 1 – Cu–Sn–Co; 2 – Cu–Sn–Co–W; 3 – Cu–Sn–Co–W(*m*)

Fig. 6. Dependence of cobalt grain size on sintering duration at 820 °C (a) and 1100 °C (б)
 1 – Cu–Sn–Co; 2 – Cu–Sn–Co–W; 3 – Cu–Sn–Co–W(*m*)

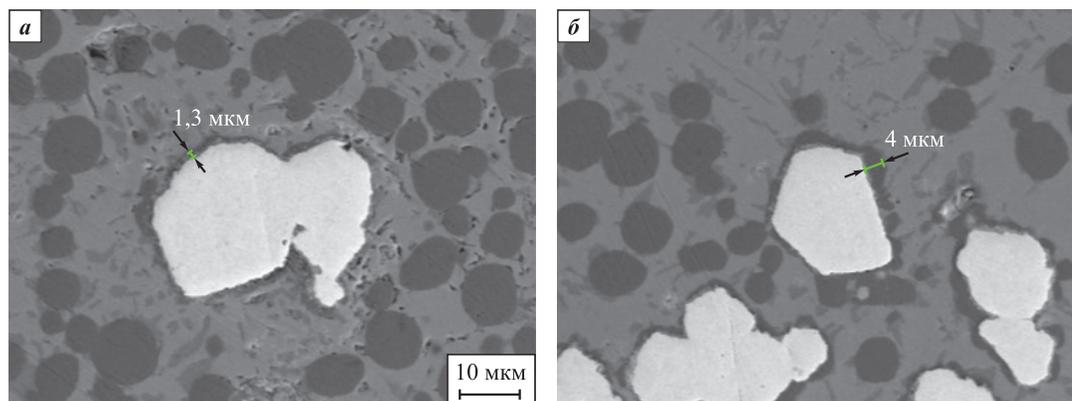


Рис. 7. Кобальтовый слой на частицах вольфрама, сформированный за счет осаждения Co из жидкой фазы (а) и припекания частиц Co (б)

Fig. 7. Cobalt layer on tungsten particles formed by the precipitation of Co from the liquid phase (a) and sintering of Co particles (b)

Отдельные неравномерные участки, имеющие наибольшую толщину, сформировались за счет припекания кобальтовых частиц к вольфрамовым (рис. 7, б). Вероятный механизм припекания – растворение Co на контактных участках и его осаждение на свободной поверхности частиц W [1; 3].

Следует отметить, что частицы вольфрама, имеющего высокую плотность, при массовой доле 7 % занимают лишь 2 % объема спеченного материала. По этой причине диффузионный поток, направленный от частиц Co к частицам W, ограничивается сравнительно небольшой площадью свободной поверхности последних.

После механической активации по указанному выше режиму значительно возрастает площадь свободной поверхности порошка вольфрама. В механоактивированном порошке средний размер частиц W составляет около 0,14 мкм. Расчет с использованием известных геометрических формул показывает, что при постоянном объеме порошкового материала уменьшение диаметра равноосных (сферических) частиц от 20 до 0,14 мкм увеличивает площадь свободной поверхности порошка приблизительно в 140 раз.

Увеличение свободной поверхности вольфрама усиливает массоперенос кобальта через жидкую фазу к частицам W. В результате осаждение вещества на крупных частицах Co уменьшается и в материале формируется мелкозернистая структура (см. рис. 5).

Выявленные закономерности массопереноса кобальта были использованы при разработке нового способа получения спеченных материалов с мелкозернистой структурой [24]: введение в порошковый материал мелкодисперсных тугоплавких частиц, обладающих высокой поверхностной энергией. Добавка таких частиц изменяет направление массопереноса при жидкофазном спекании и блокирует рост зерна твердой фазы.

Положительный эффект от введения в материал Cu–Sn–Co механоактивированного порошка вольфрама виден на следующем примере. При температуре спекания 820 °C и выдержке 20 мин в материале формируются зерна Co со средним размером 13 мкм. Введение в материал механоактивированного порошка вольфрама в количестве 7 мас. % при тех же условиях спекания обеспечивает получение зерна Co со средним размером 5 мкм.

Выводы

1. В результате проведенных исследований установлены закономерности процесса растворения–осаждения кобальта при жидкофазном спекании порошковых материалов Cu–Sn–Co и Cu–Sn–Co–W.

2. Установлено, что добавка порошка вольфрама в сплав Cu–Sn–Co способствует формированию более мелких зерен кобальта. Это объясняется тем, что частицы вольфрама, обладающего высокой поверхностной энергией, играют роль центров кристаллизации кобальта из жидкой фазы.

3. Механическая активация порошка вольфрама увеличивает площадь его свободной поверхности и способствует усилению массопереноса кобальта через жидкую фазу к частицам W. Это позволяет ослабить осаждение вещества на крупных частицах Co и дополнительно уменьшить размер кобальтового зерна.

4. На основании выявленных закономерностей предложен новый способ получения спеченных материалов с мелкозернистой структурой. Его сущность заключается в том, что добавка в порошковый материал мелкодисперсных тугоплавких частиц, обладающих высокой поверхностной энергией, изменяет направление массопереноса и блокирует рост зерна твердой фазы при жидкофазном спекании.

Список литературы / References

- Kingery W.D. Densification during sintering in the presence of a liquid phase I. Theory. *Journal of Applied Physics*. 1959;30(3):301–306.
<https://doi.org/10.1063/1.1735155>
- Еременко В.Н., Найдич Ю.В., Лавриненко И.А. Спекание в присутствии жидкой металлической фазы. Киев: Наукова думка, 1968.
- German R.M., Suri P., Park S.J. Review: Liquid phase sintering. *Journal of Materials Science*. 2009;44:1–39.
<https://doi.org/10.1007/s10853-008-3008-0>
- Mortensen A. Kinetics of densification by solution-precipitation. *Acta Materialia*. 1997;45(2):749–758.
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(96\)00202-9](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(96)00202-9)
- Müller D., Konyashin I., Farag S., Ries B., Zaitsev A.A., Loginov P.A. 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>
- Трофименко Н.Н., Ефимочкин И.Ю., Дворецков Р.М., Батиенков Р.В. Получение мелкозернистых твердых сплавов системы WC–Co (обзор). *Труды ВИАМ*. 2020;1(85):92–100.
<https://dx.doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-1-92-100>
Trofimenko N.N., Efimochkin I.Yu., Dvoretzskov R.M., Batiyenko R.V. Production of fine-grained hard alloys of the WC–Co system (Overview). *Trudy VIAM*. 2020;1(85):92–100. (In Russ.).
<https://dx.doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-1-92-100>
- Fisher J.G., Kang S.-J.L. Strategies and practices for suppressing abnormal grain growth during liquid phase sintering. *Journal of the American Ceramic Society*. 2019;102(2):717–735. <https://doi.org/10.1111/jace.16008>
- Дудина Д.В. Электронное спекание смесей металлических порошков и композитов с металлическими матрицами: Особенности формирования структуры и свойства спеченных материалов. *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. 2017;2(75):45–54.
<http://dx.doi.org/10.17212/1994-6309-2017-2-45-54>
Dudina D.V. Spark plasma sintering of the mixtures of metallic powders and metal matrix composites: Peculiarities of the structure formation and properties of the sintered materials. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty)*. 2017;2(75):45–54. (In Russ.).
<http://dx.doi.org/10.17212/1994-6309-2017-2-45-54>
- Jeong K., Tatami J., Iijima M., Nishimura T. Spark plasma sintering of silicon nitride using nanocomposite particles. *Advanced Powder Technology*. 2017;28(1):37–42.
<https://doi.org/10.1016/j.apt.2016.06.027>
- Xie H., Liu Y., Ye J., Li M., Zhu Y., Fan H. Effect of $(Cr_{0.8}V_{0.2})_2(C,N)$ addition on microstructure and mechanical properties of WC–8Co cemented carbides. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2014;47:145–149. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.07.012>
- Tang J., Liu Y., Ye J.-W., Cao Z.-N., Ma S.-Q., Yang X.-J. Microstructure and mechanical properties improvements in cemented carbides by $(Cr,Mo,Ta)_2(C,N)$ inhibitors. *Rare Metals*. 2021;40(3):679–686.
<https://doi.org/10.1007/s12598-019-01343-x>
- Su W., Zou J., Sun L. Effects of nano-alumina on mechanical properties and wear resistance of WC–8Co cemented carbide by spark plasma sintering. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2020;92:105337.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2020.105337>
- Витязь П.А., Жорник И.В., Ковалева С.А., Кукаренко В.А. Изменение структуры и свойств спеченных сплавов под влиянием наноразмерных углеродных добавок. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2014;(4):12–18.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2014-4-12-18>
Vityaz P.A., Zhornik V.I., Kovalyova S.A., Kukareko V.A. Change of structure and properties of sintered alloys under the influence nanosized carbon additives. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2014;(4):12–18. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2014-4-12-18>
- Шатинский В.Ф., Збожная О.М., Максимович Г.Г. Получение диффузионных покрытий в среде легкоплавких металлов. Киев: Наукова думка, 1976. 203 с.
- Kolodnitskiy V., Bagirov O. On the structure formation of diamond-containing composites used in drilling and stone-working tools (A review). *Journal of Superhard Materials*. 2017;39:1–17. <https://doi.org/10.3103/S1063457617010014>
- Novikov M.V., Mechnyk V.A., Bondarenko M.O., Lyashenko B.A., Kuzin M.O. Composite materials of diamond–(Co–Cu–Sn) system with improved mechanical characteristics. Part 1. The influence of hot re-pressing on the structure and properties of diamond–(Co–Cu–Sn) composite. *Journal of Superhard Materials*. 2015; 37:402–416.
<https://doi.org/10.3103/S1063457615060052>
- Sokolov E.G., Ozolin A.V. The influence of temperature on interaction of Sn–Cu–Co–W binders with diamond in sintering the diamond-containing composite materials. *Materials Today: Proceedings*. 2018;5(12(3)):26038–26041.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.08.025>
- Vitos L., Ruban A.V., Skriver H.L., Kollár J. The surface energy of metals. *Surface Science*. 1998;411(1–2):186–202.
[https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(98\)00363-X](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(98)00363-X)
- Егоров С.Н. Расчет поверхностной энергии металлов в твердом состоянии. *Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки*. 2003;3:132–134.
Egorov S.N. Calculation of the surface energy of metals in the solid state. *Izvestiya vuzov. Severo-Kavkazskii region. Tekhnicheskie nauki*. 2003;3:132–134. (In Russ.).
- Озолин А.В., Соколов Е.Г. Влияние механической активации порошка вольфрама на структуру и свойства спеченного материала Sn–Cu–Co–W. *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. 2022;24(1):48–60.
<http://dx.doi.org/10.17212/1994-6309-2022-24.1-48-60>
Ozolin A., Sokolov E. Effect of mechanical activation of tungsten powder on the structure and properties of the sintered Sn–Cu–Co–W material. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty)*. 2022;24(1):48–60. (In Russ.).
<http://dx.doi.org/10.17212/1994-6309-2022-24.1-48-60>
- Соколов Е.Г., Артемьев В.П., Воронова М.И. Исследование структуры и твердости сплавов системы Sn–

Cu–Co, применяемых в качестве связок алмазно-абразивного инструмента. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2017;5(743):58–62.

Sokolov E.G., Artemev V.P., Voronova M.I. Study of the structure and hardness of alloys of the Sn–Cu–Co system used as diamond abrasive tool binders. *Metal Science and Heat Treatment*. 2017;59(5-6):321–324.
<https://doi.org/10.1007/s11041-017-0150-9>

22. Ивенсен В.А. Феноменология спекания и некоторые вопросы теории. М.: Металлургия, 1985. 247 с.
23. Шляпин С.Д. Сверхсолидусное спекание порошковых быстрорежущих сталей. М.: ГИНФО; МГИУ, 2003.
24. Соколов Е.Г., Озолин А.В., Голиус Д.А. Способ получения мелкозернистой структуры в спеченных материалах: Заявка на изобретение 2023118770 (РФ). 2023.

Сведения об авторах



Information about the Authors

Евгений Георгиевич Соколов – к.т.н., доцент кафедры инженерии систем управления, материалов и технологий в машиностроении (ИСУМиТМ), Кубанский государственный технологический университет (КубГТУ)

ORCID: 0000-0002-7229-228X

E-mail: e_sokolov.07@mail.ru

Александр Витальевич Озолин – к.т.н., мл. науч. сотрудник НОЦ «Центр перспективных технологий и наноматериалов», КубГТУ

ORCID: 0000-0002-0173-1716

E-mail: ozolinml@yandex.ru

Эдуард Эдуардович Бобылев – к.т.н., доцент кафедры ИСУМиТМ, КубГТУ

ORCID: 0000-0001-7754-1807

E-mail: ebobylev@mail.ru

Дмитрий Александрович Голиус – аспирант кафедры ИСУМиТМ, КубГТУ

ORCID: 0000-0002-5467-4372

E-mail: da-golius@ya.ru

Светлана Александровна Арефьева – к.т.н., доцент кафедры ИСУМиТМ, КубГТУ

ORCID: 0000-0002-5894-4595

E-mail: 4492698@mail.ru

Evgeny G. Sokolov – Cand. Sci. (Eng.), Assistant Professor at the Department of Control Systems Engineering, Materials, and Technologies in Mechanical Engineering (CSEMTME), Kuban State Technological University (KubSTU)

ORCID: 0000-0002-7229-228X

E-mail: e_sokolov.07@mail.ru

Alexander V. Ozolin – Cand. Sci. (Eng.), Junior Research at the Center for Advanced Technologies and Nanomaterials, KubSTU

ORCID: 0000-0002-0173-1716

E-mail: ozolinml@yandex.ru

Eduard E. Bobylev – Cand. Sci. (Eng.), Assistant Professor at the Department of CSEMTME, KubSTU

ORCID: 0000-0001-7754-1807

E-mail: ebobylev@mail.ru

Dmitry A. Golius – Postgraduate student at the Department of CSEMTME, KubSTU

ORCID: 0000-0002-5467-4372

E-mail: da-golius@ya.ru

Svetlana A. Arefieva – Cand. Sci. (Eng.), Assistant Professor at the Department of CSEMTME, KubSTU

ORCID: 0000-0002-5894-4595

E-mail: 4492698@mail.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

Е. Г. Соколов – определение цели работы, анализ экспериментальных данных, разработка концепции и написание статьи.

А. В. Озолин – исследование экспериментальных образцов методами сканирующей электронной микроскопии и микро-рентгеноспектрального анализа, графическая обработка экспериментальных данных, подготовка иллюстраций, участие в обсуждении результатов экспериментов.

Э. Э. Бобылев – исследование экспериментальных образцов методом оптической металлографии, участие в обсуждении результатов и формулировке выводов.

Д. А. Голиус – планирование экспериментов, подготовка порошковых смесей, прессование и спекание экспериментальных образцов, подготовка микрошлифов.

С. А. Арефьева – критический анализ литературы, подготовка текста статьи.

E. G. Sokolov – defined the research objective, analyzed experimental data, developed the concept, and wrote the article.

A. V. Ozolin – investigated experimental samples using SEM and X-ray microanalysis, performed graphical processing of experimental data, prepared illustrations, and participated in the discussion of experimental results.

E. E. Bobylev – investigated experimental samples using optical metallography, participated in the discussion of results, and formulated conclusions.

D. A. Golius – planned experiments, prepared powder mixtures, pressed and sintered experimental samples, and prepared micro-sections.

S. A. Arefieva – conducted a critical literature review and prepared the manuscript

Статья поступила 25.10.2023 г.
Доработана 26.11.2023 г.
Принята к публикации 03.12.2023 г.

Received 25.10.2023
Revised 26.11.2023
Accepted 03.12.2023



УДК 621.318.122

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-4-35-44>Научная статья
Research article

Особенности фазовых превращений, формирования микроструктуры и магнитных свойств гистерезисного сплава на основе системы Fe–Cr–Co–Mo, легированного Sm, Zr и Cu

М. А. Бельтюкова , А. А. ШацовПермский национальный исследовательский политехнический университет
Россия, 614990, г. Пермь, Комсомольский пр-т, 29 marievamar@rambler.ru

Аннотация. Разработка новых магнитотвердых материалов (МТМ) важна для удовлетворения постоянно растущих требований промышленности. Сегодня развитие энергетической, электротехнической и приборостроительной отраслей требует от производителей изделий из МТМ повышения энергоэффективности, мощности приборов при уменьшении их размеров и массы, что увеличивает интерес ученых к этим сплавам. Среди МТМ наибольшей магнитной энергией при меньших размерах и массе обладают магниты, полученные из редкоземельных элементов, таких как Sm и Nd ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, SmCo_5 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$). Наилучшие характеристики надежности, прочности, коррозионной стойкости и высокую технологичность изготовления имеют сплавы на основе системы Fe–Cr–Co, что также делает их особенно востребованными среди МТМ. Создание магнита, в основе которого лежат две системы легирования Sm–Co и Fe–Cr–Co, может способствовать получению материала с уникальными свойствами, сочетающего в себе достоинства каждой из указанных систем. В работе исследован порошковый гистерезисный сплав 22X15K4MC, легированный добавкой редкоземельного магнита марки KC25ДЦ в количестве от 1,5 до 9,0 %. Изучены микроструктура, кинетика превращений, фазовый состав и магнитные свойства разработанных сплавов. Установлено, что магнитные характеристики сплавов зависят от концентрации добавки редкоземельного магнита и режима термической обработки. Показано, что введение сплава KC25ДЦ в количестве 3 % позволяет достичь максимальных магнитных свойств легированного материала: $H_c = 55,6$ кА/м, $B_r = 1,33$ Тл, $(BH)_{\max} = 41$ кДж/м³. Сочетание разработанного состава сплава и режима термической обработки позволяет повысить коэффициент прямоугольности петли магнитного гистерезиса (K_{Π}) – одной из важнейших характеристик прецизионных гистерезисных электрических двигателей.

Ключевые слова: магнитотвердый материал (МТМ), порошковый сплав, магнитные свойства, коэффициент прямоугольности петли магнитного гистерезиса, Fe–Cr–Co–Mo, Sm–Co

Для цитирования: Бельтюкова М.А., Шацов А.А. Особенности фазовых превращений, формирования микроструктуры и магнитных свойств гистерезисного сплава на основе системы Fe–Cr–Co–Mo, легированного Sm, Zr и Cu. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2024;18(4):35–44. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-4-35-44>

Phase transformations, microstructure formation, and magnetic properties of a hysteresis alloy based on the Fe–Cr–Co–Mo system doped with Sm, Zr, and Cu

M. A. Beltyukova , A. A. Shatsov

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

 marievamar@rambler.ru

Abstract. The development of new hard magnetic materials (HMM) is crucial for meeting the ever-increasing demands of industry. Today, the advancement of energy, electrical engineering, and instrumentation sectors requires manufacturers of HMM products to enhance the energy efficiency and power of devices while reducing their size and weight, which increases scientists' interest in these alloys. Among HMM, magnets derived from rare-earth elements such as Sm and Nd ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, SmCo_5 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$) possess the highest magnetic energy at smaller sizes and weights. Alloys based on the Fe–Cr–Co system offer the best reliability, strength, corrosion resistance, and manufacturability, making them particularly in demand among HMM. Creating a magnet based on two alloying systems, Sm–Co and Fe–Cr–Co, may yield a material with unique properties that combine the advantages of both systems. This study investigates the powder hysteresis alloy 22Kh15K4MS (22 % Cr–15 % Ni–4 % Mo–Co–Si) doped with the rare-earth magnet KS25DTs in amounts ranging from 1.5 to 9.0 %. The microstructure, transformation kinetics, phase composition, and magnetic properties of the developed alloys were examined. It was found that the magnetic characteristics of the alloys depend on the concentration of the rare-earth magnet additive and the thermal treatment regime. It was demonstrated that the introduction of 3 % KS25DTs achieves the maximum magnetic properties of the alloy: $H_c = 55.6$ kA/m, $B_r = 1.33$ Tl, $(BH)_{\max} = 41$ kJ/m³. The combination of the developed alloy composition and the thermal treatment regime allows for an increase in the rectangularity coefficient of the magnetic hysteresis loop (K_r) – one of the most important characteristics of precision hysteresis electric motors.

Keywords: hard magnetic material (HMM), powder alloy, magnetic properties, rectangularity coefficient of the magnetic hysteresis loop, Fe–Cr–Co–Mo, Sm–Co.

For citation: Beltyukova M.A., Shatsov A.A. Phase transformations, microstructure formation, and magnetic properties of a hysteresis alloy based on the Fe–Cr–Co–Mo system doped with Sm, Zr, and Cu. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(4): 35–44. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-4-35-44>

Введение

В последнее время во всем мире наблюдается тенденция получения магнитных материалов с повышенными потребительскими качествами по низкой стоимости. Проводя сравнение магнитов из редкоземельных металлов (РЗМ) с магнитами системы Fe–Cr–Co (ЖХК), первые кажутся менее привлекательными из-за высокой стоимости, дорогостоящей добычи, импортных обязательств, низкой механической прочности и экологических ограничений при их производстве [1–3]. Исследования сплавов на основе системы Fe–Cr–Co в основном направлены на снижение содержания дорогостоящих элементов, таких как Co [4; 5], и введения микродобавок Si, Mo, Ti, Dy, Nd, Y, Sm [6–11].

Наибольший интерес представляют исследования, в которых легирование сплавов ЖХК проводят РЗМ, а также W [8; 9–11]. В работе [9] литой сплав 43Fe–28Cr–23Co–3Mo–2V–1Zr¹ легировали

0–3 % иттрия. Наилучшие магнитные свойства были получены в сплаве с 2 % Y: максимальная магнитная энергия $(BH)_{\max}$ возросла с 51,3 до 61,6 кДж/м³, остаточная магнитная индукция (B_r) – с 0,71 до 1,05 Тл и коэрцитивная сила (H_c) – с 97 до 130 кА/м по сравнению с исходным сплавом. Дальнейшее повышение содержания иттрия до 3 % привело к снижению магнитных свойств из-за укрупнения фаз и неоднородности структуры. В работе [10] при добавлении до 2 % самария при металлургическом получении литых слитков значение $(BH)_{\max}$ увеличилось на 86 %, B_r – на 47 % и H_c на 28,7 %. Такой рост магнитных характеристик авторы объясняют усилением магнитной анизотропии формы и анизотропии магнитного поля за счет интерметаллидных соединений редкоземельного магнита SmCo_5 . Кроме того, при рентгенофазовом анализе было обнаружено, что атомы самария концентрируются в α_1 -фазе, тем самым увеличивая параметр решетки сильномагнитной Fe–Co-фазы и ее объемную долю.

Сплавы SmCo_5 и $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ были разработаны в 1960–1980-х годах и до сих пор широко применяются в составе вентильных двигателей погруж-

¹ Здесь и далее по тексту имеются в виду мас. %, если не указано иное.

ных насосов, магнитов дефектоскопов, магнитных линз и муфт [13]. Согласно исследованиям сплавы SmCo_5 и $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ обладают высокими значениями магнитокристаллической анизотропии (до $(15\div 20) \cdot 10^6$ Дж/м³) [14], коррозионной стойкости (0,1 мг/см² в Na_2S и NaCl , 20 мг/см² HCl) [15], температуры Кюри (727 °С для соединения SmCo_5 и 920 °С для $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$) и превосходят магниты Nd–Fe–B по температурной стабильности [16–17].

Сплавы системы Fe–Cr–Co уже нашли широкое применение в мехатронных системах, роторах высокоскоростных и сверхвысокоскоростных электромеханических преобразователей энергии, гистерезисных двигателях и даже поглотителях микроволнового излучения [18–20]. Введение в ЖК-сплав элементов, обладающих анизотропией формы ферромагнитных анизотропных частиц, с высокими значениями константы кристаллической анизотропии и намагниченности насыщения может способствовать повышению магнитных свойств сплава: H_c , B_r , $(BH)_{\max}$ [21] и K_{Π} – коэффициента прямоугольности петли магнитного гистерезиса, связанных формулой

$$K_{\Pi} = \frac{B_r}{B_{\max}},$$

где B_r – остаточная магнитная индукция, B_{\max} – максимальная магнитная индукция (ГОСТ 19693-74).

Повышение остаточной индукции магнита позволит достичь большего потока возбуждения при сохранении значения крутящего момента в электродвигателе при меньшем токе якоря, что увеличит КПД прибора. Из-за действия размагничивающего фактора индукция в рабочей точке ниже B_r , поэтому важным является обеспечение выпуклости и прямоугольности петли магнитного гистерезиса [22]. Увеличение мощности магнитотвердых сплавов Fe–Cr–Co позволит расширить области их применения.

Целью настоящего исследования является определение возможности повышения магнитных свойств порошкового гистерезисного магнитотвердого сплава на основе системы Fe–Cr–Co за счет легирования сплавом KC25ДЦ.

Материал и методики исследований

В работе исследован порошковый сплав марки 22X15K4МС, легированный добавкой KC25ДЦ в количестве от 0 до 9 % взамен железа (табл. 1). В качестве исходных компонентов шихты использовали следующие порошки металлов и сплавов:

– хром ПХ-1С (ТУ 14-5-298-99) со средним размером частиц $d = 10$ мкм и стандартным отклонением $\sigma = 5$ мкм;

- кобальт ГП-ОК (ТУ 1793-008-92), $d = 24$ мкм, $\sigma = 13$ мкм;
- железо квалификации ОСЧ 6-2 (ТУ 6-09-05808008-262-92), $d = 2$ мкм, $\sigma = 2$ мкм;
- феррокремний ФС50 (ГОСТ 1415-93), $d = 8$ мкм, $\sigma = 4$ мкм;
- молибден МПЧ (ТУ 48-19-69-80), $d = 2$ мкм, $\sigma = 1$ мкм.

Порошок чистого самария имеет низкую коррозионную стойкость и относительно высокую температуру спекания, поэтому в экспериментах использовали порошок сплава KC25ДЦ (ГОСТ 21559-76), содержащий 24–27 % Sm, 1,5–3,5 % Zr, 13–20 % Fe, 4–6 % Cu и 57,5–43,5 % Co, полученный при дроблении лома магнитов. Рециклинг спеченных сплавов SmCo_5 , измельченных в среде водорода, позволяет получать магниты с улучшенной микроструктурой и повышенными магнитными характеристиками относительно исходных магнитов [23].

Все компоненты шихты просеивали через сетку с размером ячейки 63 мкм и усредняли в смесителе со смещенной осью вращения в течение 8 ч. Заготовки образцов получали холодным прессованием в металлической пресс-форме в 2 этапа с промежуточной операцией подспекания. Прессование проводили с давлением 29,4 МПа, далее следовало подспекание при температуре 860 °С и выдержке 3 ч в среде водорода, после чего образцы калибровали с давлением 34,3 МПа и окончательно спекали в вакууме с остаточным давлением 10^{-2} Па по режиму $t = 1350$ °С, $\tau = 4$ ч. Плотность после всех этапов спекания определяли гидростатически на приборе ВЛР-200 («Госмер», Россия) по ГОСТ 25281-82.

Закалку всех образцов проводили от температуры 1250 °С в 15 %-ном водном растворе NaCl . Старение заготовок выполняли последовательно на 7 ступенях с приложением внешнего магнитного поля 150 кА/м. Параметры обработки указаны в табл. 2. Фазовые переходы в исследуемых образцах изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при нагреве и охлаждении образцов мас-

Таблица 1. Химический состав опытных сплавов
 Table 1. Chemical composition of experimental alloys

№ состава	Содержание, мас. %					
	Fe	Cr	Co	Mo	Si	KC25ДЦ (Sm)
1	57,5	22,5	15,0	4,0	1,0	0
2	55,5					1,5 (0,36)
3	54,5					3,0 (0,77)
4	53,0					4,5 (1,15)
5	51,5					6,0 (1,53)
6	48,5					9,0 (2,30)

сой 3–4 г на приборе STA 449 F3 Jupiter («Netzsch», Германия). Скорость нагрева составляла 10 °С/мин. Основные параметры и форму петли магнитного гистерезиса опытных образцов определяли после закалки и многоступенчатого старения на гистерезисографе Permagraph L («Magnet Physik», Германия) с программным обеспечением PERMA. Обработку экспериментальных данных осуществляли с применением пакетов Fityk, Proteus Analyses («Marcin Wojdyr», Польша).

Рентгенофазовый анализ образцов проводили методом рентгеновской дифракции на порошковом дифрактометре D8 Advance ECO («Bruker», Германия) в следующих условиях: кобальтовое излучение с длиной волны $\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$, ускоряющее напряжение – 35 кВ, ток накала рентгеновской трубки – 25 мА.

Качественный и полуколичественный анализы выполнены с помощью программы Diffrac.Eva. Для идентификации фаз использовали базу данных порошковой дифрактометрии PDF-2 (релиз 2013 г.).

Твердость измеряли на твердомере Роквелла («Точ-прибор», Россия) по ГОСТ 9013-59 при нагрузке 150 кг. Микроструктуру образцов исследовали на металлографическом микроскопе GX-51 («Olympus», Япония) с программным обеспечением SIAMS 800. Для анализа структуры высокого разрешения использовали электронные микроскопы VEGA 3 («TESCAN», Чехия) и FEI Quanta 650FEG (FEI, США).

Экспериментальные результаты

Магнитные характеристики порошкового сплава 22X15K4МС показаны на рис. 1. Исходный сплав, обработанный по режиму с 1-й по 7-ю ступень (табл. 2) с приложением внешнего магнитного поля, обладает следующими максимальными свойствами: $H_c = 38,9 \text{ кА/м}$, $B_r = 1,16 \text{ Тл}$, $(BH)_{\max} = 20 \text{ кДж/м}^3$. Они увеличились у образцов, содержащих добавки КС25ДЦ (концентрация Sm при этом была в интервале от 0,36 до 0,77 %), и достигли максимума при введении 0,77 % Sm: $H_c = 55,6 \text{ кА/м}$, $B_r = 1,33 \text{ Тл}$, $(BH)_{\max} = 41 \text{ кДж/м}^3$. В то же время свойства магни-

тов ухудшились с повышением содержания добавки Sm от 1,15 до 2,3 % из-за укрупнения фаз [10] и замыкания самария на границах зерен (см. рис. 2, в).

Многоступенчатое старение сплавов с применением внешнего магнитного поля привело к спинальному распаду α -твердого раствора на α_1 -фазу, обогащенную железом и кобальтом, и α_2 -фазу, обогащенную хромом. Благодаря чередованию сильномагнитной фазы α_1 в слабомагнитной матрице α_2

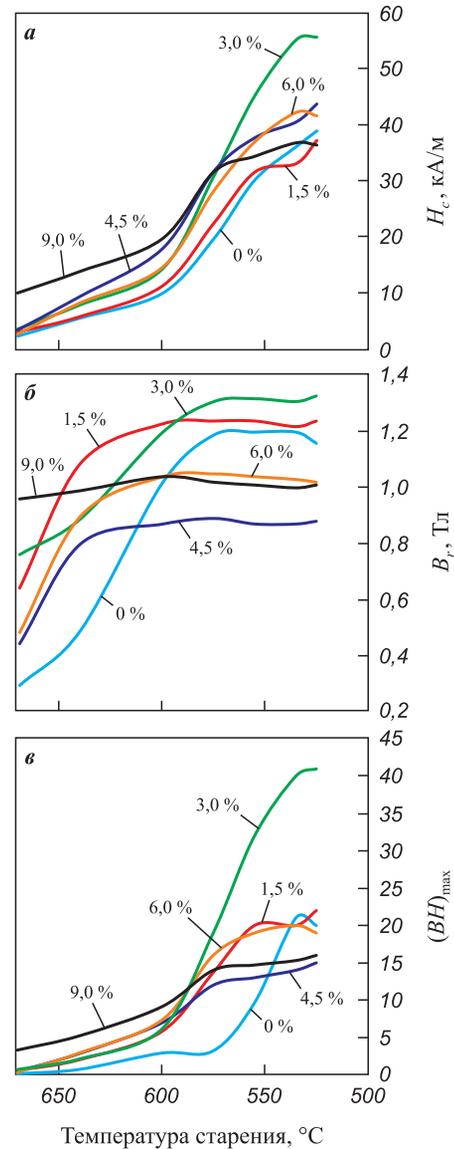


Рис. 1. Зависимость коэрцитивной силы H_c (а), магнитной индукции B_r (б) и максимальной магнитной энергии $(BH)_{\max}$ (в) от температуры старения исходного сплава 22X15K4МС и образцов с добавкой КС25ДЦ от 0 до 9 % (цифры у кривых)

Fig. 1. Dependence of coercive force H_c (а), magnetic induction B_r (б) and maximum magnetic energy $(BH)_{\max}$ (в) on the aging temperature of the base alloy 22Kh15K4MS and samples with KS25DTs additive in concentrations ranging from 0 to 9 % (values indicated on the curves)

Таблица 2. Режимы старения
Table 2. Aging mode

№ ступени	t , °С	τ , мин
1	670	15
2	640	40
3	600	40
4	575	40
5	555	30
6	535	30
7	525	30

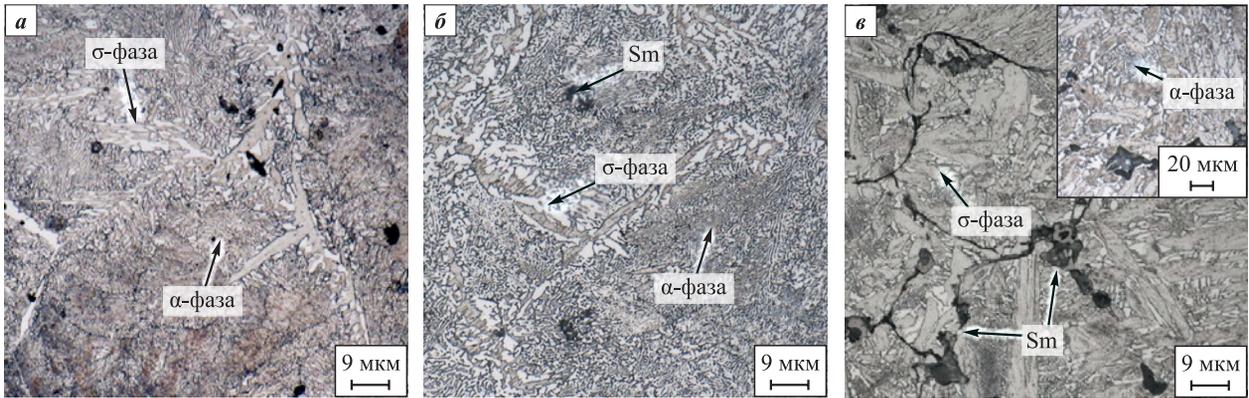


Рис. 2. Микроструктура сплавов после спекания ($\times 1000$)
 Состав 1 (без добавки) (а), 3 (б) и 6 (в) (см. табл. 1)

Fig. 2. Microstructure of the alloys after sintering ($\times 1000$)
 Composition 1 (without additive) (a), 3 (b) and 6 (c) (see Table 1)

и наличию включений фазы с самарием, усиливающих магнитную анизотропию сплава, достигнуты повышенные характеристики магнитных свойств H_c , B_r , $(BH)_{\max}$ по сравнению с исходным образцом (см. рис. 1).

Структура образцов после спекания представляет собой пластинчатую σ -фазу в количестве 70–80 об. %, располагающуюся преимущественно по границам зерен, с прослойками α -фазы (рис. 2). Самарий на фотографиях рис. 2, б, в в виде темных областей также наблюдается преимущественно по границам зерен.

В связи с наличием σ -фазы твердость образцов после спекания составляла 35–42 HRC, но с повышением концентрации добавки КС25ДЦ от 0 до 9 % она снижалась так же, как и плотность (табл. 3). Изменение пористости, соответственно, имело обратный характер.

Температуру нагрева под закалку выбирали на основании имеющихся результатов исследований [24] и данных ДСК. Микроструктура исходного сплава после закалки представляла α -твердый раствор (рис. 3, а), в образцах, содержащих добавку КС25ДЦ, помимо α -фазы присутствуют нерастворенные включения Sm (рис. 3, б, в).

Твердость образцов после закалки была в интервале 20–24 HRC и снижалась с повышением концентрации КС25ДЦ.

С целью установления характера распределения добавки КС25ДЦ в структуре сплава 22Х15К4МС было проведено исследование образца после закалки с использованием сканирующего электронного микроскопа. Выявлено, что основу структуры закаленного сплава составляет α -твердый раствор с включениями, содержащими самарий и цирконий. Согласно картам распределения (рис. 4, б) самарий

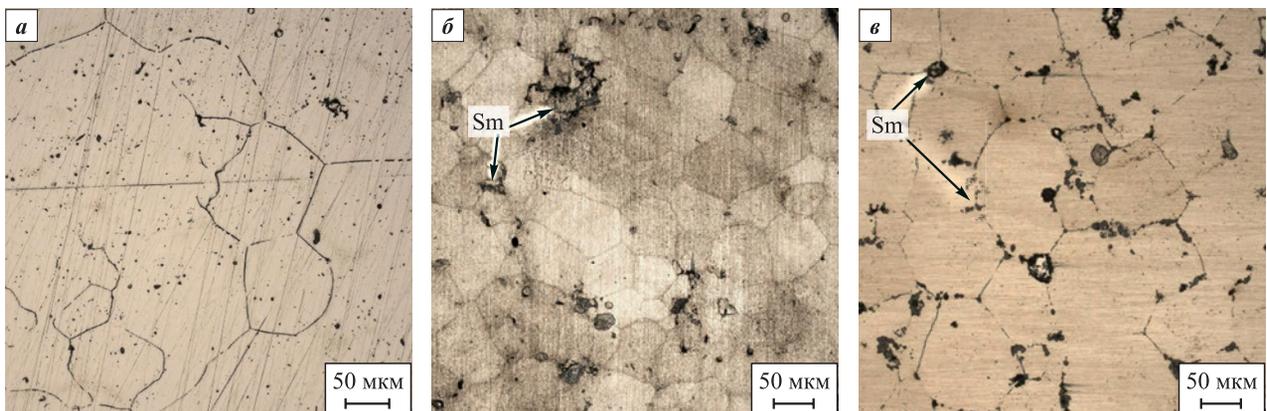


Рис. 3. Микроструктура сплавов после закалки ($\times 1000$)
 Состав 1 (без добавки) (а), 3 (б) и 6 (в) (см. табл. 1)

Fig. 3. Microstructure of the alloys after quenching ($\times 1000$)
 Composition 1 (without additive) (a), 3 (b) and 6 (c) (see Table 1)

распределен в структуре неравномерно, имеются участки его скопления.

Участки распределения Sm и Zr совпадают, когда размер включения составляет от 1 мкм (см. рис. 4, б). По мнению авторов, это связано с тем, что в исходных крупных частицах KC25ДЦ были затруднены диффузионные процессы перераспределения компонентов. При размере частиц добавки до 1 мкм в них Zr не обнаружен (рис. 4, з), что указывает на его неравномерное распределение в исходном шихтовом материале. Участки, обогащенные Sm, обеднены по содержанию Co, что также свидетельствует о частичном перераспределении самария из KC25ДЦ в α -твердый раствор.

Тепловые эффекты при нагреве закаленных образцов исходного состава и с добавкой 3 % KC25ДЦ имели близкую кинетику (рис. 5, а, б): превращения в обоих сплавах протекали в интервале $t = 500 \div 1100$ °С.

Таблица 3. Плотность, пористость и твердость заготовок образцов после спекания

Table 3. Density, porosity and hardness of sample blanks after sintering

Концентрация KC25ДЦ, %	Плотность, г/см ³	Пористость, %	Твердость, HRC
0	7,9	0,3	42
1,5	7,9	0,5	41
3,0	7,8	1,4	38
4,5	7,7	2,7	39
6,0	7,7	2,7	38
9,0	7,6	4,2	35

При температуре 500 °С в них начинается спинодальный распад α -фазы на сильномагнитную и слабомагнитную фазы, характеризующийся поглощением тепла. Добавка 3 % KC25ДЦ не оказала существенного влияния на положение первого локального экстремума в области $t = 520$ °С. При $t = 670 \div 680$ °С начинался процесс выделения σ -фазы из твердого раствора. Соответствующий локальный экстремум у обоих образцов зафиксирован в области 700 °С. Температура третьего локального экстремума для исходного сплава без добавки составляла 830 °С, а с добавкой – 848 °С.

Для сплава с добавкой 3 % KC25ДЦ (рис. 5, б) при $t = 300$ °С наблюдался перегиб кривой, который отсутствовал в исходном образце. Такой же пик получили на ДСК-кривой сплава KC25ДЦ (рис. 5, з) при $t = 275$ °С. Согласно исследованию [25] эвтектичный распад SmCo_5 на фазы Sm_2Co_7 и $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ происходит при температурах ниже 750 °С, что подтверждается кривой ДСК сплава KC25ДЦ (рис. 5, з). При повышении концентрации добавки в сплаве 22X15K4MC до 9 % на кривой ДСК (рис. 5, в) наблюдали не характерный для него пик при $t = 800$ °С.

Таким образом, добавка самария в количестве 3 % не оказывает существенного влияния на температуры распада α -твердого раствора на основе Fe–Cr–Co, однако повышение ее концентрации до 9 % приводит к появлению в сплаве 22X15K4MC не характерных для него фазовых переходов.

С целью оценки изменения фазового состава сплава 22X15K4MC при легировании 3 % KC25ДЦ было проведено рентгенофазовое исследование образцов после закалки и старения. Результаты приведены на рис. 6.

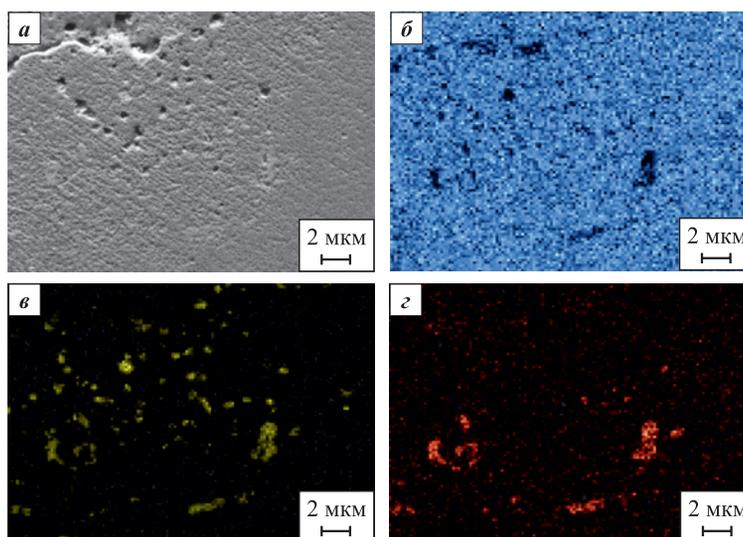


Рис. 4. Микроструктура сплава состава 3 (см. табл. 1) после закалки (а) и карты распределения Sm (б), Co (в) и Zr (г) в структуре

Fig. 4. Microstructure of alloy composition 3 (see Table 1) after quenching (а) and distribution maps of Sm (б), Co (в) and Zr (г) in the structure

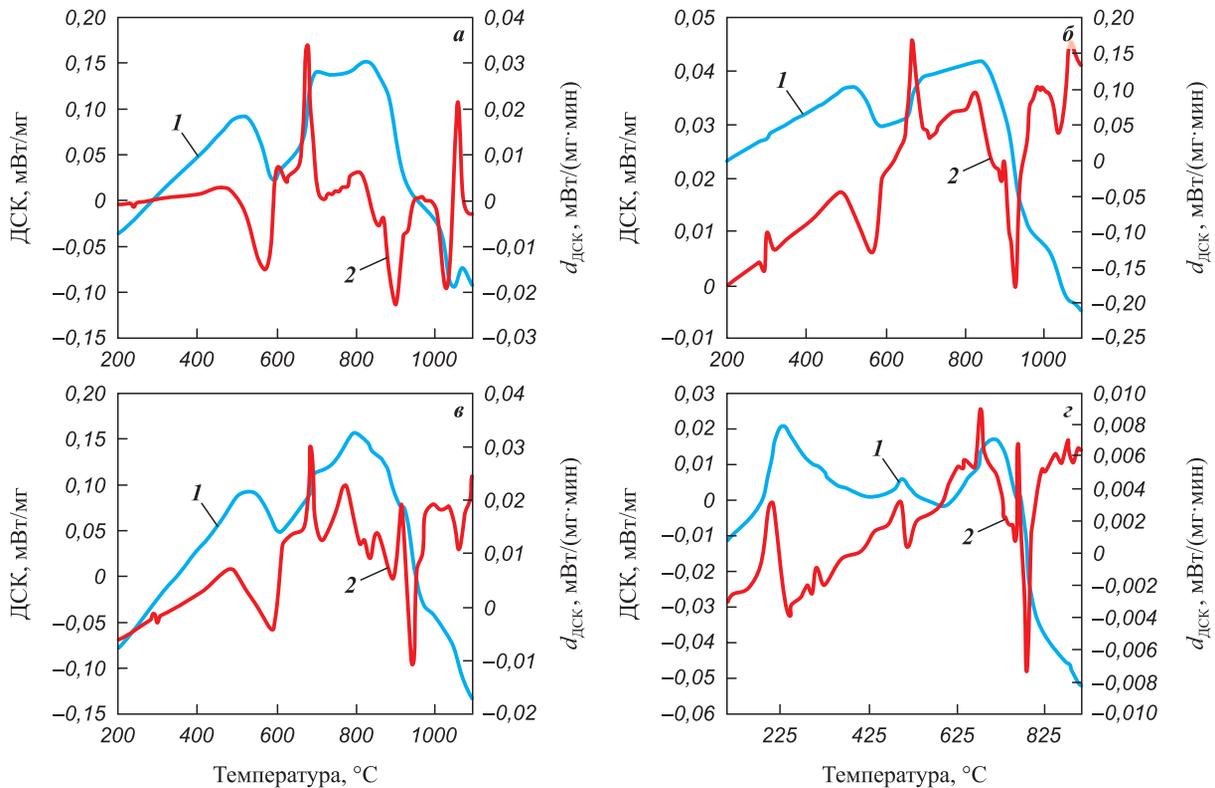


Рис. 5. Кривые ДСК (1) и $d_{\text{ДСК}}$ (2) сплавов 22X15K4MC (а), 22X15K4MC + 3 % KC25ДЦ (б), 22X15K4MC + 9 % KC25ДЦ (в) и KC25ДЦ (г) при нагреве со скоростью 10 °C/мин

Fig. 5. DSC (1) and d_{DSC} (2) curves of alloys 22Kh15K4MS (a), 22Kh15K4MS + 3 % KS25DTs (б), 22Kh15K4MS + 9 % KS25DTs (в) and KS25DTs (г) when heated at a rate of 10 °C/min

На рентгенограмме исходного образца после закалки присутствует α -фаза ($2\theta = 52,2^\circ$). Многоступенчатое старение привело к существенному росту магнитных свойств. Фазовый состав после 7 ступеней старения претерпел следующие изменения.

В процессе старения происходило расслоение пика α -фазы на две изоморфные фазы: α_1 , обогащенную FeCo, и α_2 – на основе FeCr, что хорошо заметно на сплаве 22X15K4MC (рис. 6, а) по увеличению полуширины пиков интенсивности α -фазы в области

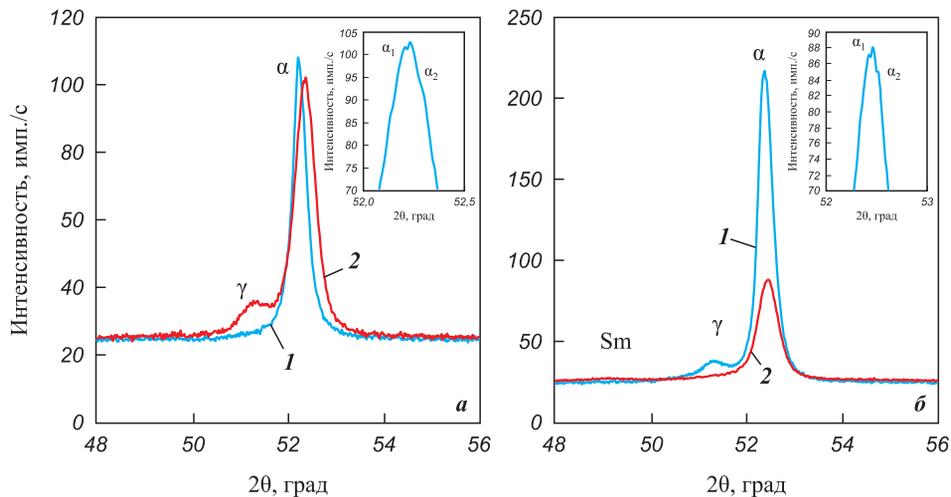


Рис. 6. Рентгенограммы исходного образца 22X15K4MC (а) и с добавкой 3 % KC25ДЦ (б) после закалки (1) и термомагнитной обработки (2)

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the base 22Kh15K4MS sample (a) and with the addition of 3 % KS25DTs (б) after quenching (1) and thermomagnetic treatment (2)

$2\theta = 52,24^\circ$, что не наблюдается в образцах с добавкой КС25ДЦ (рис. 6, б). На рентгенограмме сплава, содержащего добавку КС25ДЦ, после закалки обнаружен пик γ -фазы ($2\theta = 51,36^\circ$), который отсутствовал в нелегированном образце (см. рис. 6, а). Это может свидетельствовать о сужении области существования α -твердого раствора и снижении его устойчивости в связи с введением легирующих добавок. Слабый пик фазы самария с гексагональной кристаллической решеткой выявлен при $2\theta = 49,2^\circ$, что объясняется его низкой концентрацией (23–25 %) в сплаве КС25ДЦ. Это, а также высокие значения константы кристаллической анизотропии и намагниченности насыщения самария привели к росту магнитной анизотропии легированного им сплава, что способствовало повышению его магнитных свойств [10; 21].

Исходя из данных рентгенофазового анализа параметры решетки α -фазы исходного сплава и сплава с 3 %-ной добавкой КС25ДЦ равны и составляют $a = 2,87 \text{ \AA}$. Межплоскостное расстояние при легировании сплава 22Х15К4МС уменьшилось: после закалки оно составляло $2,032 \text{ \AA}$, а в сплаве с добавкой 3 % КС25ДЦ – $2,027$. Неизменность параметра решетки и уменьшение межплоскостного расстояния указывают на отсутствие растворения Sm в α -фазе сплавов системы ЖХК.

С целью определения коэффициента прямоугольности петли магнитного гистерезиса на сплаве 22Х15К4МС + 3 % КС25ДЦ было проведено испытание образца с коэрцитивной силой 10 кА/м при напряженности перемагничивающего поля 100 А/см (10 кА/м), соответствующей напряженности поля статора гистерезисного опытного двигателя (рис. 7). Сплав с добавкой 3 % КС25ДЦ был состарен по пер-

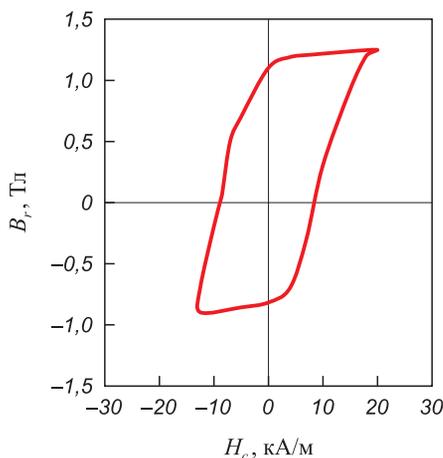


Рис. 7. Петля магнитного гистерезиса сплава 22Х15К4МС с 3 % КС25ДЦ при намагниченности магнитного поля $H_m = 100 \text{ А/см}$ после старения

Fig. 7. Magnetic hysteresis loop of the 22Kh15K4MS alloy with 3 % KS25DTs at a magnetizing field intensity $H_m = 100 \text{ A/cm}$ after aging

вым 3 ступеням режима, представленного в табл. 2, с приложением внешнего магнитного поля. Выдержка на каждой ступени составляла от 5 до 40 мин. Сочетание состава сплава и режима термомагнитной обработки обеспечило достижение высоких значений K_n – до 0,87.

Таким образом, повышение содержания добавки КС25ДЦ от 1,5 до 3 % способствует изменению характеристик магнитных свойств сплава 22Х15К4МС.

Заключение

Наилучшее сочетание параметров петли магнитного гистерезиса достигнуто при содержании 3 % сплава КС25ДЦ в сочетании с термомагнитной обработкой: $H_c = 55,6 \text{ кА/м}$, $B_r = 1,33 \text{ Тл}$, $(BH)_{\max} = 41 \text{ кДж/м}^3$. Однако дальнейшее повышение количества добавки КС25ДЦ с 4,5 до 9 % приводит к снижению магнитных характеристик сплава из-за укрупнения фаз, повышения пористости и «замыкания» самария по границе зерна.

Введение КС25ДЦ до 3 % не оказывает практически значимого влияния на кинетику превращений сплава 22Х15К4МС, а повышение концентрации добавки от 4,5 до 9 % приводит к возникновению в нем превращений, не характерных для этой марки. Возникновение фаз Sm, обладающих высокими значениями константы кристаллической анизотропии и намагниченности насыщения, приводит к росту магнитных характеристик легируемого сплава 22Х15К4МС.

Сочетание состава сплава с 3 % КС25ДЦ и режима термомагнитной обработки позволяет достичь повышенного значения $K_n = 0,87$, что в перспективе может оказать положительное влияние на динамические характеристики прецизионных гистерезисных двигателей.

Список литературы / References

1. Nakamura E., Sato K. Managing the scarcity of chemical elements. *Nature materials*. 2011;10(3):158–161. <https://doi.org/10.1038/nmat2969>
2. Garganeev A.G., Padalko D.A. Application of Fe–Cr–Co hard magnetic materials as the alternative to Sm–Co and Nd–Fe–B. In: *Proceedings of the 15th International Conference of Young Specialists in the Field of Micro/Nanotechnologies and Electronic Devices* (Novosibirsk, 30 June – 4 July 2014). IEEE. 2014. P. 392–394. <https://doi.org/10.1109/EDM.2014.6882555>
3. Zhou X., Huang A., Cui B., Sutherland J.W. Techno-economic assessment of a novel SmCo permanent magnet manufacturing method. In: *Proceedings of the 28th CIRP Conference on Life Cycle Engineering* (India, Jaipur, 10–12 March 2021). 2021. Vol. 98(2). P. 127–132. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2021.01.017>

4. Белозеров Е.В., Мушников Н.В., Иванова Г.В., Щеголева Н.Н., Сериков В.В., Клейнерман Н.М., Вершинин А.В., Уймин М.А. Высокопрочные магнитотвердые сплавы на основе Fe–Cr–Co с пониженным содержанием хрома и кобальта. *Физика металлов и металловедение*. 2012;113(4):339–346.
 Belozеров E.V., Mushnikov N.V., Ivanova G.V., Shchegoleva N.N., Serikov V.V., Klejnerman N.M., Vershinin A.V., Ujmin M.A. High-strength magnetic hard alloys based on Fe–Cr–Co with a reduced content of chromium and cobalt. *Fizika metallov i metallovedenie*. 2012;113(4):339–346. (In Russ.).
5. Gao Q, Gong M., Wang Y., Qu F., Huang J. Phase transformation and properties of Fe–Cr–Co alloys with low cobalt content. *Materials Transactions*. 2015;56(9):1491–1495. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2015077>
6. Алымов М. И., Анкудинов А.Б., Зеленский В.А., Мильяев И.М., Юсупов В.С., Устюхин А.С. Влияние легирования и режима спекания на магнитные гистерезисные свойства Fe–Cr–Co порошкового сплава. *Физика и химия обработки материалов*. 2011;3:34–37.
 Alymov M. I., Ankudinov A.B., Zelenskii V.A., Milyaev I.M., Yusupov V.S., Ustyuhin A.S.. Influence of alloying and sintering mode on magnetic hysteresis properties of Fe–Cr–Co powder alloy. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*. 2011;3:34–37. (In Russ.).
7. Мильяев И.М., Алымов М.И., Юсупов В.С., Анкудинов А.Б., Зеленский В.А., Мильяев А.И. Влияние кремния и молибдена на магнитные гистерезисные свойства магнитотвердого порошкового сплава 22X15KA. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2011;(4):54–57. <https://powder.misis.ru/jour/issue/view/34>
 Milyaev I.M., Alymov M.I., Yusupov V.S., Ankudinov A.B., Zelenskii V.A., Milyaev A.I. The influence of silicon and molybdenum on the magnetic hysteresis properties of the magnetic hard powder alloy 22X15KA. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2011;(4):54–57. (In Russ.). <https://powder.misis.ru/jour/issue/view/34>
8. Ustyukhin A.S., Zelenskii V.A., Milyaev I.M., Alymov M.I., Kovalev D.Y., Shustov V.S. Magnetic hysteresis properties of isotropic hard magnetic Fe–Cr–Co compositions alloyed with tungsten. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2023;7:933–939. <https://doi.org/10.1134/S003602952307011X>
9. Tao S., Ahmad Z., Zhang P., Zheng X., Wang F., Xu X. Enhancement of magnetic and microstructural properties in Fe–Cr–Co–Mo–V–Zr–Y permanent magnetic alloy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2019;484:88–94. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.04.004>
10. Tao S., Ahmad Z., Zhang P., Zheng X., Zhang S. Effects of Sm on structural, textural and magnetic properties of Fe–28Cr–20Co–3Mo–V–2Ti hard magnetic alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;816:152619. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152619>
11. Ustyukhin A.S., Zelenskii V.A., Milyaev I.M., Yusupov B.S., Alymov M.I., Kovalev D.Y. The Influence of molybdenum and titanium on magnetic and mechanical properties of Fe–30Cr–16Co (Kh30K16) powder hard magnetic alloy. *Steel in Translation*. 2021;51(12):939–944. <https://doi.org/10.3103/S0967091221120135>
12. Han X.H., Sun J.B., Yu X., Wang S., Chen S.Y., Zhang Y., Cui C.X. Effects of annealing and magnetic field on the structure and magnetic properties of Fe–Cr–Co alloy-doped Sm (Co_{0.9}Cu_{0.1})₅ ribbons. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2020;515:167308. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167308>
13. Король В.И., Ланкин И.М., Ланкин М.В. Применение постоянных магнитов в разных отраслях. *Вестник молodeжной науки России*. 2020;5:3–13.
 Korol' V. I., Lankin I. M., Lankin M. V. Application of permanent magnets in various industries. *Vestnik molodyozhnoy nauki Rossii*. 2020;5:3–13. (In Russ.).
14. Larson P., Mazin I. I. Magnetic properties of SmCo₅ and YCo₅. *Journal of Applied Physics*. 2003;93(10):6888–6890. <https://doi.org/10.1063/1.1556154>
15. Tsutsui H., Kinouchi Y., Sasaki H., Shiota M., Ushita T. Studies on the Sm–Co magnet as a dental material. *Journal of Dental Research*. 1979;58(6):1597–1606. <https://doi.org/10.1177/00220345790580060901>
16. Liu J. F., Walmer M. H. Thermal stability and performance data for SmCo 2:17 high-temperature magnets on PPM focusing structures. *IEEE Transactions on Electron Devices*. 2005;52(5):899–902. <https://doi.org/10.1109/TED.2005.845868>
17. Haavisto M., Paju M. Temperature stability and flux losses over time in sintered Nd–Fe–B permanent magnets. *IEEE Transactions on Magnetics*. 2009;45(12):5277–5280. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2009.2023907>
18. Делекторский Б.А., Тарасов В.Н. Управляемый гистерезисный привод. М.: Энергоатомиздат, 1983. 128 с.
19. Никаноров В.Б., Останин С.Ю., Шмелева Г.А. Моделирование процессов перемагничивания нестабилизированных магнитно-твердых материалов. *Электричество*. 2002;11:28–36.
 Nikanorov V.B., Ostanin S.Yu., Shmeleva G.A. Modeling of magnetization reversal processes of unstabilized magnetically hard materials *Elektrichestvo*. 2002;11:28–36. (In Russ.).
20. Ajia S., Asa H., Toyoda Y., Sato M., Matsuura M., Tezuka N., Sugimoto S. Development of an alternative approach for electromagnetic wave absorbers using Fe–Cr–Co alloy powders. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022;903:163920. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163920>
21. Бурханов Г.С., Мильяев И.М., Юсупов В.С. Современное состояние и тенденции развития магнитотвёрдых материалов. *Перспективные материалы*. 2011;11:208–215. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17561313>
 Burhanov G.S., Milyaev I.M., Yusupov V.S. Current state and development trends of magnetic hard materials. *Perspektivnye materialy*. 2011;11:208–215. (In Russ.). <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17561313>
22. Нагайцев В.И., Сергеев С.В., Сизякин А.В. Эволюция требований к свойствам материалов постоянных магнитов для электрических машин. *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Энергетика*. 2021;21(1):99–108. <https://doi.org/10.14529/power210111>
 Nagajcev V.I., Sergeev S.V., Sizyakin A.V. Evolution of requirements to the material properties of permanent mag-

- nets for electrical machines. *Vestnik Yuzhno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Energetika*. 2021; 21(1):99–108. <https://doi.org/10.14529/power210111>
23. Eldosouky A., Škulj I. Recycling of SmCo₅ magnets by HD process. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2018;454:249–253. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.01.064>
24. Корзников А.В., Корзникова Г.Ф., Гладковский С.В., Потекаев А.И., Дмитриев С.В. Влияние режима термообработки на структуру и физико-механические свойства магнитотвердого сплава 23X15КТ. *Известия высших учебных заведений. Физика*. 2014;57(10):10–14. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=22754364>
Korznikov A.V., Korznikova G.F., Gladkovskij S.V., Potekaev A.I., Dmitriev S.V. The effect of the heat treatment regime on the structure and physical and mechanical properties of the magnetohard alloy 23X15KT. *Izvestija vysshikh uchebnykh zavedeniy. Fizika*. 2014;57(10):10–14. (In Russ.). <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=22754364>
25. Менушенков В.П. Структурные превращения и коэрцитивная сила в сплавах для постоянных магнитов. Часть 2. Спеченные сплавы на основе Sm–Co и Nd–Fe–B. *Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал)*. 2007;(S1):163–178. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15196761>
Menushenkov V.P. Structural transformations and coercive force in permanent magnet alloys. Part 2. Sintered alloys based on Sm–Co and Nd–Fe–B. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten' (nauchno-tekhnicheskii zhurnal)*. 2007; (S1):163–178. (In Russ.). <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15196761>

Сведения об авторах



Information about the Authors

Мария Александровна Бельтюкова – аспирант кафедры «Металловедение, термическая и лазерная обработка металлов», Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ)
 ORCID: 0000-0002-6599-5091
 E-mail: marievamar@rambler.ru

Maria A. Beltyukova – Postgraduate Student of the Department of Metal Science, Thermal and Laser Processing of Metals, Perm National Research Polytechnic University
 ORCID: 0000-0002-6599-5091
 E-mail: marievamar@rambler.ru

Александр Аронович Шацов – д.т.н., профессор кафедры «Металловедение, термическая и лазерная обработка металлов», ПНИПУ
 ORCID: 0000-0002-2723-964X
 E-mail: shatsov@pstu.ru

Alexander A. Shatsov – Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department “Metal science, heat and laser treatment of metals”, Perm National Research Polytechnic University
 ORCID: 0000-0002-2723-964X
 E-mail: shatsov@pstu.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

М. А. Бельтюкова – подготовка смеси и исходных образцов, проведение экспериментов, написание текста статьи.
А. А. Шацов – определение цели работы, участие в обсуждении результатов, корректировка текста статьи.

M. A. Beltyukova – preparation of the mixture and initial samples, conducting experiments, writing the manuscript.
A. A. Shatsov – defining the study's objective, participating in the discussion of results, editing the manuscript.

Статья поступила 27.07.2023 г.
Доработана 12.03.2024 г.
Принята к публикации 15.03.2024 г.

Received 27.07.2023
Revised 12.03.2024
Accepted 15.03.2024



УДК 621.762.34

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-4-45-54>Научная статья
Research article

Дисперсное упрочнение порошковой быстрорежущей стали Р6М5К5 частицами СВС-керамики $\text{MoSi}_2\text{-MoB-HfB}_2$

А. С. Ахметов[✉], С. К. Муканов, М. Е. Самошина,
В. Ю. Лопатин, Ж. В. Еремеева

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

✉ aman1aotero@gmail.com

Аннотация. Исследована возможность дисперсного упрочнения порошковой быстрорежущей стали Р6М5К5 частицами гетерофазной керамики $\text{MoSi}_2\text{-MoB-HfB}_2$. В качестве исходного материала использованы: механически легированная порошковая смесь со средним размером частиц $d = 10$ мкм; измельченная порошковая керамическая добавка ($d = 5$ мкм), полученная методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Смешивание осуществлялось в планетарной центробежной мельнице. В результате получены частицы порошковой смеси размером 2–25 мкм, по форме, близкой к округлой, более крупные частицы представляли собой агломераты. Проведены холодное прессование и спекание с достижением плотности до 92,7 % и твердости 62 HRA, а также горячее прессование с плотностью заготовки 97,2 % и твердостью 65 HRC. Горячепрессованная заготовка имела прочность на изгиб 1141 МПа и на сжатие 2157 МПа. Показана перспективность применения гетерофазной керамики в качестве упрочняющей добавки, которая способствует снижению температуры образования жидкой фазы и образует ярко выраженную гетерогенную микроструктуру, схожую с микроструктурой металлокерамических материалов. Матрица – твердый раствор на основе железа (со средним размером зерен 14–34 мкм) с сеткой из эвтектического карбида Me_6C и включениями керамической добавки в виде соединений HfO_2 , SiO_2 и HfSiO_4 . Это обеспечило уменьшение в 2 раза приведенного износа при трибологических испытаниях в паре с контртелом из твердого сплава ВК6. Полученный композиционный материал, продемонстрировавший высокую красностойкость, может найти применение в изготовлении износостойких изделий, эксплуатируемых при температурах до 630 °С.

Ключевые слова: быстрорежущая сталь, порошковая металлургия, дисперсное упрочнение, керамика, трибология, износ

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-49-00141, <https://rscf.ru/project/23-49-00141/>

Для цитирования: Ахметов А.С., Муканов С.К., Самошина М.Е., Лопатин В.Ю., Еремеева Ж.В. Дисперсное упрочнение порошковой быстрорежущей стали Р6М5К5 частицами СВС-керамики $\text{MoSi}_2\text{-MoB-HfB}_2$. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2024;18(4):45–54. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-4-45-54>

Dispersion strengthening of powder high-speed steel R6M5K5 with particles of SHS ceramics $\text{MoSi}_2\text{-MoB-HfB}_2$

A. S. Akhmetov[✉], S. K. Mukanov, M. E. Samoshina,
 V. Yu. Lopatin, Zh. V. Ereemeeva

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

✉ aman1aotero@gmail.com

Abstract. The possibility of dispersion strengthening of powder high-speed steel R6M5K5 with $\text{MoSi}_2\text{-MoB-HfB}_2$ heterophase ceramics particles was investigated. A mechanically alloyed powder mixture with an average particle size of $d = 10 \mu\text{m}$ was used as the base material; the ceramic powder additive ($d = 5 \mu\text{m}$), obtained by the SHS method, was also used. Mixing was carried out in a high planetary ball mill. As a result, powder mixture particles with sizes of 2–25 μm were obtained, close to spherical in shape, with larger particles being agglomerates. Cold pressing and sintering were performed, achieving a density of up to 92.7 % and a hardness of 62 HRA, as well as hot pressing with a density of 97.2 % and a hardness of 65 HRC. The hot-pressed billet had a bending strength of 1141 MPa and a compressive strength of 2157 MPa. The prospects of using heterophase ceramics as a strengthening additive was shown, which contributes to lowering the temperature of the liquid phase formation and creates a pronounced heterogeneous microstructure, similar to the microstructure of metallic glass materials. The matrix is a solid solution based on iron (with an average grain size of 14–34 μm) with a network of eutectic carbide Me_6C and ceramic additive inclusions in the form of HfO_2 , SiO_2 , and HfSiO_4 compounds. This provided a twofold reduction in wear during tribological tests against a counterbody made of VK6 hard alloy. The obtained composite material, demonstrating high red hardness, may find application in the production of wear-resistant products operating at temperatures up to 630 °C.

Keywords: high-speed steel, powder metallurgy, dispersion hardening, ceramics, tribology, wear

Acknowledgements: The research was supported by the Russian Science Foundation grant No. 23-49-00141, <https://rscf.ru/project/23-49-00141/>

For citation: Akhmetov A.S., Mukanov S.K., Samoshina M.E., Lopatin V.Yu., Ereemeeva Zh.V. Dispersion strengthening of powder high-speed steel R6M5K5 with particles of SHS ceramics $\text{MoSi}_2\text{-MoB-HfB}_2$. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(4):45–54. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-4-45-54>

Введение

Эффективные комбинации (вид и содержание добавки) для упрочнения порошковой быстрорежущей стали (БРС) введением дисперсных твердых частиц исследуют достаточно широко. Как правило [1], при выборе упрочняющих добавок важными условиями являются их стабильность при температурах эксплуатации упрочняемого материала и минимальная растворимость в матрице. Таким требованиям по отношению к БРС отвечают карбиды NbC, TiC, VC и др. [2–7] или нитриды VN [8] металлов. Однако в качестве дисперсных добавок можно использовать и соединения, активно взаимодействующие с матрицей. Например, в работах [9; 10] исследовано влияние добавки карбида бора (B_4C) на свойства порошковой стали МЗ/2 (аналог 10Р6М5), консолидированной горячим прессованием. Обнаружено, что дисперсное упрочнение привело к увеличению твердости до 85 HRA, при этом частицы B_4C взаимодействовали с матрицей. При оптимальной концентрации такая добавка может обеспечить

высокую плотность при относительно низких температурах спекания ($t = 1150\div 1190 \text{ }^\circ\text{C}$) благодаря взаимодействию с матрицей как бора, так и углерода. В результате такие особенности способствовали значительному повышению физико-механических свойств материала [10].

Консолидацию порошков быстрорежущей стали с упрочняющими добавками часто проводят прессованием и сверхсолидным спеканием или горячим прессованием (ГП), не прибегая к горячему изостатическому прессованию [2–11].

Еще одним важным аспектом при дисперсном упрочнении порошковой БРС помимо выбора добавки и ее содержания является выбор способа смешения. При неправильном подборе метода и режимов возможна сегрегация частиц [12]. Обычно для смешивания металлических порошков с дисперсными добавками используют планетарную центробежную мельницу (ПЦМ), которая обеспечивает не только качественное смешивание и однородное распределение упрочняющих дисперсных частиц в объеме шихты, но и дополнительное измельчение частиц

как упрочнителя, так и основного порошка [13]. В результате при грамотном подборе режима смешивания в ПЦМ можно получить мелкозернистую структуру материала, что способствует повышению его физико-механических свойств. Высокая дисперсность частиц порошковой смеси может привести к активированному спеканию [14]. Это также позволяет сохранить мелкозернистую структуру за счет достижения высокой плотности при более коротком времени выдержки при спекании, не допуская роста зерна в результате долгой выдержки.

В качестве упрочняющей добавки интерес вызывает полученная методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) гетерофазная керамика $\text{MoSi}_2\text{--MoB--HfB}_2$, отличающаяся высокой твердостью (19,5 ГПа) и жаростойкостью – сопротивлением к окислению при повышенных температурах в широком диапазоне [15; 16]. Бор, присутствующий в составе керамики, может способствовать образованию жидкой фазы при относительно низких температурах и активации процесса спекания [10; 17].

Такие сложные соединения редко используются в качестве упрочняющих добавок, потому исследование их влияния на физико-механические свойства и микроструктуру БРС является актуальной задачей.

Цель работы – получение консолидированных образцов из порошковой смеси быстрорежущей стали с добавкой гетерофазной керамики $\text{MoSi}_2\text{--MoB--HfB}_2$ и исследование их свойств для определения перспективных областей применения такого материала.

Материалы и методы исследований

В качестве основного материала использовали механически легированную порошковую смесь БРС марки Р6М5К5 следующего состава, мас. %:

W	6,0
Mo	5,0
Co	5,0
Cr	4,0
V	2,0
C	0,9
Fe	Ост.

Данная смесь была получена путем размолла в ПЦМ Активатор-4М (Россия) при скорости вращения барабанов 800 об/мин, соотношении мелющих тел к порошковой смеси 10:1 и длительности обработки 30 мин. Характеристики исходных порошковых компонентов для ее получения представлены в табл. 1.

Диапазон размеров основной фракции механически легированной порошковой смеси составлял

3–20 мкм со средним диаметром частиц 10 мкм и $D_{50} = 9$ мкм. Смесь состоит из твердых растворов на основе Fe, W и Mo, а также карбида WC. Порошковая керамическая добавка имела состав 60 % (90 % MoSi_2 –10 % MoB) + 40 % HfB_2 и средний размер частиц 5 мкм. Метод ее получения описан в работе [15].

В порошковую сталь вводили 3 об. % упрочнителя и обрабатывали в ПЦМ Активатор-4М при скорости вращения барабанов 800 об/мин, соотношении мелющих тел к порошковой смеси 10:1 и длительности обработки 15, 30 и 45 мин.

Микроструктуру образцов исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) S-3400N («Hitachi», Япония), оснащенном рентгеновским энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) NORAN System 7 Xray Microanalysis System («Thermo Scientific», США).

Съемку дифрактограмм для рентгеноструктурного фазового анализа (РФА) образцов проводили на дифрактометре D2 PHASER («Bruker AXS GmbH», Германия) с использованием CuK_α -излучения (1,5418 Å).

Гранулометрический состав оценивали на установке ANALYSETTE 22 MicroTec plus («Fritsch GmbH», Германия), текучесть и насыпную плотность порошковой смеси определяли согласно ГОСТ 20899-98 и ГОСТ 19440-94 соответственно, также исследовали уплотняемость при холодном прессовании и изменение плотности после спекания.

Холодное прессование полученной смеси с керамической добавкой и без нее проводили в стальной пресс-форме с внутренним диаметром матрицы 12 мм при давлениях $P = 200\div 900$ МПа, а спекание заготовок – при $t = 1200$ °С в течение 60 мин. Горячее прессование осуществляли в графитовой пресс-форме с внутренним диаметром матрицы 20 мм в прессе Direct Hot Pressing DSP-515 SA («Dr. Fritsch Sondermaschinen GmbH», Германия) в вакууме при

Таблица 1. Характеристики исходных порошковых компонентов

Table 1. Characteristics of the initial powder components

Марка порошка	Элемент	ГОСТ/ТУ	Чистота, %
ПЖРВ 2.200.26	Fe	ТУ 14-5365-98	99,24
ПВЧ	W	ТУ 48-19-57-91	99,99
ПМ	Mo	ТУ 14-22-160-2002	99,90
ПК	Co	ГОСТ 9721-79	99,95
ЭРХ-1	Cr	ГОСТ 5905-2004	99,99
ФВд50У0,5	V	ГОСТ 27130-94	99,00
П-803	C	ГОСТ 7885-86	99,90

$t = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P = 50\text{ МПа}$. Скорость нагрева и охлаждения составляла $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, длительность изотермической выдержки – 3 мин. Массу навески при прессовании рассчитывали таким образом, чтобы высота беспористых заготовок составляла 0,5 от диаметра. Термообработку (ТО) полученной ГП-заготовки проводили в следующем режиме: отжиг при $t = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, закалка в масло с $1210\text{ }^{\circ}\text{C}$ и двойной отпуск при $560\text{ }^{\circ}\text{C}$ [18].

Прочность на сжатие и изгиб оценивали на установке LF-100KN («Walter + Bai», Швейцария). Твердость после ГП, ТО, а также после отжига при $630\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 4 ч (красностойкость) измеряли на твердомере TP5006 (ООО «Точприбор», Россия).

Сравнительные трибологические испытания проводили при комнатной температуре на автоматизированной машине трения Tribometer («CSM Instruments», Швейцария) в соответствии с ASTM G 99-17, DIN 50324. Испытания проходили в режиме возвратно-поступательного движения по схеме «стержень–пластина» В качестве контртела использовали шарик из твердого сплава WC–Co (BK6). Условия испытаний были следующими: линейная скорость – $10\text{ см}/\text{с}$, прикладываемая нагрузка – 2 Н, длина дорожки – 4 мм, длина пробега – 10 тыс. циклов. Профили дорожек изучали на оптическом профилометре WYKO NT 1100 («Veeco», США).

Результаты и их обсуждение

После обработки (смешивания) в ПЦМ в течение 15, 30 и 45 мин определяли технологические свойства каждой порошковой смеси: текучесть, насыпную плотность и гранулометрический состав. В табл. 2 представлены полученные результаты.

Полученные порошковые смеси не «текли» при определении текучести согласно ГОСТ 20899-98. Небольшие отклонения в значениях насыпной плотности связаны с разницей в размерах частиц. Отсутствие текучести и низкая насыпная плотность обусловлены высокой дисперсностью порошковой смеси (средний размер частиц 10–16 мкм). Изменение гранулометрического состава объясняется тем, что

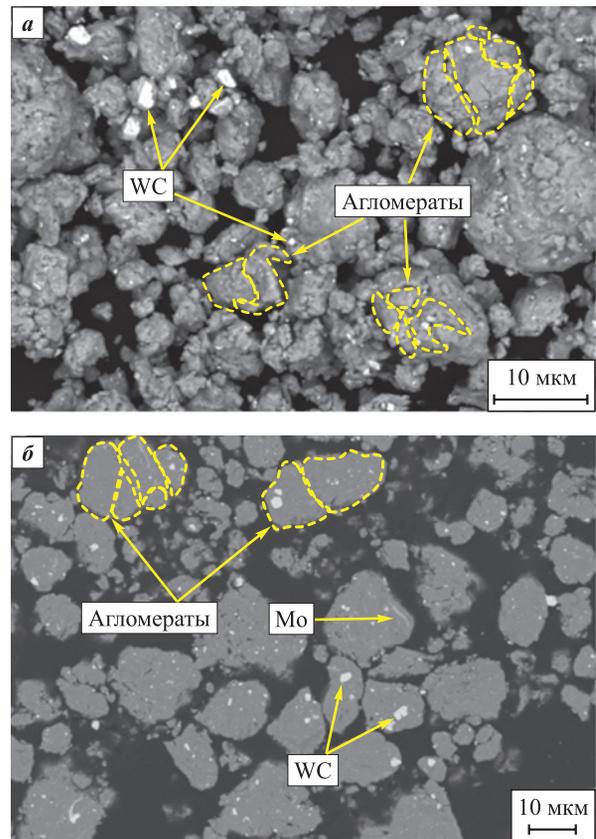


Рис. 1. РЭМ-изображения морфологии частиц (а) порошковой смеси БРС и их микроструктуры на поперечном шлифе (б)

Fig. 1. SEM images of the morphology of HSS powder mixture particles (a) and their microstructure in cross-section (b)

измельчение частиц происходит при разной длительности обработки: 15, 30 и 45 мин. В последнем случае частицы подвергаются агломерации. Дальнейшие исследования проводили на порошковой смеси, полученной обработкой в ПЦМ в течение 30 мин, что с точки зрения достижения дисперсного гранулометрического состава является оптимальным.

На рис. 1 показаны РЭМ-изображения морфологии частиц порошковой смеси БРС и их микроструктуры на поперечном шлифе. Видно, что частицы порошковой смеси имеют размеры в диапазоне

Таблица 2. Технологические свойства порошковой смеси БРС при различной длительности обработки в ПЦМ

Table 2. Technological properties of the HSS powder mixture at different processing durations of the PBM

Длительность обработки, мин	Текучесть, с	Насыпная плотность, г/см ³	Диапазон распределения размера частиц, мкм	Средний размер частиц, мкм	Квантиль распределения D_{50} , мкм
15	не течет	2,66	6–30	12	11
30		2,50	3–30	10	8
45		2,90	4–30	16	12

2–25 мкм, их форма близка к округлой, а более крупные из них представляют собой агломераты. Изображения получены в режиме детектирования обратноотраженных электронов, что позволяет по контрасту выделить тяжелые легирующие элементы (вольфрам и молибден), дисперсно-распределенные как на поверхностях, так и в объеме железных частиц.

Наличие введенной керамики фиксируется лишь при общем анализе методом ЭДС наблюдаемых участков, что может говорить о высокой равномерности распределения высокодисперсной добавки в объеме порошковой смеси, без образования отдельных агломератов.

На рис. 2 представлена зависимость относительной плотности заготовок от давления прессования после прессования и спекания. Из приведенных зависимостей видно, что при холодном прессовании порошковые смеси уплотняются с достижением относительной плотности до 69,8 % при давлении 900 МПа. После спекания она возрастает до 92,7 %. Наибольшая твердость ($62,0 \pm 1,0$ HRA) наблюдается у самых плотных спеченных заготовок, спрессованных при $P = 900$ МПа. Высокий уровень уплотняемости при холодном прессовании обеспечивается матрицей на основе железного порошка.

Значительный рост плотности при спекании свидетельствует об интенсивном протекании процесса при температуре 1200 °С. Это связано с высокой исходной дисперсностью порошковой смеси, которая обуславливает повышенную удельную поверхность и способствует активации спекания. Присутствие бора снижает температуру образования жидкой фазы в стали, что также активизирует процесс спекания [10; 17]. При этом возможно образование некоторого количества жидкой фазы.

На рис. 3 представлены РЭМ-изображения микроstructures спеченного образца стали Р6М5К5 с кера-

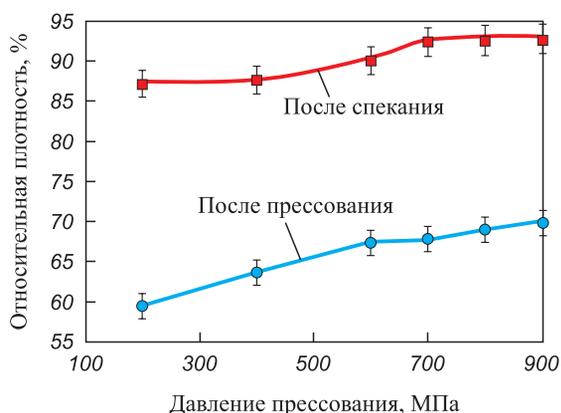


Рис. 2. Зависимость относительной плотности заготовок от давления прессования до и после спекания

Fig. 2. Dependence of relative density of billets on compaction pressure before and after sintering

мической добавкой, спрессованного при $P = 900$ МПа. Микроструктура спеченной заготовки достаточно однородная, пористая, легирующие элементы не образовали карбидных соединений Me_6C и MeC , обеспечивающих красностойкость БРС. Влияние керамической добавки по изображениям микроstructures и результатам ЭДС-анализа оценить сложно. На рис. 3, б можно выделить зерна матрицы размером 3–8 мкм. Общий элементный ЭДС-анализ (интегральная область на рис. 3, а) показывает наличие элементов Hf и Si, присутствующих в керамике, но не входящих в состав самой БРС Р6М5К5 (табл. 3). Это свидетельствует о значительном растворении керамической добавки в стальной матрице.

После горячего прессования порошковой смеси полученная заготовка имела твердость $64,0 \pm 0,3$ HRC при относительной плотности 97,2 % и после ТО она изменилась незначительно – до $64,7 \pm 0,2$ HRC. Высокая твердость горячепрессованной заготовки связана с низкой температурой ГП, что обуславливает сохранение более мелкозернистой структуры.

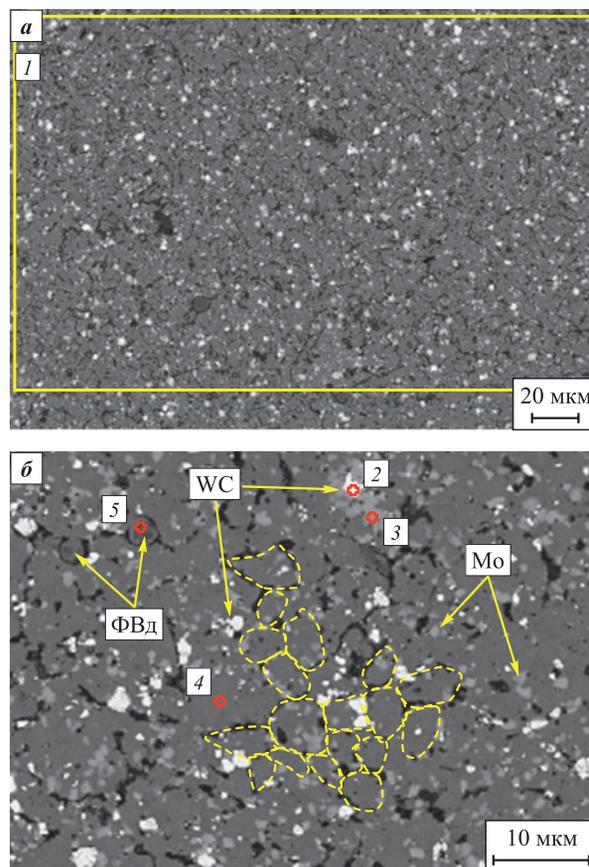


Рис. 3. РЭМ-изображения микроstructures спеченного образца при увеличении 500[×] (а) и 2000[×] (б)

Fig. 3. SEM images of the microstructure of the sintered sample at 500[×] (а) and 2000[×] (б) magnification

Таблица 3. Результаты общего и ЭДС анализов микроструктурных составляющих спеченной заготовки БРС (см. рис. 3)

Table 3. Results of general and EDS analyses of microstructural components of the sintered HSS billet (see Fig. 3)

Область (компонент)	Содержание, ат. %									
	C	V	Cr	Fe	Mo	Hf	W	Co	O	Si
1 (Общий)	20,4	2,4	3,8	58,4	4,0	0,4	1,8	2,5	3,7	2,7
2 (WC)	81,5	–	–	2,4	–	–	16,2	–	–	–
3 (Mo)	62,0	3,3	2,4	14,5	16,2	–	1,8	–	–	–
4 (Матрица)	17,2	0,4	2,4	78,6	1,2	–	0,3	–	–	–
5 (ФВд)	27,1	37,3	2,4	25,4	2,9	–	4,8	–	–	–

В дальнейшем при длительной выдержке в ходе отжига и аустенитизации при высокой температуре происходит неизбежный рост зерна. Рост твердости после ТО объясняется в большей степени образованием карбидной сетки при закалке и вторичных карбидов в ходе отпуска [19].

На рис. 4 показаны РЭМ-изображения микроструктуры ГП-заготовки после ТО. Как можно видеть из приведенных данных, карбид Me_6C характерной морфологии распределен вдоль границ зерен, что более типично для литых БРС [18; 20]. Это может свидетельствовать о формировании значительного количества жидкой фазы в результате оплавления

эвтектики вследствие влияния бора с выпадением эвтектического карбида Me_6C , что также делает необходимым проведение закалки при более низких температурах [17; 19]. В матрице, представленной твердым раствором на основе железа, растворены легирующие элементы. После ГП с последующей ТО в микроструктуре фиксируются введенные керамические частицы (на рис. 4, б отмечены согласно предполагаемым фазам). Размер зерен составляет в среднем 14–34 мкм, а величина керамических частиц 2–4 мкм. Вторичный карбид MeC не обнаружен, а ванадий, по результатам ЭДС (табл. 4), содержится в матрице и карбиде Me_6C . Вторичный карбид MeC

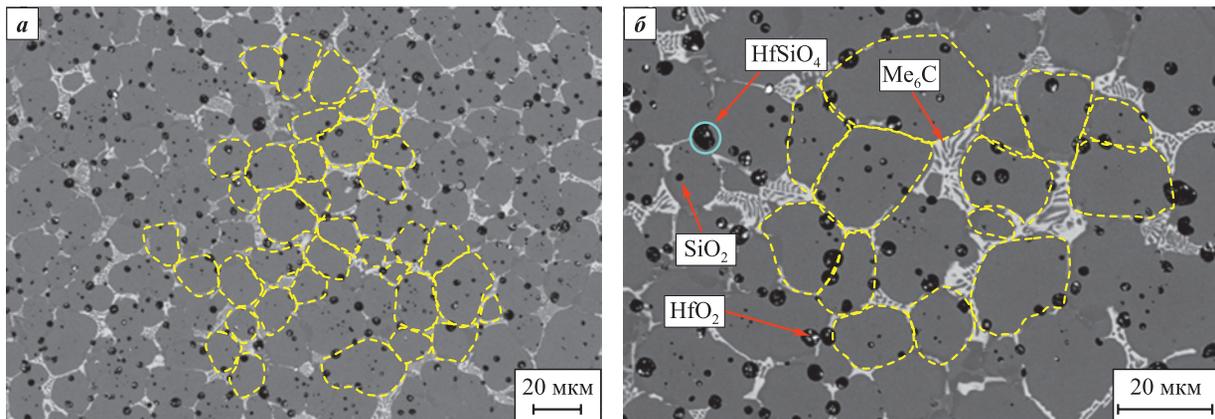


Рис. 4. РЭМ-изображения микроструктуры горячепрессованной заготовки после термообработки

Fig. 4. SEM images of the microstructure of the hot-pressed biller after heat treatment

Таблица 4. Результаты ЭДС-анализа микроструктурных компонентов горячепрессованной заготовки БРС

Table 4. Results of EDS analysis of microstructural components of the hot-pressed HSS billet

Компонент	Содержание, ат. %										
	C	O	Si	V	Cr	Mn	Fe	Co	Mo	Hf	W
Матрица	14,3	–	–	1,4	3,7	–	74,5	2,8	2,1	–	1,3
HfSiO ₄	9,8	60,2	20,0	0,9	–	0,4	2,6	0,1	0,4	5,6	–
HfO ₂	18,5	57,9	–	–	0,5	–	3,6	0,4	1,3	17,7	–
SiO ₂	11,2	61,3	20,6	1,3	0,6	0,2	4,3	–	0,5	–	–
Me ₆ C	31,9	–	–	4,8	3,9	–	32,8	1,6	15,6	–	9,4

Таблица 5. Результаты РФА горячепрессованной заготовки Р6М5К5 с керамической добавкой
Table 5. XRD results of the hot-pressed R6M5K5 billet with ceramic additive

Фаза	Структурный тип	Объемная доля, %	Период, Å
α -Fe	<i>cI2/1</i>	82,4	$a = 2,890$
Me_6C	<i>cF112/2</i>	9,9	$a = 11,026$
$HfSiO_4$	<i>tI24/3</i>	1,6	–
HfO_2	<i>mP12/3</i>	1,5	–
Аустенит	<i>cF4/1</i>	4,5	$a = 3,612$

в исследуемых участках микроструктуры и результатах РФА (табл. 5) не наблюдается, о чем также свидетельствует незначительный рост твердости после ТО.

Согласно данным РФА фиксируются следующие фазы: α -Fe (матрица), карбид Me_6C (W_3Fe_3C/Mo_3Fe_3C), а также HfO_2 и $HfSiO_4$, что согласуется с результатами исследования микроструктуры. Керамические включения (рис. 5) могут представлять собой силикат гафния, который мог образоваться как во время процесса ГП, так и в ходе дальнейшей термообработки [15; 21]. При этом частицы белого цвета в структуре керамической добавки (см. рис. 4, табл. 4) в некоторых участках по составу близки к соединению HfO_2 , что свидетельствует о неполном взаимодействии HfO_2 с SiO_2 , которые образуют $HfSiO_4$ [21]. Соответственно, черные участки по составу близки к SiO_2 .

Исследованы прочностные характеристики ГП-заготовок: прочность на изгиб и на сжатие, показатели которых составили 1141 ± 50 и 2157 ± 42 МПа соответственно. Кроме того, определена красностойкость ГП-образцов отжигом на воздухе в течение 4 ч при $t = 630$ °С. Твердость после отжига составила $59,5 \pm 0,8$ HRC, что соответствует требованиям ГОСТ 19265-73.

На рис. 5 показано влияние керамической добавки на зависимость коэффициента трения от длины пробега и 2D-профиль дорожки износа ГП-заготовок порошковой быстрорежущей стали Р6М5К5. Установлено, что они имеют стабильно низкий коэффициент трения (0,20–0,22) при скольжении шарика из сплава ВК6. Значения приведенного износа, рассчитанные по 2D-профилям дорожек износа, составили $5,40 \cdot 10^{-6}$ и $2,56 \cdot 10^{-6}$ мм³/(Н·м) для заготовок Р6М5К5 и Р6М5К5 + керамика соответственно. Таким образом, керамическая добавка приводит к увеличению износостойкости стали Р6М5К5 в 2 раза (см. табл. 5). Это в первую очередь связано с повышенной твердостью ($64,0 \pm 0,3$ HRC) образца за счет образования карбидной сетки и твердых частиц SiO_2 и HfO_2 . Причем приведенный износ контртела (табл. 6) вдвое выше при испытании Р6М5К5 с керамической добавкой.

Согласно [22] увеличение площади действительного контакта трибопары сопровождается увеличением коэффициента трения. Однако при скольжении шарика по образцу Р6М5К5 с керамической добавкой этот параметр не изменился. Дорожку

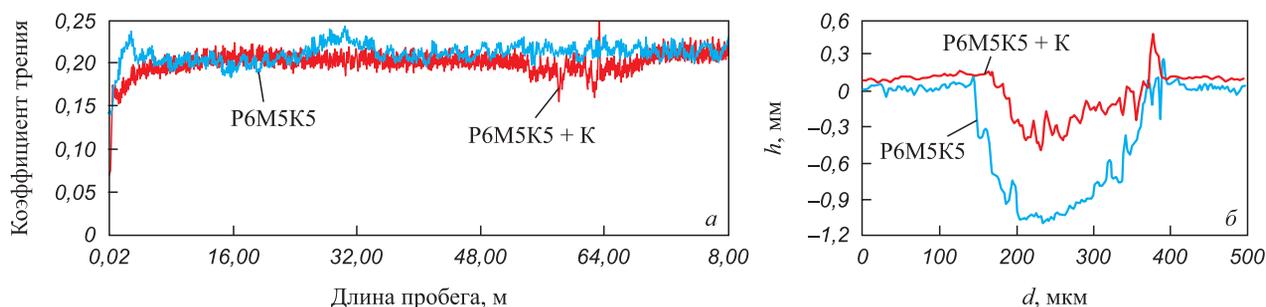


Рис. 5. Зависимость коэффициента трения от длины пробега (а) и изображение 2D-профилей дорожек износа (б) горячепрессованных заготовок из стали Р6М5К5 и Р6М5К5 + керамическая добавка

Fig. 5. Dependence of friction coefficient on running distance (a) and 2D profiles of wear tracks (b) of hot-pressed R6M5K5 steel billets and R6M5K5 steel billets with ceramic additive

Таблица 6. Результаты трибологических испытаний

Table 6. Results of tribological tests

Образец	Приведенный износ, 10^{-6} мм ³ /(Н·м)		Коэффициент трения		
	Образец	Контртело	Начальный	Средний	Конечный
Р6М5К5	5,40	0,20	0,41	0,22	0,23
Р6М5К5 + керамика	2,56	0,47	0,40	0,20	0,20

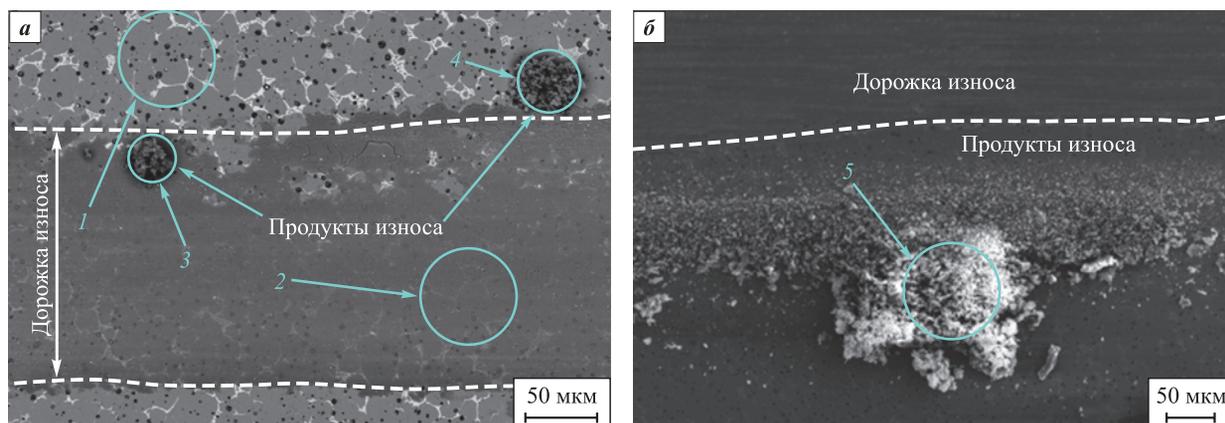


Рис. 6. РЭМ-изображения дорожки износа горячепрессованного образца (а) и продуктов износа (б)

Fig. 6. SEM images of the wear track of the hot-pressed sample (a) and wear products (b)

Таблица 7. Результаты ЭДС-анализа компонентов дорожки износа

Table 7. Results of EDS analysis of wear track components

№ участка на рис. 6	Содержание, ат. %									
	C	O	Si	V	Cr	Fe	Co	Mo	Hf	W
1	19,5	–	2,3	2,2	3,5	64,0	3,8	3,0	0,2	1,6
2	9,8	54,3	–	1,2	1,6	27,0	1,6	1,3	0,1	3,1
3	12,6	51,7	–	0,9	1,7	28,1	1,6	–	0,1	3,3
4	12,9	46,3	2,3	1,2	2,2	28,5	1,9	0,4	1,9	2,4
5	44,9	38,9	0,5	0,5	0,7	11,9	0,6	0,6	0,1	1,3

износа заготовки Р6М5К5 с керамической добавкой исследовали при помощи РЭМ (рис. 6). На ее краю присутствуют соответствующие продукты в виде хлопьевидных агломератов. По данным ЭДС (табл. 7) они представляют собой смесь частиц окисленного контртела и стали. Также в области дорожки износа обнаружен налипший слой из окисленных продуктов износа образца и контртела. Ярко выраженная гетерогенная структура с керамическими включениями близка к структуре порошковых металлостеклянных материалов [23].

В процессе износа частицы HfO_2 , SiO_2 и HfSiO_4 могут способствовать его уменьшению [24]. Образованная карбидная структура более предпочтительна с точки зрения износостойкости в сравнении с дисперсными карбидами [25]. Можно предположить, что полученный композиционный материал, продемонстрировавший высокую красностойкость, также может найти применение в производстве износостойких изделий, эксплуатируемых при температурах до 630 °С.

Выводы

1. Получены спеченные и горячепрессованные заготовки БРС марки Р6М5К5 с 3 %-ной добавкой

гетерофазной керамики $\text{MoSi}_2\text{-MoB-HfB}_2$ с относительной плотностью до 92,7 и 97,2 % соответственно. Твердость спеченной заготовки составила 62,0 HRA, горячепрессованной – 64,7 HRC, а прочность на изгиб – 1141 МПа и на сжатие – 2157 МПа в обоих случаях.

2. Установлено, что горячепрессованная заготовка характеризуется выраженной гетерогенной микроструктурой, близкой к металлостеклянным материалам.

3. Трибологические испытания показали, что введение керамической добавки $\text{MoSi}_2\text{-MoB-HfB}_2$ в состав горячепрессованной заготовки быстрорежущей стали Р6М5К5 привело к повышению износостойкости более чем в 2 раза.

4. Предложен способ дальнейшего улучшения физико-механических свойств путем введения меньшего количества борсодержащей керамической добавки и проведения закалки при более низких температурах.

Список литературы / References

1. Костиков В.И., Еремеева Ж.В. Технология композиционных материалов: Учебное пособие. М.: Вологда: Инфра-Инженерия, 2021. 484 с.

2. Matula G., Dobrzański L.A., Herranz G., Várez A., Levenfeld B., Torralba J.M. Structure and properties of HS6-5-2 type HSS manufactured by different P/M methods. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 2007;24:71–74.
3. Liu Z.Y., Khor K.A., Tor S.B. Mechanical alloying of TiC/M2 high speed steel composite powders and sintering investigation. *Materials Science and Engineering: A*. 2001; 311:31–21.
[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)00929-7](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)00929-7)
4. Herranz G., Matul G., Alonso R., Sánchez I., Rogriguez G. Metal injection moulding of carbides reinforced M2 HSS. *Proceedings of the Euro International Powder Metallurgy Congress and Exhibition*. 2009;2:99–104.
5. Herranz G., Romero A., de Castro V., Rodríguez G.P. Processing of AISI M2 high speed steel reinforced with vanadium carbide by solar sintering. *Materials & Design*. 2014;54:934–946.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.09.027>
6. Hadian A., Gorjan L., Clemens F.J. Thermoplastic processing and debinding behavior of NbC-M2 high speed steel cemented carbide. *Journal of Materials Processing Technology*. 2019;263:91–100.
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2018.08.006>
7. Madej M. Phase reactions during sintering of M3/2 based composites with WC additions. *Archives of Metallurgy and Materials*. 2013;58(3):703–708.
<https://doi.org/10.2478/amm-2013-0058>
8. Chen N., Luo R., Xiong H., Li Z. Dense M2 high speed steel containing core-shell MC carbonitrides using high-energy ball milled M2/VN composite powders. *Materials Science and Engineering: A*. 2020;771:138628.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138628>
9. Thavale V.T., Dhokey N.B. Wear behavior and machinability of hot pressed sintering of B4C reinforced M3/2 HSS composite. *Materials Today: Proceedings*. 2021;44(6):4891–4897.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.710>
10. Zhang F., Luo P., Ouyang Q., He Q., Hu M., Li S. microstructure and mechanical properties of B₄C-blended M3:2 high-speed steel powders consolidated by sintering and heat treatment. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2019;28:6145–6156.
<https://doi.org/10.1007/s11665-019-04347-x>
11. German R.M. Supersolidus liquid-phase sintering of pre-alloyed powders. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 1997;28(7):1553–1567.
<https://doi.org/10.1007/s11661-997-0217-0>
12. Лапшин О.В., Болдырева Е.В., Болдырев В.В. Роль смешения и диспергирования в механохимическом синтезе (обзор). *Журнал неорганической химии*. 2021;66(3):402–424.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21030119>
Lapshin O.V., Boldyreva E.V., Boldyrev V.V. Role of mixing and milling in mechanochemical synthesis (Review). *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2021;66(3):433–453.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621030116>
13. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Изд. 3-е. М.: ЛЕНАНД, 2022. 306 с.
14. Анциферов В.Н., Анциферова И.В. Особенности процессов спекания с использованием наноразмерных твердосплавных порошков (научный обзор). *Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение*. 2015;2:66–76.
Antsiferov V.N., Antsiferova I.V. Features of sintering using nanosized carbide powders (scientific review). *Vestnik PNIPU. Mashinostroenie, materialovedenie*. 2015;2: 66–76. (In Russ.).
15. Potanin A.Yu., Vorotilo S., Pogozhev Yu.S., Rupasov S.I., Lobova T.A., Levashov E.A. Influence of mechanical activation of reactive mixtures on the microstructure and properties of SHS-ceramics MoSi₂-HfB₂-MoB. *Ceramics International*. 2019;45(16):20354–20361.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.009>
16. Potanin A.Yu., Pogozhev Yu.S., Levashov E.A., Novikov A.V., Shvindina N.V., Sviridova T.A. Kinetics and oxidation mechanism of MoSi₂-MoB ceramics in the 600–1200°C temperature range. *Ceramics International*. 2017;43(13):10478–10486.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.093>
17. Bendereva E.D., Vylkanov S.T. Activating effect of boron microadditions on sintering of powder alloy based on iron. *Metallurgist*. 2012;55(9-10):761–768.
<https://doi.org/10.1007/s11015-012-9500-4>
18. Геллер Ю.А. Инструментальные стали. Изд. 4-е. М.: Металлургия, 1975. 584 с.
19. Chaus A.S. Structural and phase changes in carbides of the high-speed steel upon heat treatment. *The Physics of Metals and Metallography*. 2016;117:684–692.
<https://doi.org/10.1134/S0031918X16070048>
20. Ha T. K., Yang E. I., Jung J. Y., Park S. W. Effect of alloying elements and homogenization treatment on carbide formation behavior in M2 high-speed steels. *Korean Journal of Metals and Materials*. 2010;48(7):589–597.
<https://doi.org/10.3365/KJMM.2010.48.07.589>
21. Potanin A.Yu., Vorotilo S., Pogozhev Yu.S., Rupasov S.I., Loginov P.A., Shvindina N.V., Sviridova T.A., Levashov E.A. High-temperature oxidation and plasma torch testing of MoSi₂-HfB₂-MoB ceramics with single-level and two-level structure. *Corrosion Science*. 2019;158:108074.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.07.001>
22. Крагельский И.В. Трение и износ. Изд. 2-е перераб. и доп. М.: Машиностроение, 1968. 480 с.
23. Либенсон Г.А. Производство порошковых изделий: Учебник для техникумов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1990. 240 с.
24. Pereira N.F., Rubio C.J., dos Santos J.A., Houmard M., Câmara M., Rodrigues A. Drilling of nodular cast iron with a novel SiO₂ coating deposited by sol-gel process in HSS drill. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2019;105:1–13.
<https://doi.org/10.1007/s00170-019-04429-z>
25. Chaus A.S., Hudáková M. Wear resistance of high-speed steels and cutting performance of tool related to structural factors. *Wear*. 2009;267(5-8):1051–1055.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2008.12.101>

Сведения об авторах



Аманкельды Серикбаевич Ахметов – инженер научного проекта, кафедра порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП), Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (НИТУ МИСИС)

 **ORCID:** 0000-0002-1606-838X

 **E-mail:** aman1aotero@gmail.com

Самат Куандыкович Муканов – к.т.н., мл. науч. сотрудник лаборатории «*In situ* диагностика структурных превращений» Научно-учебного центра СВС, МИСИС–ИСМАН

 **ORCID:** 0000-0001-6719-6237

 **E-mail:** sam-mukanov@mail.ru

Владимир Юрьевич Лопатин – к.т.н., доцент кафедры ПМиФП, НИТУ МИСИС

 **ORCID:** 0000-0002-1294-9198

 **E-mail:** lopatin63@mail.ru

Марина Евгеньевна Самошина – к.т.н., начальник отдела ученых степеней, ученый секретарь диссертационного совета, НИТУ МИСИС

 **ORCID:** 0009-0000-2773-3122

 **E-mail:** samoshina@list.ru

Жанна Владимировна Еремеева – д.т.н., профессор кафедры ПМиФП, НИТУ МИСИС

 **ORCID:** 0000-0002-1790-5004

 **E-mail:** eremeeva-shanna@yandex.ru

Information about the Authors

Amankeldy S. Akhmetov – Scientific Project Engineer, Department of Powder Metallurgy and Functional Coatings (PM&FC), National University of Science and Technology “MISIS” (NUST MISIS)

 **ORCID:** 0000-0002-1606-838X

 **E-mail:** aman1aotero@gmail.com

Samat K. Mukanov – Cand. Sci. (Eng.), Junior Research Scientist, Laboratory “*In situ* Diagnostics of Structural Transformations”, Scientific Educational Center of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, MISIS–ISMAN

 **ORCID:** 0000-0001-6719-6237

 **E-mail:** sam-mukanov@mail.ru

Vladimir Yu. Lopatin – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of PM&FC, NUST MISIS

 **ORCID:** 0000-0002-1294-9198

 **E-mail:** lopatin63@mail.ru

Marina E. Samoshina – Cand. Sci. (Eng.), Head of the Division of Academic Degrees, Academic Secretary of the Dissertation Board, NUST MISIS

 **ORCID:** 0009-0000-2773-3122

 **E-mail:** samoshina@list.ru

Zhanna V. Ereemeeva – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Department of PM&FC, NUST MISIS

 **ORCID:** 0000-0002-1790-5004

 **E-mail:** eremeeva-shanna@yandex.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

А. С. Ахметов – проведение экспериментов, подготовка текста статьи.

С. К. Муканов – исследование особенностей трибологических испытаний, участие в обсуждении результатов, подготовка текста статьи.

М. Е. Самошина – участие в обсуждении результатов, корректировка текста статьи.

В. Ю. Лопатин – участие в обсуждении результатов.

Ж. В. Еремеева – концептуализация исследования, участие в обсуждении результатов.

A. S. Akhmetov – conducted experiments, prepared the manuscript of the article.

S. K. Mukanov – participated in editing the text of the article, studied the features of tribological tests, and discussed the results.

M. E. Samoshina – participated in editing the text of the article, participated in the discussion of the results.

V. Yu. Lopatin – participated in the discussion of the results.

Zh. V. Ereemeeva – conceptualization of the study, participated in the discussion of the results.

Статья поступила 26.12.2023 г.
Доработана 18.03.2024 г.
Принята к публикации 21.03.2024 г.

Received 26.12.2023
Revised 18.03.2024
Accepted 21.03.2024



УДК 621.793

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-4-55-68>Научная статья
Research article

Жаростойкие покрытия Zr–Mo–Si–B, полученные методом магнетронного распыления в режимах DCMS и HIPIMS

А. Д. Чертова¹, Ф. И. Чударин¹, И. О. Вахрушева¹,
Ю. Ю. Капланский¹, X. Ren², P. Feng³, Е. А. Левашов¹,
Ф. В. Кирюханцев-Корнеев¹

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

² Henan Academy of Sciences
Zhengzhou 450046, China

³ China University of Mining and Technology
Xuzhou 221116, China

✉ alina-sytchenko@yandex.ru

Аннотация. Работа посвящена созданию жаростойких покрытий системы Zr–Mo–Si–B. Рассматриваются вопросы, связанные с процессом осаждения покрытий методами магнетронного распыления на постоянном токе (DCMS, *direct current magnetron sputtering*) и в высокомоощном импульсном режиме (HIPIMS, *high-power impulse magnetron sputtering*). Выполнен анализ плазмы газового разряда, исследована структура, определены механические характеристики и жаростойкость полученных покрытий. Установлено, что они являются рентгеноаморфными и характеризуются плотной малодефектной структурой с равномерным распределением элементов по толщине. Все покрытия обладают высокой стойкостью к окислению при температурах 1100 и 1300 °С. Переход от режима DCMS к HIPIMS привел к снижению глубины окисления на 16–21 % при температуре 1300 °С. Покрытие, полученное в режиме DCMS, имело максимальную толщину и показало лучшую стойкость к окислению при температуре 1500 °С. Высокая жаростойкость покрытий обусловлена образованием защитной поверхностной оксидной пленки Si:B:O с диспергированными в ней нанокристаллитами фаз *t*-ZrSiO₄ и *m*-ZrO₂.

Ключевые слова: магнетронное распыление на постоянном токе, высокомоощное импульсное магнетронное распыление, покрытия, жаростойкость

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

P. Feng и X. Ren выражают благодарность Национальному фонду естественных наук Китая за финансовую поддержку (проект № 52261135546).

Для цитирования: Чертова А.Д., Чударин Ф.И., Вахрушева И.О., Капланский Ю.Ю., Ren X., Feng P., Левашов Е.А., Кирюханцев-Корнеев Ф.В. Жаростойкие покрытия Zr–Mo–Si–B, полученные методом магнетронного распыления в режимах DCMS и HIPIMS. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2024;18(4):55–68.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-4-55-68>

Oxidation-resistant Zr–Mo–Si–B coatings deposited by DCMS and HIPIMS methods

A. D. Chertova¹ , F. I. Chudarin¹, I. O. Vakhrusheva¹,
 Yu. Yu. Kaplansky¹, X. Ren², P. Feng³, E. A. Levashov¹,
 Ph. V. Kiryukhantsev-Korneev¹

¹ National University of Science and Technology “MISIS”

4 Leninsky Prosp., Moscow 119049, Russia

² Henan Academy of Sciences

Zhengzhou 450046, China

³ China University of Mining and Technology

Xuzhou 221116, China

alina-sytchenko@yandex.ru

Abstract. This study focuses on the development of high-temperature oxidation-resistant coatings within the Zr–Mo–Si–B system. It addresses the deposition processes using direct current magnetron sputtering (DCMS) and high-power impulse magnetron sputtering (HIPIMS). The research includes an analysis of gas discharge plasma, investigation of the coating structure, and determination of the mechanical properties and high-temperature oxidation resistance of the resulting coatings. The coatings were found to be X-ray amorphous, characterized by a dense, defect-free structure with a uniform distribution of elements throughout their thickness. All coatings demonstrated high oxidation resistance at temperatures of 1100 and 1300 °C. The transition from DCMS to HIPIMS mode resulted in a 16–21 % reduction in oxidation depth at 1300 °C. The coating obtained via DCMS exhibited the greatest thickness and the best oxidation resistance at 1500 °C. The high-temperature oxidation resistance of the coatings is attributed to the formation of a protective surface oxide film of Si:B:O, with dispersed nanocrystallites *t*-ZrSiO₄ and *m*-ZrO₂ phases.

Keywords: direct current magnetron sputtering, high-power impulse magnetron sputtering, coatings, high-temperature oxidation resistance

Acknowledgements: This work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 23-49-00141).

P. Feng and X. Ren express their gratitude to the National Natural Science Foundation of China for financial support (project no. 52261135546).

For citation: Chertova A.D., Chudarin F.I., Vakhrusheva I.O., Kaplansky Yu.Yu., Ren X., Feng P., Levashov E.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. Oxidation-resistant Zr–Mo–Si–B coatings deposited by DCMS and HIPIMS methods. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(4):55–68. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-4-55-68>

Введение

Дисилицид циркония ZrSi₂, благодаря высоким прочностным характеристикам и стойкости к окислению, является перспективным материалом для использования в качестве основы при разработке жаро- и износостойких покрытий [1; 2]. Защитные свойства ZrSi₂ обусловлены образованием поверхностного слоя оксида кремния SiO₂, который препятствует диффузии атомов кислорода вглубь материала, а также обладает повышенной вязкостью и способствует залечиванию трещин, образующихся при нагреве. В многокомпонентных и многофазных материалах локальная перегруппировка частиц, вызванная фазовым переходом от моноклинного оксида циркония ZrO₂ к тетрагональному ZrO₂, является еще одним механизмом залечивания дефектов [3]. Более того, ZrO₂, образующийся в результате окисления ZrSi₂, имеет высокую температуру плавления и может реагировать с SiO₂ с образованием силиката циркония ZrSiO₄, который обла-

дает высокой химической стабильностью и низкой кислородопроницаемостью [2; 4; 5].

Несмотря на высокий потенциал практического использования, информация по разработке материалов на основе ZrSi₂ ограничена. В известных работах [6; 7] описывается керамика ZrSi₂–MoSi₂–ZrB₂, полученная методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), которая за счет образования многослойной структуры, состоящей из слоя ZrSiO₄ и подслоев на основе ZrO₂ и SiO₂, обладает высокой жаростойкостью при температуре 1650 °C.

Наряду с разработкой объемных материалов на основе ZrSi₂ исследователи также уделяют внимание созданию покрытий аналогичного состава. Покрытия на основе ZrSi₂ широко используются для защиты циркониевых сплавов [8–10], C/C-композитивов [11–14], графита [15; 16] от окисления при высоких температурах. В работах [8; 9] показано, что осаждение покрытий ZrSi₂ способствует снижению толщины оксидного слоя циркониевого сплава при

температурах 1000 и 1200 °С в 10 раз. Представляет интерес введение в состав покрытий $ZrSi_2$ силицида молибдена, который имеет самовосстанавливающие свойства [3]. Добавка $MoSi_2$ снижает вероятность перехода ZrO_2 из тетрагональной фазы в моноклинную, что вызывает объемное расширение и приводит к растрескиванию покрытия [12]. В работе [17] шликерно-обжиговым методом получены покрытия $ZrSi_2$ – $MoSi_2$ – ZrB_2 , обладающие рекордной стойкостью к окислению при температурах 1500–1700 °С. Это можно объяснить следующими факторами:

- формированием термостойкой гетерогенной оксидной пленки;
- растворением ZrO_2 в боросиликатном слое с образованием $ZrSiO_4$;
- образованием термостойких частиц на основе молибдена, препятствующих диффузии кислорода;
- высокой температурой плавления и низкой теплопроводностью оксидного слоя на основе ZrO_2 , защищающего внутренние слои.

Несмотря на высокую стойкость к окислению покрытий $ZrSi_2$ – $MoSi_2$ – ZrB_2 , полученных по шликерно-обжиговой технологии, применение данного метода ограничено размерами обрабатываемых деталей. Кроме того, невозможно точно контролировать фазовый состав и толщину покрытия. В этом плане перспективным является метод магнетронного распыления на постоянном токе (DCMS – *direct current magnetron sputtering*), который позволяет получать бездефектные покрытия с заданным фазовым составом, равномерной толщиной и высокой адгезионной прочностью, а также упрочнять изделия сложной формы [18; 19].

Применение высокомоощного импульсного магнетронного распыления (HIPIMS – *high-power impulse magnetron sputtering*) открывает дополнительные возможности для нанесения керамических покрытий [20; 21]. За счет более высокой мощности он обеспечивает значительное увеличение плотности плазмы от $\sim 10^{10}$ ион/см³ для DCMS до 10^{13} – 10^{14} ион/см³ для HIPIMS [22]. В последнем случае распыленные атомы интенсивно ионизируются во время прохождения через плазму, и поток состоит преимущественно из ионов, а не атомов, как при DCMS. Увеличение соотношения ион/атом в потоке, присущее HIPIMS, приводит к значительному повышению адгезионной прочности осаждаемых покрытий за счет образования псевдодиффузионных слоев и эффектов ионной имплантации на этапе предварительного травления поверхности подложки [22]. За счет повышенной плотности структуры и адгезионной прочности улучшаются механические свойства, износостойкость и жаростойкость покрытий [23; 24].

Целью данной работы являлось получение покрытий системы Zr–Mo–Si–B методом магнетронного

распыления в режимах DCMS и HIPIMS, изучение их структуры, механических характеристик и стойкости к высокотемпературному окислению.

Материалы и методы исследований

Покрытия были получены методами DCMS и HIPIMS с использованием функционально-градиентной мишени ($ZrSi_2$ – ZrB_2 – $MoSi_2$)/Cr [25]. Осаждение покрытий проводилось в вакуумной установке на базе откачивающей системы УВН-2М (АО «Кварц», Россия) [26]. Для реализации режима DCMS применялся блок питания Pinnacle Plus («Advanced Energy», США). Распыление в режиме HIPIMS осуществлялось с использованием системы TruPlasma 4002 («Trumpf», Германия). Средняя мощность при осаждении покрытий обоими методами составляла $P = 1$ кВт. Для компенсации потери скорости роста в режиме HIPIMS были проведены эксперименты при повышенном ее значении $P = 2$ кВт. Частота при реализации HIPIMS составляла 1 кГц, длительность импульсов – 50 мкс, остаточное и рабочее давления Ar (99,9995 %) – $3 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-1}$ Па соответственно. В качестве подложек использовались пластины из поликристаллического Al_2O_3 (марка ВОК-100-1) и Si (марка КЭФ-100). Для удаления загрязнений на поверхности подложек перед напылением проводились ультразвуковая очистка в изопропиловом спирте в течение 5 мин и очистка ионами Ag^+ с энергией 2 кэВ в течение 20 мин с помощью ионного источника. Время осаждения составляло 60 мин для обоих режимов ($P = 1$ кВт) и 30 мин для HIPIMS при $P = 2$ кВт.

Плазма магнетронного разряда исследовалась методом оптической эмиссионной спектроскопии с использованием спектрометра PlasmaScore («Horiba Jobin Yvon», Франция). Анализ состава и структуры покрытий проводился с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) S-3400N («Hitachi», Япония), оснащенного приставкой Noran-7 Thermo для энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). Топография поверхности покрытий исследовалась с использованием оптического профилометра WYKO-NT1100 («Veeco», США). Фазовый состав покрытий определялся методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D2 Phaser («Bruker», Германия) с использованием CuK_α -излучения. Элементные профили покрытий были получены с помощью оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР) на приборе Profiler 2 («Horiba JY», Франция) [27].

Механические характеристики, такие как твердость (H), модуль упругости (E) и упругое восстановление (W), оценивались методом наноиндентирования с использованием прибора Nanohardness Tester

Обозначения, режимы осаждения, элементный состав, скорость роста и механические характеристики покрытий

Designations, deposition modes, elemental composition, growth rate, and mechanical characteristics of the coatings

№ обр.	Режим	Состав, ат. %				Скорость роста, нм/мин	H, ГПа	E, ГПа	W, %
		Zr	Si	Mo	B				
1	DCMS	31	49	8	12	140	11 ± 0,9	177 ± 8	37
2	HIPIMS P = 1 кВт	26	54	8	12	95	12 ± 0,5	181 ± 12	37
3	HIPIMS P = 2 кВт	26	55	8	11	95	14 ± 1,2	208 ± 19	42

(«CSM Instruments», Швейцария) при нагрузке 4 мН. Для определения кинетики окисления были проведены ступенчатые отжиги на воздухе в муфельной печи SNOL-7.2/1200 (АВ «Umega», Литва) при температуре 1000 °С и выдержках 10, 30, 60 и 180 мин. Для оценки жаростойкости покрытий были осуществлены неизотермические отжиги в муфельной печи ТК 15.1800.ДМ.1Ф (ООО «Термокерамика», Россия) при температурах 1100, 1300 и 1500 °С и длительности выдержки 10 мин. После отжигов покрытия исследовались методами СЭМ, ЭДС и РФА. Обозначения покрытий и режимы их осаждения представлены в таблице.

состав мишени, а также по рабочему газу (Ar). Основные характерные положения линий, согласно программному обеспечению Quantum XP («Horiba JY», Франция), для Si составляют 252, 288 и 386 нм, Zr – 399 нм, Mo – 313 и 380 нм, B – 250 нм, Ar – 603, 697, 707, 750, 801, 801, 811 и 842 нм. При переходе от режима DCMS к HIPIMS (в обоих случаях средняя мощность составляла 1 кВт) интенсивности пиков Mo, B и Si возросли в 1,7, 3,7 и 2,5 раза соответственно. Наиболее выраженное изменение наблюдалось для сигнала Zr: интенсивность его пиков увеличилась в 14 раз и достигла максимального значения при переходе от режима DCMS к HIPIMS при P = 1 кВт. Интенсивность пиков Ar при осаждении в условиях HIPIMS снизилась в 1,3–3,7 раза по сравнению с DCMS. Увеличение мощности с 1 до 2 кВт при осаждении в режиме HIPIMS привело к увеличению интенсивности линии Si в 1,6 раза, Mo в 1,7 раза и B в 1,5 раза, при этом интенсивность Zr не изменилась.

Результаты и их обсуждение

Диагностика плазмы при осаждении покрытий

На рис. 1 приведены спектры плазмы, полученные при распылении мишени Zr–Si–Mo–B в режимах DCMS и HIPIMS при одинаковой средней мощности 1 кВт, а также в режиме HIPIMS при P = 2 кВт.

Анализ плазмы в диапазоне длин волн от 200 до 880 нм проводился по элементам, входящим в

Таким образом, переход от режима DCMS к HIPIMS при одинаковой средней мощности 1 кВт позволяет получить плазму, в составе которой преобладают ионы материала мишени [28; 29], причем интегральная интенсивность, рассчитанная с по-

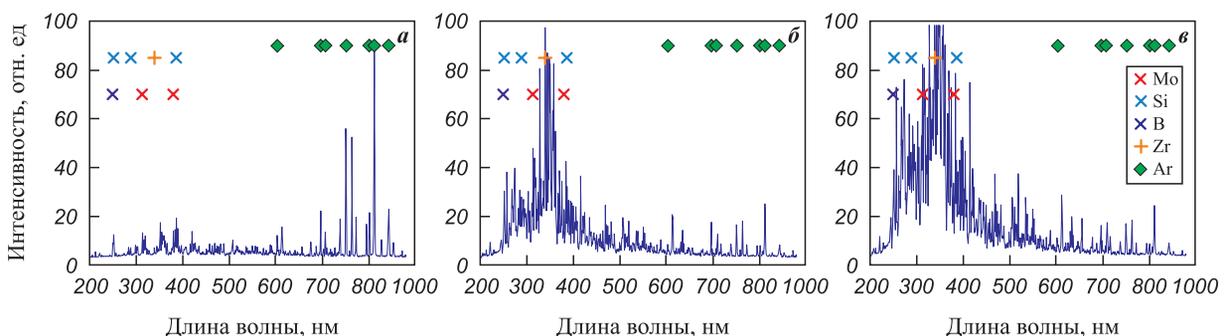


Рис. 1. Спектры плазмы, полученные при распылении мишени Zr–Si–Mo–B в режимах DCMS (a) и HIPIMS (б, в) при средней мощности 1 кВт (a, б) и 2 кВт (в)

Fig. 1. Plasma spectra obtained by sputtering a Zr–Si–Mo–B target in the DCMS (a) and HIPIMS (б, в) modes at an average power of 1 (a, б) and 2 kW (в)

мощью программного обеспечения MagicPlot Pro, возрастает в 3 раза. Повышение мощности с 1 до 2 кВт при работе магнетрона в режиме HIPIMS влечет за собой дополнительное увеличение этого показателя в 2 раза.

Исследование структуры и механических характеристик покрытий

Типичные СЭМ-изображения структуры, элементные профили и трехмерные изображения поверхности (на примере покрытия 1) представлены на рис. 2.

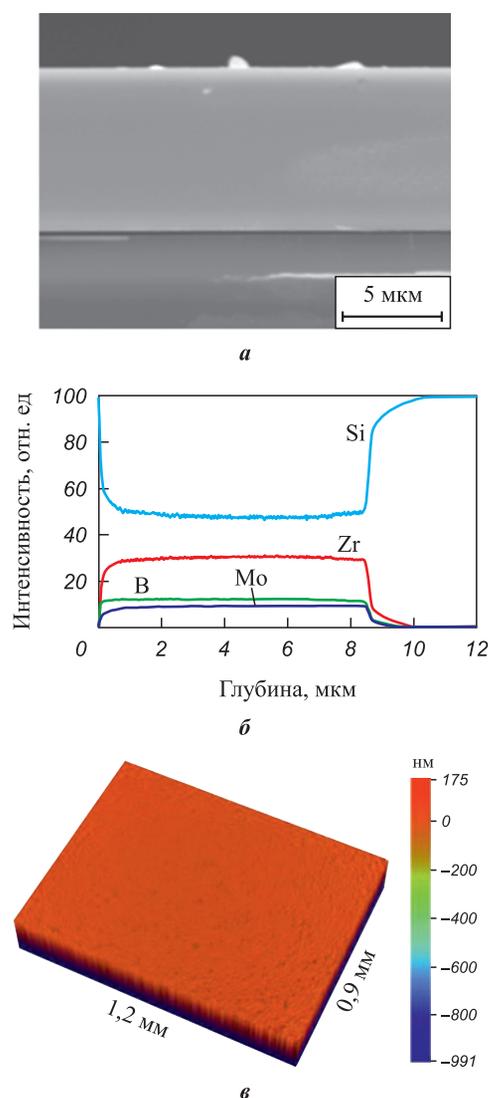


Рис. 2. Типичные СЭМ-микротография поперечного излома (а), элементный профиль (б) и трехмерное изображение поверхности (в) покрытия 1, полученного методом DCMS

Fig. 2. Typical SEM micrograph of the cross-sectional fracture (a), elemental profile (b), and 3D surface image (c) of coating 1 obtained by the DCMS method

Все образцы обладали плотной бездефектной структурой и близким параметром шероховатости R_a в диапазоне 7–8 нм. Более подробно структура исходных покрытий была исследована в работе [25]. Согласно данным ОЭСТР (рис. 2, б) все элементы были равномерно распределены по толщине покрытий (см. таблицу).

Толщина покрытий 1, 2 и 3 достигала 8,4, 5,7 и 5,6 мкм соответственно. Скорость роста образца 1 составляла 140 нм/мин, но переход к режиму HIPIMS привел к ее снижению в 1,5 раза. Это может быть связано с эффектом самораспыления, а также с уменьшением общего времени распыления в импульсном режиме HIPIMS [30; 31]. Стоит отметить, что увеличение мощности при осаждении покрытий в этих условиях не влияет на состав и скорость роста покрытий.

Согласно нашим данным, полученным ранее [25], все покрытия независимо от режима осаждения являются рентгеноаморфными.

Результаты наноиндентирования (см. таблицу) показали, что все образцы характеризовались близкими механическими характеристиками: твердостью 11–14 ГПа, модулем упругости 177–208 ГПа и упругим восстановлением 37–42 %. Стоит отметить, что твердость на уровне 10–15 ГПа характерна для силицидной керамики на основе $ZrSi_2$ [1; 32].

Исследование жаростойкости покрытий

На рис. 3 представлены зависимости удельного изменения массы ($\Delta m/S$) покрытий от времени выдержки и внешний вид покрытий до и после отжига при температуре 1000 °С. Для всех образцов наблюдалось увеличение параметра $\Delta m/S$ при выдержках до 30 мин, связанное с ростом оксидной пленки на поверхности покрытий. Уменьшение этого показателя, наблюдаемое для всех покрытий при выдержке $\tau = 30 \div 60$ мин, может быть связано с частичным испарением оксида MoO_x . В диапазоне $\tau = 60 \div 180$ мин для образцов 1 и 3 величина $\Delta m/S$ возросла на 25 и 50 % соответственно, в то время как для покрытия 2 она не изменилась. Максимальными значениями $\Delta m/S = 11,2$ и $10,5$ мг/см² характеризовались образцы 1 и 2, а покрытие 3, полученное в режиме HIPIMS при средней мощности 2 кВт, обладало минимальным удельным изменением массы $5,3$ мг/см², что свидетельствует о его лучшей жаростойкости в условиях ступенчатого отжига при $t = 1000$ °С. Анализ внешнего вида образцов (рис. 3, б) показал, что покрытия 1 и 3 сохраняют свою целостность в процессе испытаний: видимых разрушений (отслоений и трещин) не наблюдалось, в то время как покрытие 2 частично отслоилось в процессе испытания.

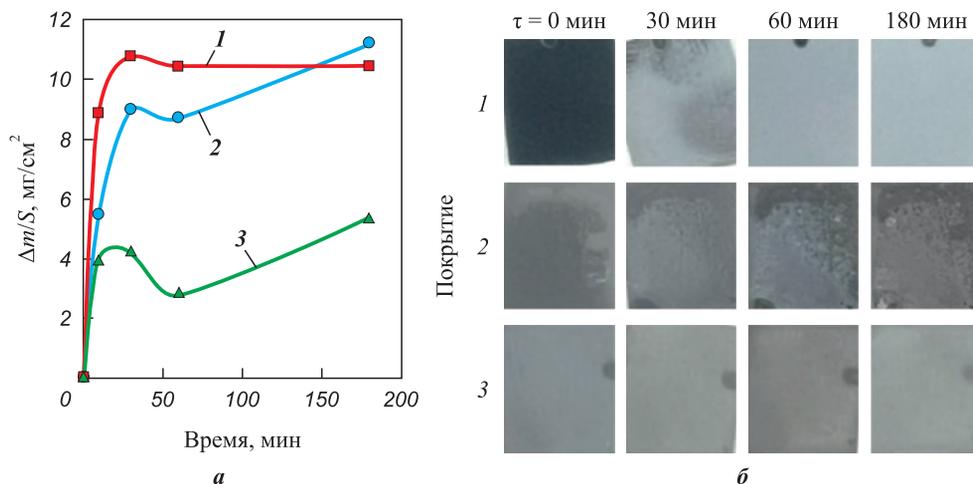


Рис. 3. Зависимость удельного изменения массы покрытий от времени выдержки (а) и внешний вид покрытий до и после отжига при температуре 1000 °С (б)

Fig. 3. Specific mass change ($\Delta m/S$) of the coatings as a function of holding time (a) and the appearance of the coatings before and after annealing at 1000 °C (b)

Для определения максимальной рабочей температуры, при которой покрытия сохраняют свои защитные свойства, были проведены неизотермические отжики в диапазоне $t = 1100 \div 1500$ °С. На рис. 4 представлены СЭМ-изображения поверхности

покрытий после отжигов при $t = 1100$ °С. Видно, что у всех образцов имеются участки разрушения (вспучивания), что может быть связано как с образованием и испарением MoO_x , так и с фазовыми превращениями, сопровождающимися изменением объ-

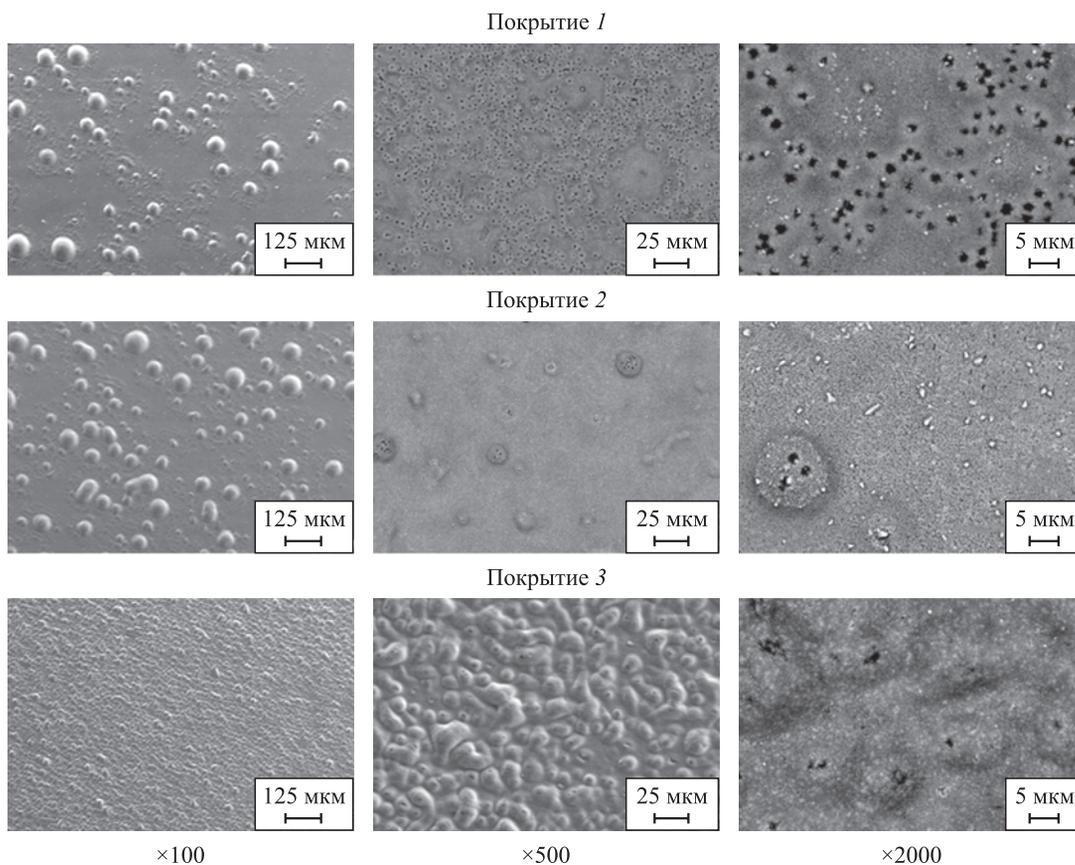


Рис. 4. СЭМ-микротографии поверхности покрытий 1, 2 и 3 после отжигов при температуре 1100 °С

Fig. 4. SEM images of the surface of coatings 1, 2, and 3 after annealing at 1100 °C

ема структурных составляющих. Похожие эффекты ранее были обнаружены при исследовании покрытий Mo–(Hf, Zr)–Si–B [26]. При этом размер локальных участков разрушения снижался в 1,3 и 4,0 раза при переходе от покрытия 1 к покрытиям 2 и 3 соответственно. На поверхности всех образцов выявлялись частицы ZrO_x и $ZrSiO_x$ размером 0,4–1,2 мкм. Согласно ЭДС-анализу в точках на поверхности покрытий 1 и 2 наблюдалось формирование частиц MoO_x .

СЭМ-изображения и ЭДС-карты поперечных изломов изучаемых покрытий после отжига при температуре 1100 °C представлены на рис. 5. Согласно полученным данным на поверхности покрытий 1 и 2 сформировалась оксидная пленка одинаковой толщины ~5,0 мкм, содержащая 2 слоя:

- верхний слой толщиной ~2,6 мкм, состоящий из аморфной фазы $a\text{-Si:B:O}$ и нанокристаллитов $nc\text{-ZrO}_2$, $nc\text{-ZrSiO}_4$;
- слой $a\text{-Si:B:O}$ толщиной ~2,4 мкм.

На поверхности образца 3 сформировался пористый оксидный слой $a\text{-Si:B:O} + nc\text{-ZrO}_2 + nc\text{-ZrSiO}_4$ толщиной 4,8 мкм. Стоит отметить, что образование кристаллитов $ZrSiO_x$ и ZrO_2 эффективно улучшает

защитные свойства оксидной пленки за счет увеличения стабильности и снижения дефектности слоя боросиликатного стекла [33; 34]. После отжига при температуре 1300 °C на поверхности образцов 1, 2 и 3 наблюдались участки вспучивания размером ~500, 250 и 15 мкм соответственно (рис. 6), а также трещины, что может быть связано с процессами окисления и кристаллизации, происходящими в покрытиях при нагреве [35; 36]. Стоит отметить, что наличие трещин облегчает диффузию кислорода вглубь материала и может негативно сказаться на его жаростойкости [37; 38]. Примечательным является образование в области трещины на поверхности покрытия 1 частиц $ZrSiO_4$, которые могут оказывать дополнительное заживляющее воздействие [33].

На рис. 7 представлены СЭМ-изображения поперечных изломов покрытий после отжига при температуре 1300 °C. Согласно данным ЭДС (картирование и анализ в точках) на поперечном изломе образца 1 выявлено 3 слоя в оксидной пленке толщиной ~6,2 мкм:

- верхний пористый слой $a\text{-Si:B:O} + nc\text{-ZrO}_2 + nc\text{-ZrSiO}_4$ толщиной ~3,0 мкм с размером пор 0,2–0,6 мкм;

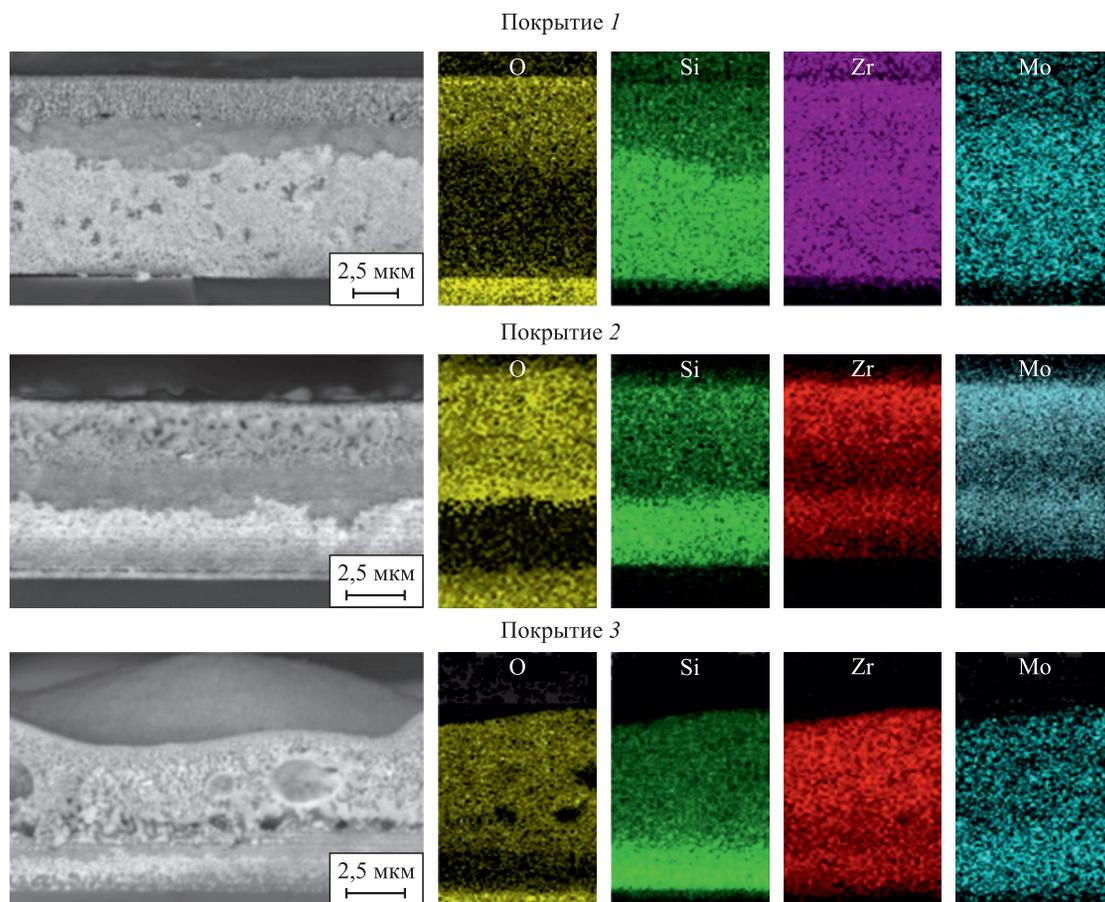


Рис. 5. СЭМ-микрофотографии поперечных изломов и ЭДС-карты покрытий 1, 2 и 3 после отжига при температуре 1100 °C

Fig. 5. Cross-sectional SEM images and EDS maps of coatings 1, 2, and 3 after annealing at 1100 °C

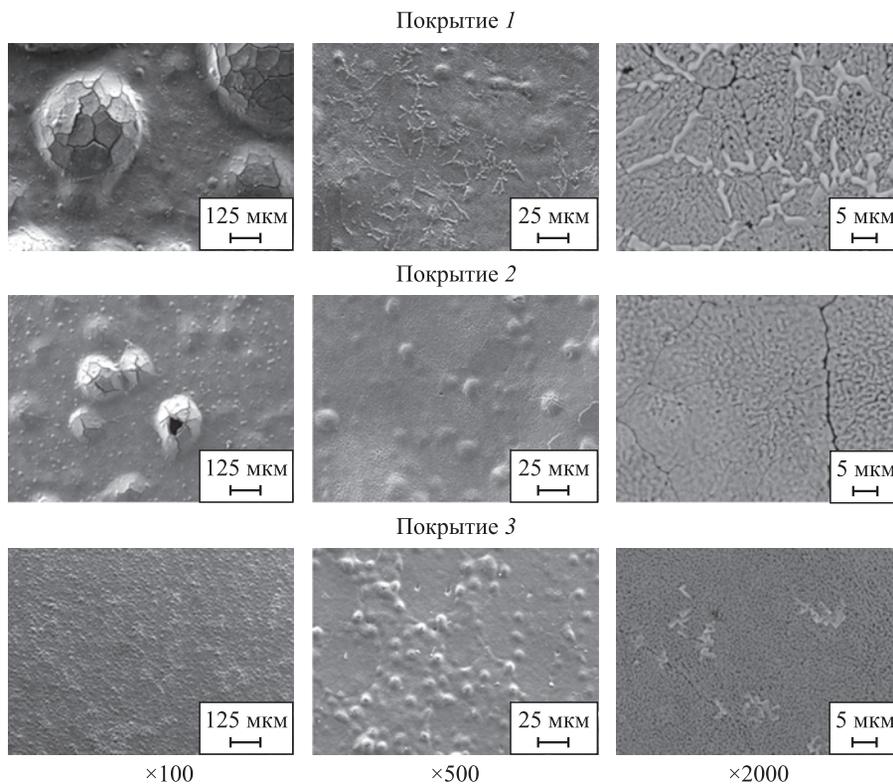


Рис. 6. СЭМ-микрофотографии поверхности покрытий 1, 2 и 3 после отжига при температуре 1300 °С

Fig. 6. SEM images of the surface of coatings 1, 2, and 3 after annealing at 1300 °C

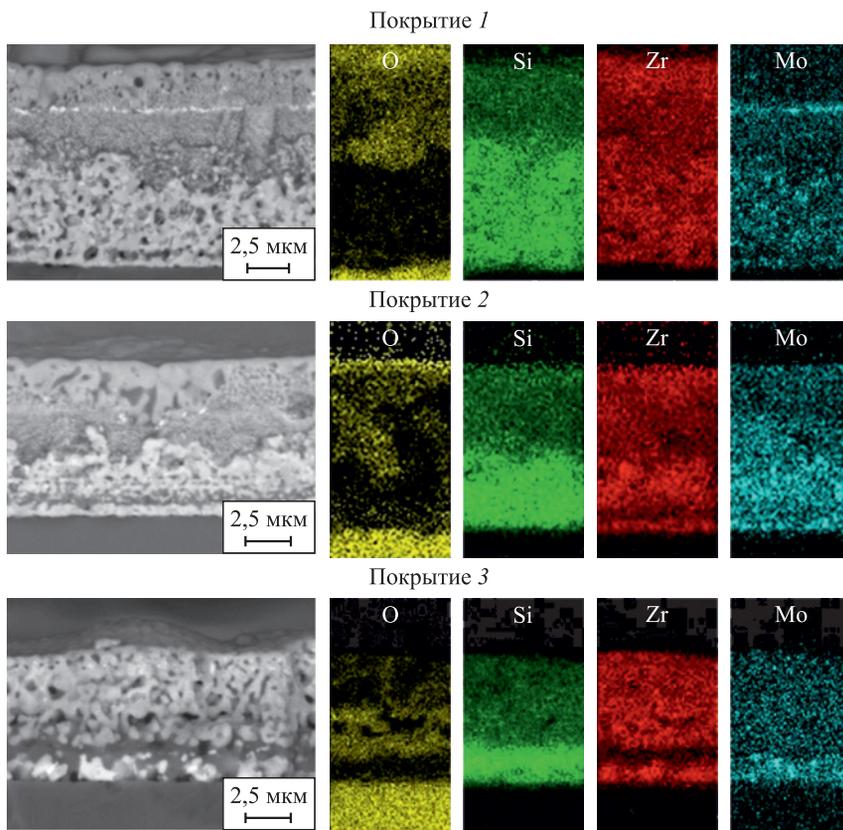


Рис. 7. СЭМ-микрофотографии поперечных изломов и ЭДС-карты покрытий 1, 2 и 3 после отжига при температуре 1300 °С

Fig. 7. Cross-sectional SEM images and EDS maps of coatings 1, 2, and 3 after annealing at 1300 °C

– слой толщиной 200 нм с частицами MoO_x ;
– слой на границе «оксидная пленка – покрытие», состоящий из фаз $a\text{-Si:B:O}$ и $nc\text{-ZrO}_2$.

На поверхности образца 2 образовалась оксидная пленка $a\text{-Si:B:O} + nc\text{-ZrO}_2 + nc\text{-ZrSiO}_4$ толщиной $\sim 5,2$ мкм, причем слой вблизи поверхности имел пористую структуру с размером пор 0,2–1,2 мкм, а нижний – плотную (см. рис. 7). Для покрытия 3 толщина пористого оксидного слоя $a\text{-Si:B:O} + nc\text{-ZrO}_2 + nc\text{-ZrSiO}_4$ была минимальной и составляла 4,9 мкм. Неокисленные слои всех образцов содержали кристаллиты фаз ZrSi_2 и MoSi_2 .

Таким образом, результаты после окислительного отжига при 1300 °С показали, что использование метода HIPIMS вместо DCMS приводит к уменьшению толщины поверхностного кислородсодержащего слоя на 16 %. Повышение мощности с 1 до 2 кВт при осаждении в режиме HIPIMS способствует дополнительному снижению толщины оксидного слоя на 6 %. Данный эффект может быть связан с уплотнением структуры и устранением структурных дефектов покрытий при переходе от режима DCMS к HIPIMS [39; 40]. Стоит отметить, что увеличение мощности при распылении в условиях HIPIMS способствует росту скорости ионизации и энергии ионов, что, в свою очередь, оказывает положительное влияние на качество получаемых покрытий [41; 42].

Увеличение температуры отжигов до 1500 °С привело к полному окислению покрытий 2 и 3 вследствие их малой толщины. На поверхности образца 1 помимо характерных участков вздутия наблюдалось образование трещин (рис. 8). При большем увеличении СЭМ ($\times 2000$) выявляются зерна ZrO_2 (самая светлая область на СЭМ-изображениях) размером 0,6–1,8 мкм и зерна ZrSiO_4 размером 1,2–5,0 мкм, расположенные в аморфной матрице на основе Si:B:O (темная область).

Согласно СЭМ-изображениям и ЭДС-картам поперечного излома (рис. 8) для покрытия 1 имеет место сохранение бескислородного слоя, что свидетельствует о его высокой жаростойкости при 1500 °С. Толщина защитного слоя $a\text{-Si:B:O} + nc\text{-ZrO}_2 + nc\text{-ZrSiO}_4$, сформировавшегося на поверхности покрытия в процессе окисления, составила $\sim 8,0$ мкм. Неокисленный слой содержал зерна MoSi_2 размером от 3,6 до 5,0 мкм и Zr_5Si_3 размером от 0,2 до 1,0 мкм. Лучшая стойкость к окислению покрытия 1, полученного в режиме DCMS, может быть связана с его максимальной толщиной.

Рентгенограммы покрытий 1–3, отожженных при температуре 1100 °С, представлены на рис. 9, а. Для всех образцов выявлены пики от фаз $o\text{-ZrSi}_2$ (ICDD 032-1499) и $t\text{-MoSi}_2$ (ICDD 41-0612), соответствующих неокисленному слою покрытия. Также наблюдались пики от оксидных фаз $m\text{-ZrO}_2$ (ICDD 07-0343)

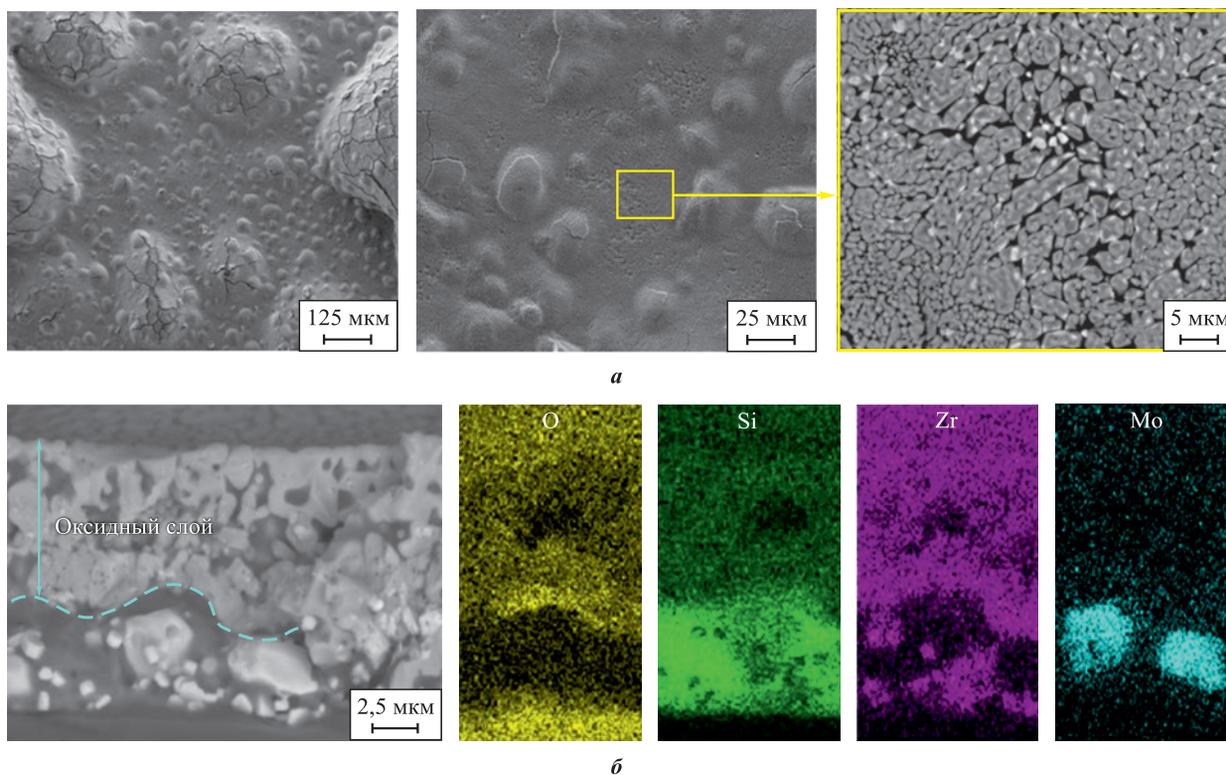


Рис. 8. СЭМ-изображения поверхности (а) и поперечного излома (б) покрытия 1 после отжига при температуре 1500 °С

Fig. 8. SEM images of the surface (a) and cross-sectional fracture (b) of coating 1 after annealing at 1500 °C

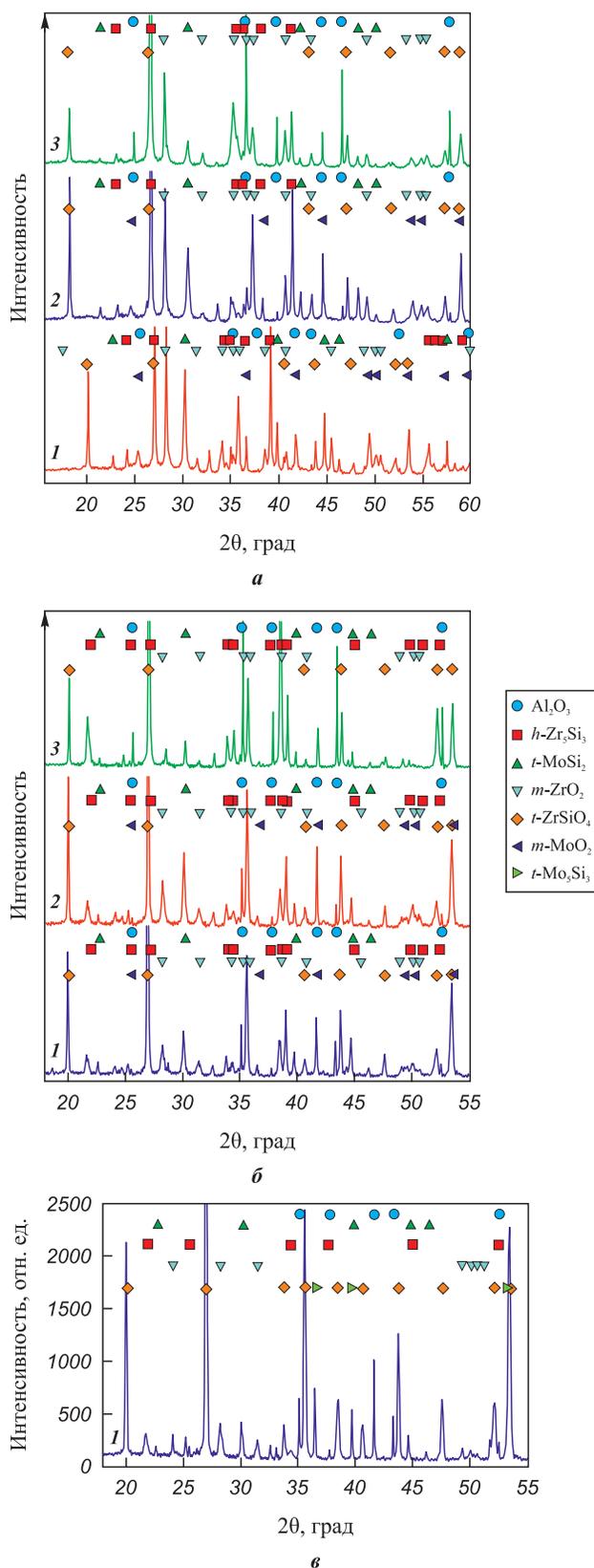


Рис. 9. Рентгенограммы покрытий 1, 2 и 3 после отжигов при температурах 1100 °С (а) и 1300 °С (б), а также покрытия 1 после отжига при 1500 °С (в)

Fig. 9. X-ray diffractograms of coatings 1, 2, and 3 after annealing at 1100 °C (a) and 1300 °C (b), as well as coating 1 after annealing at 1500 °C (c)

и $t\text{-ZrSiO}_4$ (ICDD 06-0266). У покрытий 1 и 2 на рентгенограммах присутствовали пики $m\text{-MoO}_2$ (ICDD 76-1807).

Для всех покрытий размеры кристаллитов основных фаз, определенные с использованием формулы Дебая–Шеррера, были близки: для $o\text{-ZrSi}_2$ (131) и $t\text{-MoSi}_2$ (200) – $50 \div 57$ нм, для $m\text{-ZrO}_2$ (111) и $t\text{-ZrSiO}_4$ (200) – $47 \div 50$ нм и $57 \div 70$ нм соответственно. Размеры кристаллитов фазы $m\text{-MoO}_2$ (200) для покрытий 1 и 2 составили 61 и 68 нм соответственно.

На рентгенограммах покрытий, отожженных при температуре 1300 °С (рис. 9, б), помимо пиков от фаз $t\text{-MoSi}_2$, $m\text{-ZrO}_2$ и $t\text{-ZrSiO}_4$ выявлены пики от гексагональной фазы $h\text{-Zr}_5\text{Si}_3$ (ICDD 79-4988), что свидетельствует о фазовом переходе из орторомбической фазы $o\text{-ZrSi}_2$ в гексагональную $h\text{-Zr}_5\text{Si}_3$. Размер кристаллитов $h\text{-Zr}_5\text{Si}_3$ увеличивался с 57 до 77 нм при переходе от покрытия 1 к покрытиям 2 и 3.

После нагрева образца 1 до 1500 °С размеры кристаллитов фаз $t\text{-ZrSiO}_4$ и $m\text{-ZrO}_2$ составили 50 и 43 нм, фаз $h\text{-Zr}_5\text{Si}_3$ и $t\text{-MoSi}_2$ – 85 и 77 нм соответственно. Наблюдался частичный переход фазы $t\text{-MoSi}_2$ в $t\text{-Mo}_5\text{Si}_3$ (рис. 9, в). Размер кристаллитов фазы $t\text{-Mo}_5\text{Si}_3$, определенный по линии (002), составил 57 нм.

Таким образом, из всех исследованных образцов покрытие 1 имело минимальный размер кристаллитов как основных фаз ($h\text{-Zr}_5\text{Si}_3$ и $t\text{-MoSi}_2$), так и кислородсодержащих ($t\text{-ZrSiO}_4$ и $m\text{-ZrO}_2$), что свидетельствует о его более высокой термической стабильности и повышенных защитных свойствах. Данное утверждение хорошо коррелирует с тем фактом, что лишь этот образец выдержал отжиг при 1500 °С. Стоит отметить, что покрытия Zr–Mo–Si–B соизмеримы по жаростойкости с ранее изученными покрытиями ZrB_2 , ZrSiB [43; 44].

Выводы

1. Методами DCMS и HIPIMS с использованием функционально-градиентной СВС-мишени ($\text{ZrSi}_2\text{-ZrB}_2\text{-MoSi}_2$)/Cr получены покрытия системы Zr–Mo–Si–B. Переход от режима DCMS к HIPIMS при $P = 1$ кВт привел к повышению степени ионизации атомов компонентов мишени и росту интегральной интенсивности спектров в 3 раза. Увеличение мощности с 1 до 2 кВт при осаждении в режиме HIPIMS способствовало дальнейшему повышению данного параметра в 2 раза.

2. Независимо от способа осаждения (DCMS или HIPIMS) покрытия были рентгеноаморфными с однородной структурой и равномерным распределением элементов по толщине. Они обладали близкими значениями твердости (11–14 ГПа), модуля упругости (177–208 ГПа) и упругого восстановления (37–42 %).

Все покрытия показали высокую стойкость к окислению на воздухе при $t = 1100$ и 1300 °C. Переход от режима DCMS к HIPIMS привел к минимизации дефектности и снижению глубины окисления на 16–21 % при температуре 1300 °C.

3. Покрытие толщиной 8 мкм показало наиболее высокую стойкость к окислению при 1500 °C, что связано с его термической стабильностью и образованием на поверхности плотной оксидной пленки с аморфной матрицей a -Si₂B₂O₇ и нанокристаллитами t -ZrSiO₄ и m -ZrO₂.

Список литературы / References

- Mudiyanselage Y.C., Ramachandran K., Jayaseelan D. Fabrication and characterisation of ZrSi₂ ceramics via reactive hot-pressing. *Advances in Applied Ceramics*. 2022;121(5–8):166–176.
<https://doi.org/10.1080/17436753.2022.2139448>
- Geßwein H., Pfrengle A., Binder J.R., Haußelt J. Kinetic model of the oxidation of ZrSi₂ powders. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2008;91(2):517–523.
<https://doi.org/10.1007/s10973-007-8461-5>
- Hager M.D., Greil P., Leyens C., Van Der Zwaag S., Schubert U.S. Self-healing materials. *Advanced Materials*. 2010;22(47):5424–5430.
<https://doi.org/10.1002/ADMA.201003036>
- Yeom H., Maier B., Mariani R., Bai D., Sridharan K. Evolution of multilayered scale structures during high temperature oxidation of ZrSi₂. *Journal of Materials Research*. 2016;31(21):3409–3419.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2016.363>
- Song K., Fan J., Li W., Jiang J., Xu Z., Zhang C. Effect of ZrO₂ Types on ZrSiO₄ formation. *Ceramics International*. 2019;45(17B):23444–23450.
<https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2019.08.048>
- Astapov A.N., Pogozhev Y.S., Prokofiev M.V., Lifanov I.P., Potanin A.Y., Levashov E.A., Vershinnikov V.I. Kinetics and mechanism of high-temperature oxidation of the heterophase ZrSi₂–MoSi₂–ZrB₂ ceramics. *Ceramics International*. 2019;45(5):6392–6404.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.126>
- Astapov A.N., Pogozhev Y.S., Prokofiev M. V., Potanin A.Y., Levashov E.A., Vershinnikov V.I., Rabinskiy L.N. Kinetics and mechanism of the oxidation of ZrSi₂–MoSi₂–ZrB₂ ceramics in air at temperatures up to 1400 °C. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2019;140:12–20.
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.05.100>
- Kim J.J., Kim H.G., Ryu H.J. High-temperature oxidation behaviors of ZrSi₂ and its coating on the surface of Zircaloy-4 tube by laser 3D printing. *Nuclear Engineering and Technology*. 2020;52(9):2054–2063.
<https://doi.org/10.1016/J.NET.2020.02.018>
- Yeom H., Maier B., Mariani R., Bai D., Fronck S., Xu P., Sridharan K. Magnetron sputter deposition of zirconium-silicide coating for mitigating high temperature oxidation of zirconium-alloy. *Surface and Coatings Technology*. 2017;316:30–38.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.03.018>
- Kim M., Noh H., Lee G.C., Yeom H., Kim T.K., Kim J.M., Kim T.H., Jo H.J., Park H.S., Sridharan K. Flow boiling critical heat flux enhancement in ZrSi₂ accident-tolerant fuel cladding with porous structures. *Applied Thermal Engineering*. 2022;207:118164.
<https://doi.org/10.1016/J.applthermaleng.2022.118164>
- Liu F., Li H., Gu S., Yao X., Fu Q. Spraying power influence on microstructure and bonding strength of ZrSi₂ coating for SiC coated carbon/carbon composites. *Ceramics International*. 2018;44(6):6619–6625.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.068>
- Wang L., Fu Q., Zhao F., Zhao Z. Constructing self-healing ZrSi₂–MoSi₂ coating for C/C composites with enhanced oxidation protective ability. *Surface and Coatings Technology*. 2018;347:257–269.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.05.002>
- Liu F., Li H., Fu Q., He X., Zhang W. ZrSi₂–SiC/SiC gradient coating of micro-structure and anti-oxidation property on C/C composites prepared by SAPS. *Coatings*. 2022;12(10):1377–2022.
<https://doi.org/10.3390/coatings12101377>
- Hu M.H., Li K.Z., Li H.J., Wang B., Ma H.L. Double layer ZrSi₂–ZrC–SiC/SiC oxidation protective coating for carbon/carbon composites. *Surface Engineering*. 2014;31(5):335–341.
<https://doi.org/10.1179/1743294414Y.0000000428>
- Zheng Z., Zhao H., Li Z., Liu X., Wu B., Liu B. Research on microstructure and oxidation resistant property of ZrSi₂–SiC/SiC coating on HTR graphite spheres. *Ceramics International*. 2018;44(5):4795–4800.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.065>
- Zheng Z.J., Zhou P., Zhao H.S., Li Z.Q., Liu X.X., Zhang K.H., Liu B. ZrSi₂–SiC/SiC anti-oxidant coatings prepared on graphite spheres by two-step pack cementation process. *Key Engineering Materials*. 2017;727:953–958.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.727.953>
- Lifanov I.P., Astapov A.N., Terentjeva V.S. Deposition of heat-resistant coatings based on the ZrSi₂–MoSi₂–ZrB₂ system for protection of non-metallic composite materials in high-speed high-enthalpy gas flows. *Journal of Physics: Conference Series*. 2020;1713(1):012025.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1713/1/012025>
- Musil J., Zeman P., Baroch P. Hard nanocomposite coatings. *Comprehensive Materials Processing*. 2014;4:325–353.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096532-1.00416-7>
- Kiryukhantsev-Korneev P., Sytchenko A., Pogozhev Y., Vorotilo S., Orekhov A., Loginov P., Levashov E. Structure and properties of Zr–Mo–Si–B–(N) hard coatings obtained by D.C. magnetron sputtering of ZrB₂–MoSi₂ target. *Materials (Basel)*. 2021;14(8):1932.
<https://doi.org/10.3390/MA14081932>
- Elmkhah H., Attarzadeh F., Fattah-alhosseini A., Kim K.H. Microstructural and electrochemical comparison between TiN coatings deposited through HIPIMS and DCMS techniques. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018;735:422–429.
<https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2017.11.162>

21. Kiryukhantsev-Korneev P.V., Sytchenko A.D., Loginov P.A., Orekhov A.S., Levashov E.A. Frequency effect on the structure and properties of Mo–Zr–Si–B coatings deposited by HIPIMS using a composite SHS target. *Coatings*. 2022;12(10):1570.
<https://doi.org/10.3390/COATINGS12101570>
22. Lattemann M., Ehiasian A.P., Bohlmark J., Persson P.Å.O., Helmersson U. Investigation of high power impulse magnetron sputtering pretreated interfaces for adhesion enhancement of hard coatings on steel. *Surface and Coatings Technology*. 2006;200(22-23):6495–6499.
<https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2005.11.082>
23. Lu C.Y., Diyatmika W., Lou B.S., Lu Y.C., Duh J.G., Lee J.W. Influences of target poisoning on the mechanical properties of TiCrBN thin films grown by a superimposed high power impulse and medium-frequency magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*. 2017;332:86–95.
<https://doi.org/10.1016/j.surcoat.2017.06.081>
24. Sytchenko A.D., Loginov P.A., Nozhkina A.V., Levashov E.A., Kiryukhantsev-Korneev P.V. Structure and oxidation resistance of Mo–Y–Zr–Si–B coatings deposited by DCMS and HIPIMS methods using mosaic targets. *Journal of Composites Science*. 2023;7(5):185.
<https://doi.org/10.3390/jcs7050185>
25. Kiryukhantsev-Korneev P.V., Vakhruhev R.A., Sytchenko A.D., Potanin A.Y., Rupasov S.I., Shvyndina N.V., Levashov E.A. Comparative study of the composition and structure of the cathode target (ZrSi₂–ZrB₂–MoSi₂)/Cr and coatings formed using them by the DCMS and HIPIMS methods. *Physics of Atomic Nuclei*. 2023;86(10):1–6.
<https://doi.org/10.1134/s1063778823090120>
26. Kiryukhantsev-Korneev P.V., Sytchenko A.D., Sviridova T.A., Sidorenko D.A., Andreev N.V., Klechkovskaya V.V., Polčák J., Levashov E.A. Effects of doping with Zr and Hf on the structure and properties of Mo–Si–B coatings obtained by magnetron sputtering of composite Targets. *Surface and Coatings Technology*. 2022;442:128141.
<https://doi.org/10.1016/j.surcoat.2022.128141>
27. Кирюханцев-Корнеев Ф.В. Возможности метода оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда GDOES при исследовании покрытий. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2013;2:60–70.
 Kiryukhantsev-Korneev F.V. Possibilities of glow discharge optical emission spectroscopy in the investigation of coatings. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2014;55(5):494–504.
<https://doi.org/10.3103/S1067821214050137>
28. Sytchenko A.D., Kiryukhantsev-Korneev P.V. Plasma diagnostics during deposition of Zr–B–N coatings by magnetron sputtering of UHTC ceramic in DCMS and HIPIMS modes. *Journal of Physics: Conference Series*. 2021;2064(1):012062.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/2064/1/012062>
29. Bobzin K., Brögelmann T., Kruppe N.C., Engels M. Influence of DCMS and HPPMS in a DCMS/HPPMS hybrid process on plasma and coating properties. *Thin Solid Films*. 2016;620:188–196.
<https://doi.org/10.1016/J.TSF.2016.07.079>
30. Samuelsson M., Lundin D., Jensen J., Raadu M.A., Gudmundsson J.T., Helmersson U. On the film density using high power impulse magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*. 2010;205(2):591–596.
<https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2010.07.041>
31. Lakhonchai A., Chingsungnoen A., Poolcharuansin P., Pasaja N., Bunnak P., Suwanno M. Comparison of the structural and optic Al properties of amorphous silicon thin films prepared by direct current, bipolar pulse, and high-power impulse magnetron sputtering methods. *Thin Solid Films*. 2022;747:139140.
<https://doi.org/10.1016/J.TSF.2022.139140>
32. Grigoriev O.N., Galanov B.A., Kotenko V.A., Ivanov S.M., Koroteev A. V., Brodnikovskiy N.P. Mechanical properties of ZrB₂–SiC(ZrSi₂) ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2010;30(11):2173–2181.
<https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2010.03.022>
33. Ren X., Sun X., Wang W., Mo H., Feng P., Guo L.T., Li Z. Anti-oxidation modification behaviors and mechanisms of ZrB₂ phase on Si-based ceramic coatings in aerobic environment with wider temperature region. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018;769:387–396.
<https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2018.07.300>
34. Liu, F., Li, H., Gu, S., Yao, X., Fu, Q. Microstructure and oxidation Property of CrSi₂–ZrSi₂–Y₂O₃/SiC coating prepared on C/C composites by supersonic atmosphere plasma spraying. *Surface and Coatings Technology*. 2019;374:966–974.
<https://doi.org/10.1016/j.surcoat.2019.06.087>
35. Fu T., Shen F., Zhang Y., Yu L., Cui K., Wang J., Zhang X. Oxidation protection of high-temperature coatings on the surface of Mo-based alloys. A Review. *Coatings*. 2022;12(2):141.
<https://doi.org/10.3390/coatings12020141>
36. Solak N., Ustel F., Urgen M., Aydin S., Cakir A.F. Oxidation behavior of molybdenum nitride coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2003;174-175:713–719.
[https://doi.org/10.1016/s0257-8972\(03\)00702-3](https://doi.org/10.1016/s0257-8972(03)00702-3)
37. Xu M., Guo L., Wang H. Crack evolution and oxidation failure mechanism of a SiC-ceramic coating reactively sintered on carbon/carbon composites. *Materials (Basel)*. 2021;14(24):7780.
<https://doi.org/10.3390/MA14247780>
38. Yan K., Xiang Y., Yu H., Li Z., Wu Y., Sun J. Effect of irregular microcracks on the hot corrosion behavior and thermal shock resistance of YSZ thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2022;431:128038.
<https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2021.128038>
39. Lin H., Wang C., Lai Z., Kuang T., Djouadi M.A. Microstructure and mechanical properties of HfB_x Coatings deposited on cemented carbide substrates by HIPIMS and DCMS. *Surface and Coatings Technology*. 2023;452:129119.
<https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2022.129119>
40. Shu R., Du H., Sadowski G., Dorri M.M., Rosen J., Sor-tica M.A., Primetzhofer D., Lundin D., le Febvrier A.,

- Eklund P. Multicomponent Ti_xNbCrAl nitride films deposited by Dc and high-power impulse magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*. 2021;426:127743. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127743>
41. Nouvellon C., Michiels M., Dauchot J.P., Archambeau C., Laffineur F., Silberberg E., Delvaux S., Cloots R., Konstantinidis S., Snyders R. Deposition of titanium oxide films by reactive high power impulse magnetron sputtering (HiPIMS): Influence of the peak current value on the transition from metallic to poisoned regimes. *Surface and Coatings Technology*. 2012;206(16):3542–3549. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.02.034>
42. Lu X., Sui X., Kang J., Zhang X., Miao X.X., Wang J., Hao J. Effect of peak current on the microstructure, mechanical properties and tribological behavior of Mo_xN coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering. *Tribology International*. 2023;189:108955. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2023.108955>
43. Kiryukhantsev-Korneev F.V., Lemesheva M.V., Shvyndina N.V., Levashov E.A., Potanin, A.Y. Structure, mechanical properties, and oxidation resistance of ZrB₂, ZrSiB, and ZrSiB/SiBC coatings. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2018;54(6):1147–1156. <https://doi.org/10.1134/S207020511806014X>
44. Kiryukhantsev-Korneev P.V., Sytchenko A.D., Kozlova N.S., Zabelina E.V., Sidorenko D.A., Levashov E.A., Feng P. Effect of nitrogen on the structure and properties of Zr–Si–B–N coatings deposited by magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*. 2023;474:130042. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.130042>

Сведения об авторах



Information about the Authors

Алина Дмитриевна Чертова – к.т.н, мл. науч. сотрудник лаборатории «*In situ* диагностика структурных превращений» Научно-учебного центра (НУЦ) СВС МИСИС–ИСМАН, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (НИТУ МИСИС)

 ORCID: 0000-0002-8668-5877

 E-mail: alina-sytchenko@yandex.ru

Фёдор Ильич Чударин – лаборант учебной лаборатории НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН

 ORCID: 0009-0001-2791-5732

 E-mail: theodor2000@yandex.ru

Ирина Олеговна Вахрушева – инженер научного проекта НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН

 ORCID: 0000-0002-0572-5030

 E-mail: 89896231497i@gmail.com

Юрий Юрьевич Капланский – к.т.н, науч. сотрудник лаборатории «*In situ* диагностика структурных превращений» НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН

 ORCID: 0000-0002-2153-0743

 E-mail: ykaplansky@mail.ru

Xuanru Ren – Dr. Sci., Professor, Henan Academy of Sciences

 ORCID: 0000-0002-9390-2825

 E-mail: renxuanru1986@163.com

Peizhong Feng – Dr. Sci., Professor, China University of Mining and Technology

 ORCID: 0000-0002-9853-6457

 E-mail: pzfeng@cumt.edu.cn

Евгений Александрович Левашов – д.т.н., проф., акад. РАЕН, зав. кафедрой порошковой металлургии и функциональных покрытий НИТУ МИСИС; директор НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН

 ORCID: 0000-0002-0623-0013

 E-mail: levashov@shs.misis.ru

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

 ORCID: 0000-0003-1635-4746

 E-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru

Alina D. Chertova – Cand. Sci. (Eng.), Junior Researcher, Laboratory “*In situ* Diagnostics of Structural Transformations”, Scientific-Educational Center of Self-Propagating High-temperature Synthesis of MISIS–ISMAN (SHS-Center), National University of Science and Technology MISIS (NUST MISIS)

 ORCID: 0000-0002-8668-5877

 E-mail: alina-sytchenko@yandex.ru

Fedor I. Chudarin – Laboratory Assistant, SHS-Center of MISIS–ISMAN

 ORCID: 0009-0001-2791-5732

 E-mail: theodor2000@yandex.ru

Irina O. Vakhrusheva – Project Engineer, SHS-Center of MISIS–ISMAN

 ORCID: 0000-0002-0572-5030

 E-mail: 89896231497i@gmail.com

Yuri Yu. Kaplansky – Cand. Sci. (Eng.), Researcher, Laboratory “*In situ* diagnostics of structural transformations”, SHS-Center of MISIS–ISMAN

 ORCID: 0000-0002-2153-0743

 E-mail: ykaplansky@mail.ru

Xuanru Ren – Dr. Sci., Professor, Henan Academy of Sciences

 ORCID: 0000-0002-9390-2825

 E-mail: renxuanru1986@163.com

Peizhong Feng – Dr. Sci., Professor, China University of Mining and Technology

 ORCID: 0000-0002-9853-6457

 E-mail: pzfeng@cumt.edu.cn

Evgeniy A. Levashov – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Academician of the Russian Academy of Natural Sciences, Head of the Department of Powder Metallurgy and Functional Coatings, NUST MISIS; Head of SHS-Center of MISIS–ISMAN

 ORCID: 0000-0002-0623-0013

 E-mail: levashov@shs.misis.ru

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

 ORCID: 0000-0003-1635-4746

 E-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

А. Д. Чертова – проведение структурных исследований, анализ результатов исследований, подготовка текста статьи.

Ф. И. Чударин – проведение высокотемпературных отжигов.

И. О. Вахрушева – анализ результатов исследований.

Ю. Ю. Капланский – анализ результатов исследований.

Х. Рен – проведение исследований.

P. Feng – анализ результатов исследований.

Е. А. Левашов – постановка цели, общее руководство, корректировка текста статьи, формулировка выводов.

Ф. В. Кирюханцев-Корнеев – нанесение покрытий методом магнетронного распыления, корректировка текста, обсуждение результатов.

A. D. Chertova – conducted structural investigations, analyzed research results, and prepared the manuscript.

F. I. Chudarin – conducted high-temperature annealing.

I. O. Vakhrusheva – analyzed research results.

Yu. Yu. Kaplansky – analyzed research results.

X. Ren – conducted research.

P. Feng – analyzed research results.

E. A. Levashov – set the research objectives, provided overall supervision, revised the manuscript, and formulated the conclusions.

Ph. V. Kiryukhantsev-Korneev – applied coatings using the magnetron sputtering method, revised the manuscript, and discussed the results.

Статья поступила 08.02.2024 г.

Доработана 13.03.2024 г.

Принята к публикации 19.03.2024 г.

Received 08.02.2024

Revised 13.03.2024

Accepted 19.03.2024



УДК 669.295:669.018.9

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-4-69-82>

Научная статья

Research article



Особенности структуры и механические свойства жаропрочного сплава TNM-B1, полученного селективным лазерным сплавлением из сфероидизированного в термической плазме СВС-порошка

Г. М. Марков¹, А. А. Фадеев^{1,2}, А. А. Скирипичникова¹,
П. А. Логинов¹, М. Г. Хомутов¹, А. В. Самохин², Е. А. Левашов¹

¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

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

² Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук

Россия, 119334, г. Москва, Ленинский пр-т, 49

✉ markov.sci@gmail.com

Аннотация. Исследованы порошки из сплава TNM-B1 + Y₂O₃, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Рассмотрено влияние параметров обработки частиц в термической плазме, генерируемой электродуговым плазмотроном постоянного тока, на морфологию и структуру сферических частиц. Установлено, что плазменная обработка существенно изменяет форму частиц и позволяет получить продукт с высокой степенью сфероидизации (от 88 до 97 %), которая зависит от температуры потока плазмы, состава плазмообразующего газа и количества обрабатываемого материала. При использовании водородсодержащей термической плазмы степень сфероидизации может достигать 99 %. При этом снижаются концентрации примесного кислорода с 0,8 до 0,13 мас. %, азота в 2 раза и существенно падает концентрация водорода. Проведены исследования по отработке режимов селективного лазерного сплавления, в результате чего были построены образцы с минимальным количеством дефектов. При этом оптимальная объемная плотность энергии лазера составила 40–50 Дж/мм³. Процесс газостатической обработки позволил достичь практически полной однородности структуры образцов и отсутствия пор. Дополнительно проведенная термическая обработка при $t = 1380$ °C и $\tau = 120$ мин способствовала преобразованию исходной равноосной структуры сплава в ламеллярную. По результатам термомеханических испытаний по схеме одноосного сжатия в диапазоне температур от 800 до 1100 °C установлено, что сплав с ламеллярной структурой после операций селективного лазерного сплавления, горячего изостатического прессования и термической обработки имеет повышенные на 80–100 МПа значения прочности по сравнению с глобулярной структурой. Механические свойства сплава с ламеллярной структурой составили при $t = 800$ °C: модуль упругости $E = 115,2$ ГПа, предел текучести $\sigma_{0,2} = 528$ МПа, предел прочности при сжатии $\sigma_{\text{в}} = 1148$ МПа, а при $t = 1100$ °C – $E = 48,2$ ГПа, $\sigma_{0,2} = 98$ МПа, $\sigma_{\text{в}} = 149$ МПа.

Ключевые слова: титановые сплавы, плазменная сфероидизация, порошковая металлургия, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, синтез горением, горячее изостатическое прессование (ГИП), механические свойства

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (проект 0718-2020-0034).

Для цитирования: Марков Г.М., Фадеев А.А., Скирипичникова А.А., Логинов П.А., Хомутов М.Г., Самохин А.В., Левашов Е.А. Особенности структуры и механические свойства жаропрочного сплава TNM-B1, полученного селективным лазерным сплавлением из сфероидизированного в термической плазме СВС-порошка. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2024;18(4):69–82. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-4-69-82>

Structural characteristics and mechanical properties of heat-resistant TNM-B1 alloy obtained by selective laser melting from SHS powder spheroidized in thermal plasma

G. M. Markov¹ , A. A. Fadeev^{1,2}, A. A. Skirpichnikova¹,
P. A. Loginov¹, M. G. Khomutov¹, A. V. Samokhin², E. A. Levashov¹

¹ National University of Science and Technology “MISIS”

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

² A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Sciences

49 Leninskiy Prosp., Moscow 119334, Russia

 markov.sci@gmail.com

Abstract. The TNM-B1 + Y₂O₃ alloy powders obtained by the method of self-propagating high-temperature synthesis were studied. The influence of particle processing parameters in thermal plasma, generated by a DC (direct current) arc plasma torch, on the morphology and structure of spherical particles was considered. It was established that plasma treatment significantly changes the shape of the particles and allows obtaining a product with a high degree of spheroidization (from 88 to 97 %), which depends on the plasma stream temperature, the composition of the plasma-forming gas, and the amount of processed material. Using hydrogen-containing thermal plasma, the degree of spheroidization can reach 99 %. At the same time, the concentrations of impurity oxygen decrease from 0.8 to 0.13 wt. %, nitrogen decreases by 2 times, and the concentration of hydrogen significantly drops. Studies were conducted to develop selective laser melting regimes, resulting in samples with minimal defects. The optimal volumetric energy density of the laser was 40–50 J/mm³. The gasostatic treatment process allowed achieving almost complete uniformity of the samples' structure and the absence of pores. Additionally, thermal treatment at $t = 1380$ °C and $\tau = 120$ min contributed to the transformation of the initial equiaxed structure of the alloy into a lamellar one. According to the results of thermomechanical tests under the scheme of uniaxial compression in the temperature range from 800 to 1100 °C, it was established that the alloy with a lamellar structure after selective laser melting, hot isostatic pressing, and thermal treatment has increased strength values by 80–100 MPa compared to the globular structure. The mechanical properties of the alloy with a lamellar structure at $t = 800$ °C are: modulus of elasticity $E = 115.2$ GPa, yield strength $\sigma_{0.2} = 528$ MPa, compressive strength $\sigma_u = 1148$ MPa, and at $t = 1100$ °C: $E = 48.2$ GPa, $\sigma_{0.2} = 98$ MPa, $\sigma_u = 149$ MPa.

Keywords: titanium alloys, plasma spheroidization, powder metallurgy, self-propagating high-temperature synthesis, combustion synthesis, hot isostatic pressing (HIP), mechanical properties

Acknowledgements: The work was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the state assignment (project 0718-2020-0034).

For citation: Markov G.M., Fadeev A.A., Skirpichnikova A.A., Loginov P.A., Khomutov M.G., Samokhin A.V., Levashov E.A. Structural characteristics and mechanical properties of heat-resistant TNM-B1 alloy obtained by selective laser melting from SHS powder spheroidized in thermal plasma. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(4):69–82.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-4-69-82>

Введение

Жаропрочные сплавы на основе алюминидов титана TiAl/Ti₃Al представляют значительный интерес для технических применений в машиностроении [1; 2]. Они характеризуются высокими жаропрочностью, коррозионной стойкостью и сопротивлением ползучести. В условиях воздействия высоких температур и агрессивных сред сплавы сохраняют термодинамическую стабильность, а кроме этого, обладают низкой плотностью (~5 г/см³), благодаря чему по удельной прочности они превосходят современные никелевые суперсплавы аналогичного назначения (~9 г/см³) [3–5].

К основным проблемам, затрудняющим использование сплавов на основе TiAl/Ti₃Al при изготовлении сложнопрофильных деталей, можно отнести высокую чувствительность фазового состава к параметрам технологического процесса, примесям и изменениям концентраций легирующих элементов, а также сложность обработки при комнатной температуре. Получение таких деталей традиционными металлургическими методами с последующей механической обработкой сопряжено с высокими капитальными затратами и большими потерями материала [6]. Современные технологии аддитивного производства, такие, например, как селективное лазерное сплавление (СЛС), способны решить указанные проб-

лемы при производстве изделий и позволяют свести к минимуму их механическую обработку [4; 5]. Ведутся активные исследования по оптимизации составов и режимов получения порошков жаропрочных сплавов-аналогов [6–9].

Один из методов получения порошков сплавов на основе алюминидов титана $TiAl/Ti_3Al$ базируется на технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [10; 11]. Перспективность данного способа заключается в том, что масштаб гетерогенности частиц порошка с увеличенной реакционной поверхностью за счет высокой скорости распространения волны горения позволяет получить порошковые материалы необходимого состава [12–14]. По такой технологии были произведены изделия из базовых сплавов на основе $TiAl/Ti_3Al$ [15].

Развитие процесса СЛС открывает перспективы построения сложнопрофильных изделий из материалов на основе $TiAl/Ti_3Al$ [5; 12]. В качестве исходного сырья в технологии СЛС используются узкофракционные сферические порошки, к которым предъявляются особые требования по химическому составу, содержанию примесей и таким свойствам, как насыпная масса, текучесть, гранулометрический состав, сферичность.

Исходя из указанных требований, сфероидизированные порошки из сплавов на основе $TiAl/Ti_3Al$ можно получать по технологиям газовой атомизации, центробежного плазменного распыления вращающегося электрода (метод PREP) и плазменной сфероидизации [16–20], которые обеспечивают быструю кристаллизацию расплава, что способствует уменьшению размера зерен и формированию однородной структуры в твердом состоянии. Получение таких порошков методами газовой атомизации и PREP осуществляется с использованием предварительно изготовленных литых заготовок и прутков, что повышает себестоимость процесса [18; 21–23]. Плазменная сфероидизация позволяет использовать в качестве исходных материалов порошки-прекурсоры, что значительно упрощает технологию. В условиях высоких температур и действия сил поверхностного натяжения частицы произвольной формы плавятся, приобретают сферическую форму и кристаллизуются. Данный метод обработки улучшает многие характеристики порошков для дальнейшего использования в аддитивных технологиях: увеличивает текучесть и насыпную плотность порошков; снижает содержание примесного кислорода; способствует удалению внутренних пор, возникающих в исходных частицах [24–27].

Целью данной работы являлись получение сферических порошков фракции 10–65 мкм из сплава $TiNi-Mo + Y_2O_3$ на основе алюминидов титана, изучение влияния параметров обработки частиц в термической плазме, генерируемой электродуговым плазмотроном постоянного тока, на морфологию, структуру и свойства порошков, а также их применение в технологии селективного лазерного сплавления.

ческой плазме, генерируемой электродуговым плазмотроном постоянного тока, на морфологию, структуру и свойства порошков, а также их применение в технологии селективного лазерного сплавления.

Методика эксперимента

В качестве исходного материала использовали порошки реакционной смеси из чистых элементов с целью получения методом СВС в режиме теплового взрыва сплава $TiNi-Mo$, модифицированного оксидом иттрия (Y_2O_3) [14]. Прессованные заготовки из реакционной смеси помещали в трубчатую печь, разогретую до 900 °С, с целью инициирования объемного горения. Продукты синтеза последовательно измельчали до порошка с размером частиц <100 мкм с помощью щековой дробилки и планетарной центробежной мельницы Активатор-4М (Россия). Узкофракционные порошки с размером зерен 10–65 мкм получали на воздушном классификаторе Гольф-3 (Россия).

Классифицированные порошки обрабатывали в потоке термической плазмы на установке плазменной сфероидизации порошковых материалов, разработанной Институтом металлургии и материаловедения им. Байкова (г. Москва, Россия) [28]. Параметры процесса сфероидизации микропорошков в потоке термической плазмы представлены ниже:

Мощность плазмотрона ($N_{пл}$), кВт	11–25
Плазмообразующие газы	Ar, Ar + H_2
Расход плазмообразующего газа ($G_{пл,г}$), м ³ /ч	2,0–2,16
Энтальпия потока плазмы ($I_{пл}$), кВт·ч/м ³	2,0–3,9
Расход прекурсора ($G_{пр}$), кг/ч	0,6–2,4
Расход транспортирующего газа – Ar ($G_{тр,г}$), м ³ /ч	0,5

Плазменная струя генерируется электродуговым плазмотроном постоянного тока мощностью 30 кВт и истекает в водоохлаждаемый объем плазменного реактора диаметром 300 мм и длиной 1000 мм. Частицы обрабатываемого материала вводятся в плазменную струю в виде газодисперсного потока при использовании газа-носителя. В процессе нагрева частиц происходят их плавление и формирование сферической формы за счет сил поверхностного натяжения. Далее частицы кристаллизуются, осаждаются на внутренней поверхности плазменного реактора и частично выносятся на аппарат фильтрации отходящих газов. С помощью системы очистки стенок плазменного реактора происходит сбор и накопление продукта в приемных бункерах.

В процессе плазменной обработки порошка-прекурсора, имеющего широкое распределение частиц

по размерам, возможно образование наноразмерной фракции в результате частичного испарения мелких частиц обрабатываемого материала и конденсации образовавшихся паров. Ее наличие значительно ухудшает физико-технологические свойства готового продукта, а также увеличивает содержание примесей кислорода и азота за счет активного окисления наночастиц при контакте с воздухом. Удаление наноразмерной фракции из сфероидизированного продукта осуществлялось седиментационным методом в дистиллированной воде после ультразвуковой обработки. Целевой продукт просушивали в условиях низкого вакуума при $t = 150\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 180 мин.

Гранулометрический состав порошков измеряли методом лазерной дифракции в жидкой среде на приборе ANALYSETTE 22 MicroTec plus («FRITSCH», Германия) по стандарту ASTM B822-17. Текучесть порошка оценивали с помощью воронки Холла (диаметр калиброванной воронки 2,5 мм) по стандартному методу испытаний ASTM B213-2017. Насыпную плотность измеряли в соответствии с ГОСТ 19440-94. Содержание примесного кислорода определяли восстановительным плавлением на приборе TC-600 (LECO, США) по стандартной методике испытаний ASTM E1019-18.

Построение и оптимизацию режимов селективного лазерного сплавления проводили на установке SLM-260 («SLM Solutions», Германия) в инертной атмосфере. Скорость сканирования и мощность варьировали в диапазонах 100–1000 мм/с и 50–300 Вт соответственно. Для устранения дефектов в виде пор и микротрещин СЛС-образцы дополнительно подвергали горячему изостатическому прессованию (ГИП), а для изменения типа структуры после ГИП проводили термическую обработку (ГИП + ТО). Процесс ГИП осуществляли на установке HIRP10/26–200 (ABRA AG, Швейцария) при температуре $t = 1240\text{ }^\circ\text{C}$, давлении аргона $P_{\text{Ar}} = 200\text{ атм}$ и продолжительности изотермической выдержки $\tau = 120\text{ мин}$. Термическую обработку проводили в вакуумной печи Термионик-Т1 (Россия) с вольфрамовым нагревателем при $t = 1380\text{ }^\circ\text{C}$ и $\tau = 120\text{ мин}$.

Фазовый состав изучали методом рентгеноструктурного фазового анализа (РФА) на дифрактометре D2 PHASER («Bruker AXS GmbH», Германия) с использованием CuK_α -излучения в диапазоне углов $2\theta = 10\div 120^\circ$ с шагом $0,02^\circ$ и экспозицией 0,6 с.

Микроструктурные исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе S-3400 N («Hitachi», Япония) с энергодисперсионной приставкой NORAN System 7 X-ray Microanalysis System («Thermo Scientific», США).

Термомеханические испытания в условиях одноосного сжатия осуществляли в вакууме ($\sim 10^{-3}\text{ Па}$) на приборе Gleeble System 3800 («Dynamic Systems

Inc.», США). Диаграммы горячей деформации образцов при воздействии сжимающих напряжений регистрировали в интервале температур от 800 до 1100 $^\circ\text{C}$ при $d\varepsilon/dt \leq 0,001\text{ с}^{-1}$.

Результаты и их обсуждение

Структура порошка-прекурсора

СВС-порошок характеризовался наличием частиц неправильной формы и состоял из фаз $\gamma\text{-TiAl}$ и $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ [15]. По результатам структурных исследований (рис. 1, а, б) он обладает однородной микрострук-

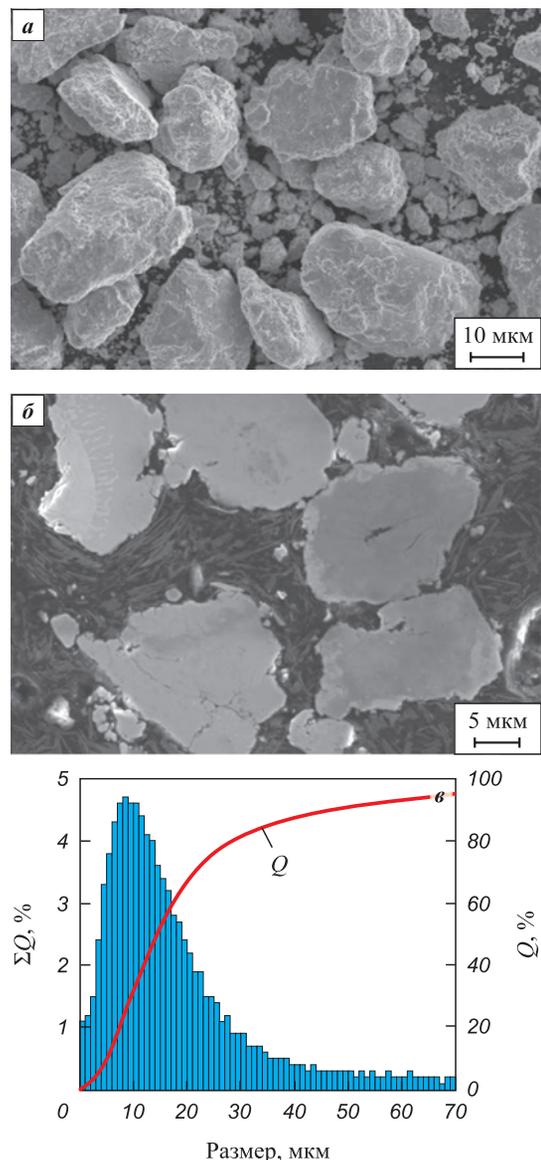


Рис. 1. Морфология (а), микроструктура (б) и гранулометрический состав (в) порошка TNM-B1 + 1 % Y_2O_3 после СВС

Fig. 1. Morphology (a), microstructure (b) and granulometric composition (c) of the TNM-B1 + 1 % Y_2O_3 powder after SHS

турой, что является важным условием для получения сфероидизированного порошка высокого качества.

Согласно данным, полученным методом лазерной дифракции (рис. 1, в), порошки имеют одно-модальное распределение с максимумом при ~ 10 мкм. Квантиль распределения частиц по размерам D_{10} , D_{50} и D_{90} порошков составлял 24, 40 и 68 мкм соответственно. Поскольку разделение в воздушном классификаторе осуществляется преимущественно по массе частиц, то из-за неправильной формы некоторые из них размером более 70 мкм были отнесены к целевой фракции. Наличие фракции менее 20 мкм объясняется развитой поверхностью частиц и их механическим зацеплением. Физические и технологические свойства порошков во многом определяют параметры их последующей сфероидизации в потоке термической плазмы, когда требуется достижение высокой (>95 %) степени сферичности [28]. Исходные СВС-микропорошки не обладали текучестью, а их насыпная плотность составила $1,5 \text{ г/см}^3$.

Плазменная сфероидизация

Эксперименты по плазменной сфероидизации проводили с варьированием следующих параме-

тров: энтальпии потока плазмы, состава плазмообразующего газа и расхода порошка-прекурсора. Основными критериями выбора оптимального режима плазменной обработки порошков являлись степень сфероидизации и минимизация содержания наноразмерной фракции в обработанных порошках. Одним из значимых параметров плазменной сфероидизации, определяющим энергетический вклад проведения процесса и влияющим на свойства получаемого продукта, является значение энтальпии потока плазмы. Свойства сфероидизированного продукта изменялись в зависимости от значений этого показателя в диапазоне от 2 до $3,85 \text{ кВт}\cdot\text{ч/м}^3$, которые определялись уровнем полезной мощности электродугового плазмотрона, составом и расходом плазмообразующего газа.

При минимальной величине энтальпии потока арговодородной плазмы $I_{\text{пл}} = 2 \text{ кВт}\cdot\text{ч/м}^3$ степень сфероидизации продукта составляла $\sim 73 \%$, что является низким значением, предъявляемым к порошкам для использования в аддитивных производственных процессах (рис. 2, а, б). Испарение материала с образованием нанодисперсии практически отсутствовало, текучесть составила $57 \text{ с} / 50 \text{ г}$, а насыпная плотность – $2,1 \text{ г/см}^3$.

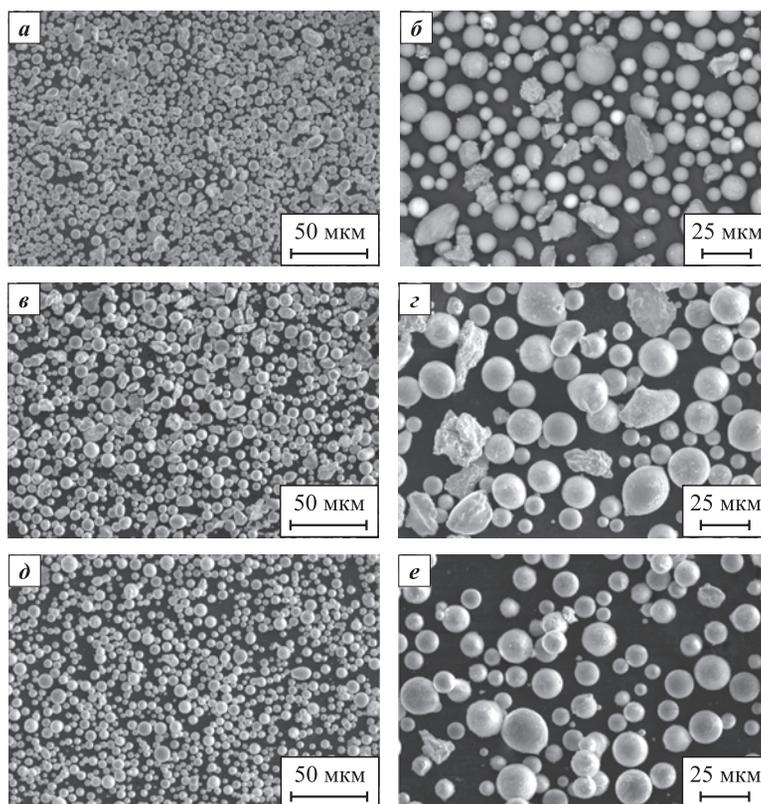


Рис. 2. Морфология порошков после сфероидизации при значении энтальпии потока арговодородной плазмы $2 \text{ кВт}\cdot\text{ч/м}^3$ (а, б), $2,9 \text{ кВт}\cdot\text{ч/м}^3$ (в, з) и $3,85 \text{ кВт}\cdot\text{ч/м}^3$ (д, е)

Fig. 2. Morphology of powders after spheroidization at an argon-hydrogen plasma stream enthalpy of $2 \text{ kW}\cdot\text{h/m}^3$ (a, б), $2,9 \text{ kW}\cdot\text{h/m}^3$ (в, з) and $3,85 \text{ kW}\cdot\text{h/m}^3$ (д, е)

Увеличение значения $I_{пл} > 2 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3$ приводит к значительному повышению плотности теплового потока к поверхности частиц обрабатываемого порошкового материала, что позитивно сказывается на интенсификации нагрева и плавления частиц и, как следствие, на увеличении степени их сфероидизации. К негативной стороне этого процесса можно отнести повышение интенсивности испарения частиц вследствие перегрева, что приводит к возрастанию концентрации конденсированных наночастиц в сфероидизированном порошке. В ходе экспериментов установлено, что максимальная степень сфероидизации была достигнута при энтальпии потока аргоно-водородной плазмы $I_{пл} = 3,85 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3$. Изменение ее значения в диапазоне от 2 до $3,85 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3$ привело к росту степени сфероидизации с 73 до 96 %. При этом содержание нанодисперсии выросло незначительно (до 2,1 мас. %), текучесть достигла $38 \text{ с} / 50 \text{ г}$, а насыпная плотность возросла до $2,45 \text{ г}/\text{см}^3$.

По результатам исследований установлено, что обработка порошка прекурсора в аргоновой плазме приводит к получению продукта со степенью сфероидизации 96 %. Отмечено наличие агломератов и частиц с сателлитами (рис. 3, б). Для увеличения степени сфероидизации продукта при фиксированном значении мощности электродугового разряда требуется изменение условий теплопереноса в системе «горячий газ – частица». Одним из возможных решений является увеличение теплопроводности газовой среды за счет добавления водорода в состав плазмообразующего газа. Использование водородсодержащей термической плазмы интенсифицирует тепло- и массообменные процессы, что приводит к уменьшению времени нагрева обрабатываемых частиц, в результате чего степень сфероидизации

продукта увеличивается до 99 % (рис. 3, а). Также выявлено, что водородсодержащая плазма создает условия для частичного восстановления порошка-прекурсора, что влечет за собой понижение концентрации примесного кислорода в продукте.

Увеличение расхода порошка-прекурсора приводит к большим затратам тепловой энергии потока плазмы, необходимой на нагрев материала, что, в свою очередь, снижает степень сфероидизации продукта. Так, повышение расхода прекурсора в диапазоне от 0,6 до $2,4 \text{ кг}/\text{ч}$ привело к уменьшению степени сфероидизации продукта до 88 %, при этом содержание наноразмерной фракции снизилось до уровня 2,1 мас. %. Установлено, что при расходе прекурсора $1,2 \text{ кг}/\text{ч}$ обеспечивается максимальная степень сфероидизации (96 %) при минимальном содержании наноразмерной фракции. Как было показано ранее, в микропорошках, полученных методом плазменной сфероидизации (рис. 4, а, б), обнаружены частицы нано- и субмикронного размера, образующиеся в результате частичного испарения обрабатываемого материала и последующей конденсации пара при охлаждении высокотемпературного газодисперсного потока. Содержание частиц варьировалось от 3 до 10 мас. %.

Пригодный для технологии СЛС сфероидизированный порошок был получен при энтальпии потока $\text{Ar}-\text{H}_2$ -плазмы с содержанием водорода 3,7 об. %, составляющей $I_{пл} = 3,8 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3$. Частичное испарение прекурсора привело к появлению нанодисперсии $M_{нч} = 7 \text{ мас. \%}$, а степень сфероидизации достигла 99 % (рис. 4, в–д). Для сферических частиц характерна однородная глобулярная структура $\text{TiAl}/\text{Ti}_3\text{Al}$ с наночастицами Y_2O_3 по границам зерен (рис. 4, е). Текучесть полученных порошков составила $29 \text{ с} / 50 \text{ г}$, а насыпная плотность увели-

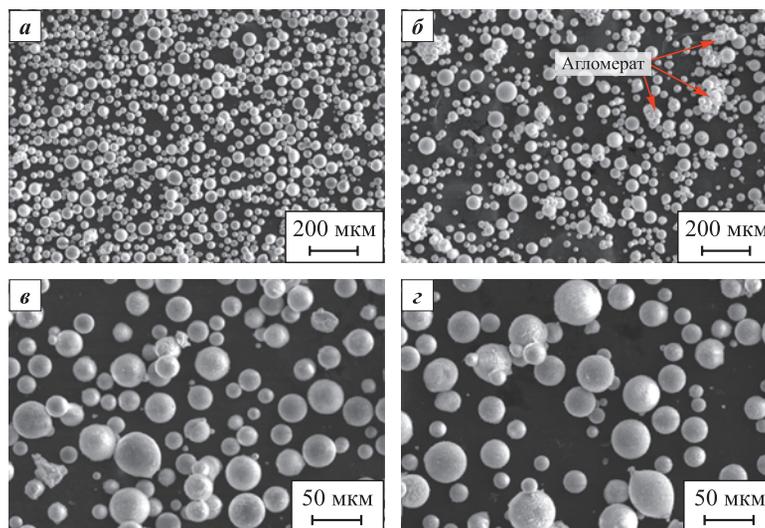


Рис. 3. Морфология порошков после сфероидизации в плазме $\text{Ar}-\text{H}_2$ (а, в) и Ar (б, з)

Fig. 3. Morphology of powders after spheroidization in plasma stream: $\text{Ar}-\text{H}_2$ (а, в), Ar (б, з)

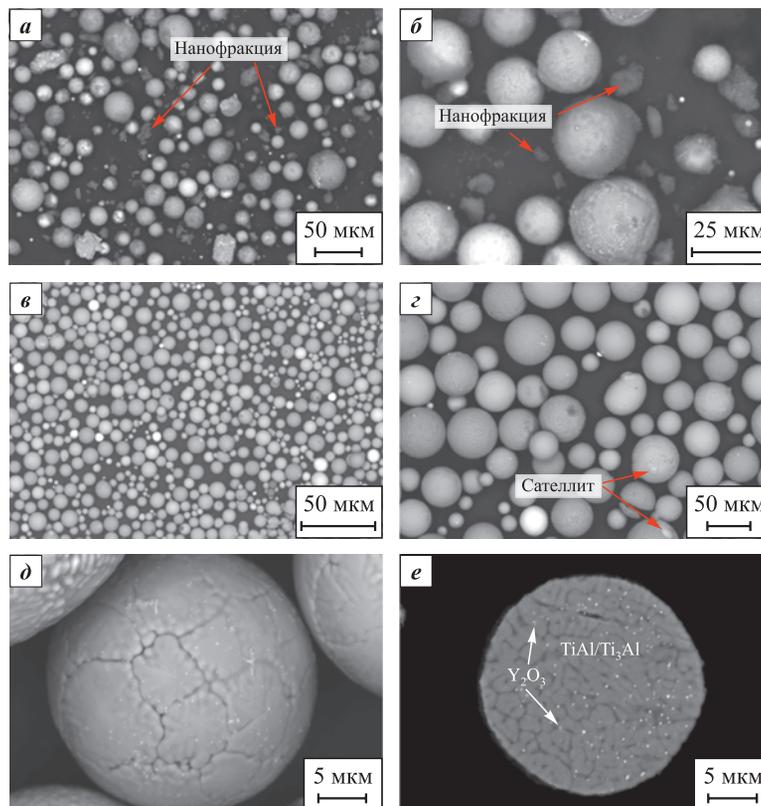


Рис. 4. Морфология порошка сплава TNM-B1 + 1 % Y_2O_3 после обработки в Ar- H_2 -плазме до (а, б) и после (в, з, д) ультразвуковой очистки и поперечный шлиф частицы (е)

Fig. 4. Morphology of TNM-B1 + 1 % Y_2O_3 alloy powder after treatment in Ar- H_2 plasma before (a, б) and after (в, з, д) ultrasonic cleaning, and cross-section of a particle (е)

чилась до $2,5 \text{ г/см}^3$. Значения параметров D_{10} , D_{50} и D_{90} составили 17, 29 и 50 мкм соответственно в диапазоне размеров частиц от 10 до 79 мкм. Следует отметить, что обработка порошка в аргоновой плазме приводит к снижению содержания примесей кислорода с 0,8 до 0,6 мас. %, а воздействие водородсодержащей термической плазмы наряду с удалением нанодробина обеспечивает снижение примесного кислорода до 0,3 мас. % (рис. 5), а также двукратное снижение примесей азота. Содержание водорода при этом находится на уровне 0,0025 мас. %.

Селективное лазерное сплавление

Полученный порошок был использован для оптимизации режимов СЛС на установке SLM-260 («SLM Solutions», Германия). Подбор оптимальных диапазонов основных показателей лазерного синтеза проводился с учетом минимальной объемной плотности энергии лазера (VED), необходимой для плавления слоя порошка заданной толщины, по следующей формуле:

$$VED = \frac{P}{vhtd},$$

где P – мощность лазера, Вт; v – скорость сканирования, мм/с; h – интервал сканирования, мм; t – толщина порошкового слоя, мм; d – диаметр лазерного луча, мм.

Отработка режимов СЛС с использованием сферического порошка TNM-B1 + Y_2O_3 заключалась

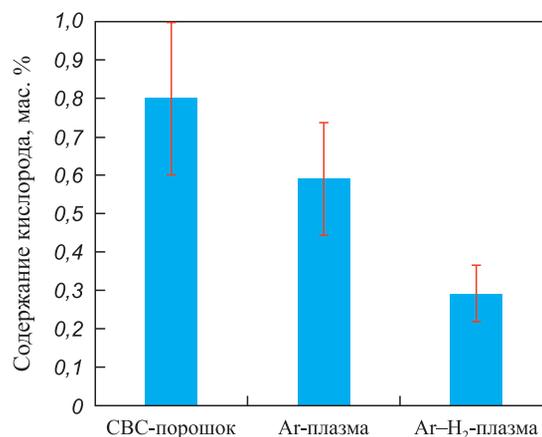


Рис. 5. Содержание примесного кислорода в исходном СВС-порошке, после обработки в Ar- и Ar- H_2 -плазме

Fig. 5. Impurity oxygen content in the starting SHS powder after treatment in Ar and Ar- H_2 plasma

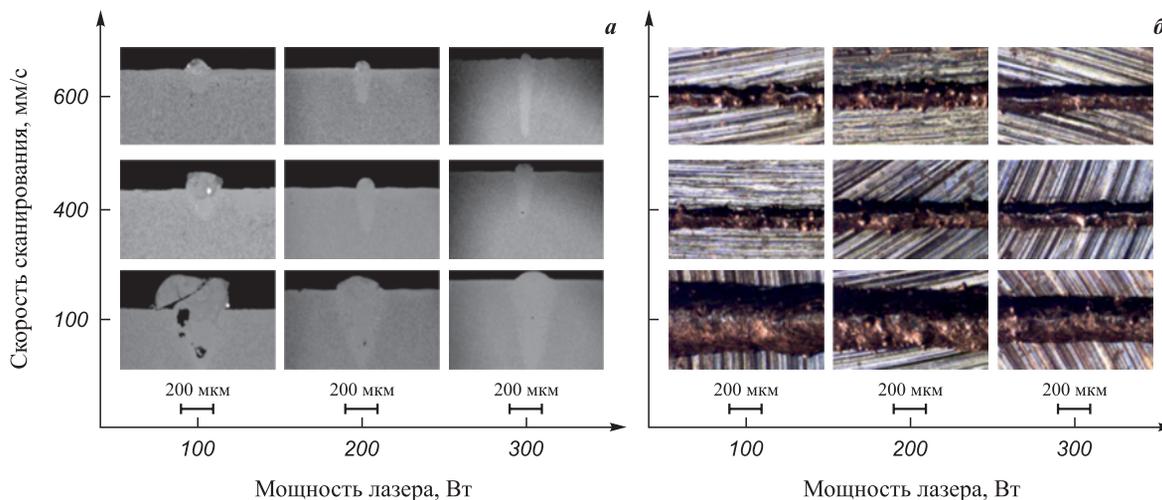


Рис. 6. СЭМ-изображения поперечных сечений треков (а) и снимки их поверхности, полученные методом оптической микроскопии (б)

Fig. 6. SEM images of cross-section of tracks (a), and their surface images obtained by optical microscopy (b)

в построении одиночных треков и оценке глубины проплавления и наличия дефектов. По результатам лазерной обработки одиночных треков выявлен ряд закономерностей (рис. 6). Низкие скорости сканирования ($v < 200$ мм/с) приводят к сильному увеличению глубины проплавления одиночных треков (до 500 мкм) независимо от подаваемой мощности, а высокие значения v – к сильному уширению трека. В условиях объемной печати это приводит к многократному переплаву соседних треков, тем самым создаются условия образования избыточных напряжений и, как следствие, растрескивания материала.

При увеличении скорости сканирования с 200 до 600 мм/с количество непроплавленных частиц на поверхности треков уменьшилось, ширина треков стала более однородной и составила от 110 до 160 мкм. Треки, полученные при более высокой скорости сканирования, имели гладкую и однородную поверхность с низким количеством дефектов.

Оптимальная микроструктура треков получена при $v = 500\div 600$ мм/с, а одновременное повышение мощности лазера требует $v > 900$ мм/с, что соответствует диапазону объемной плотности энергии лазера $VED = 40\div 110$ Дж/мм³. Согласно установленному диапазону величины VED было проведено дальнейшее варьирование мощности и скорости сканирования для построения объемных образцов.

На рис. 7 представлены матрица значений объемной плотности энергии лазера и платформа с объемными образцами. Варьирование мощности проводили в диапазоне 70–115 Вт, а скорости сканирования в интервале 500–1000 мм/с. Образцы можно разделить на 3 группы по характерным дефектам. Красным цветом на рис. 7, б выделены образцы, в процессе построения которых наблюдалось коробление, желтым – расслоение контура, а зеленым цветом показаны образцы, не имевшие заметных внешних дефектов.

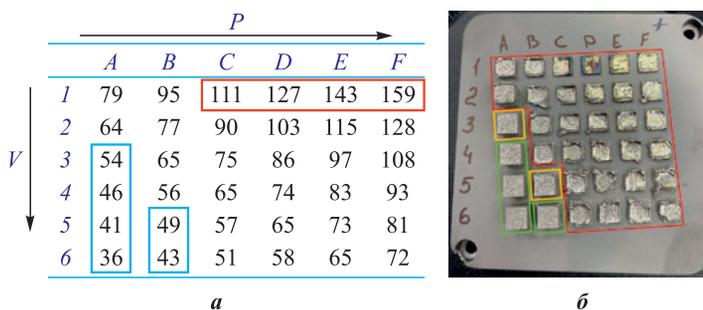


Рис. 7. Режимы СЛС и платформа с построенными образцами
а – матрица режимов со значениями объемной плотности энергии лазера;
б – изображение объемных образцов, построенных с помощью СЛС

Fig. 7. SLM modes and platform with constructed samples

a – mode matrix with volumetric laser energy density values; b – image of bulk samples constructed using SLM

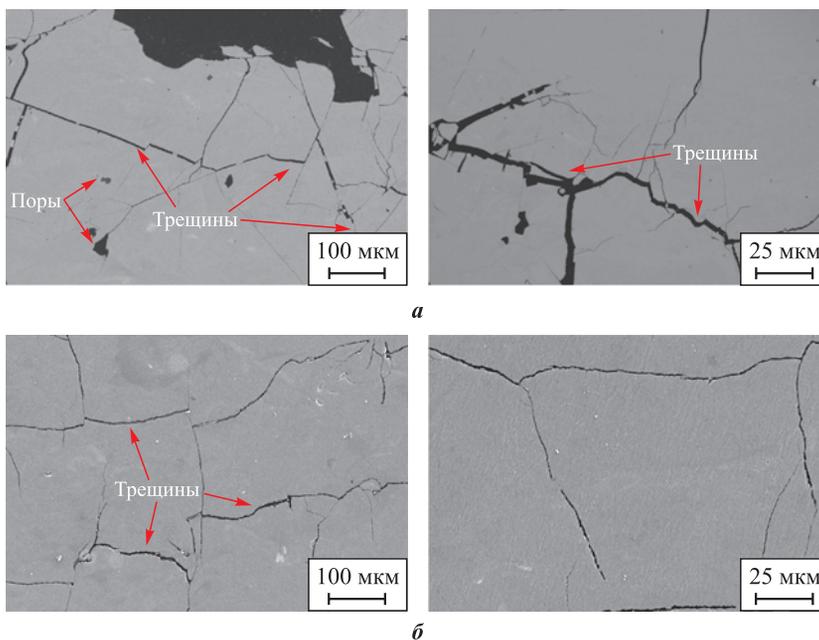


Рис. 8. Микроструктуры объемных СЛС-образцов, полученных при оптимизации режимов А2 (а) и А5 (б)

Fig. 8. Microstructures of bulk SLM samples obtained during the optimization of modes A2 (a) and A5 (b)

Для большинства режимов построения, особенно при высокой плотности энергии лазера (160 Дж/мм^3), не удалось добиться полного построения образцов. Причиной этого являлись недостаточная теплопередача и перегрев расплава, что привело к короблению, а также формированию каверн и трещин. С каждым последующим напечатанным слоем визуальный контроль процесса СЛС требовал отключения печати по некоторым режимам из-за явного коробления выращиваемых образцов. Эти режимы отличаются низкой мощностью лазера (70 Вт), что обеспечило формирование плотной микроструктуры с равномерным распределением легирующих компонентов. Тем не менее в образцах присутствовали микротрещины (рис. 8, а), образовавшиеся в результате воздействия внутренних напряжений из-за сильных температурных градиентов.

Как видно на рис. 8, б, при уменьшении объемной плотности подводимой энергии до 50 Дж/мм^3 и одновременном понижении мощности лазера и скорости сканирования перегрева ванны расплава не происходит, и формирование большей части микротрещин в структуре образцов подавляется. В структуре данных образцов отмечено небольшое количество субмикронных пор ($<3 \text{ об. \%}$), которые образуются в результате захвата аргона ванной расплава.

Постобработка и механические испытания

Полученные образцы из сплава $\text{TNM-B1} + \text{Y}_2\text{O}_3$ с оптимальной структурой по режиму А5 (рис. 9, а) подвергали ГИП и термической обработке. Для исследования изменений фазового состава были

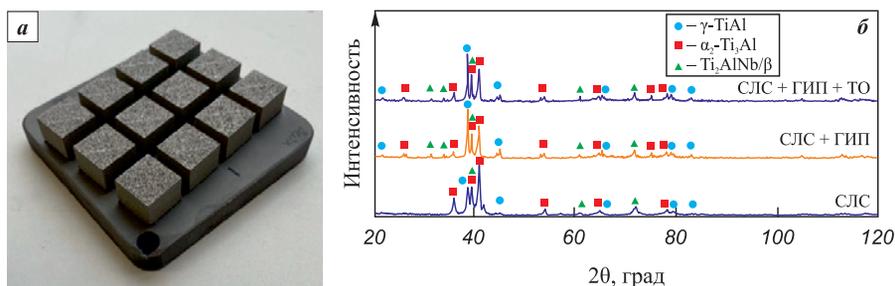


Рис. 9. Объемные образцы из сплава $\text{TNM-B1} + \text{Y}_2\text{O}_3$, полученные методом СЛС (а), и рентгенограммы этого сплава после СЛС, СЛС + ГИП и СЛС + ГИП + ТО (б)

Fig. 9. Bulk samples of the $\text{TNM-B1} + \text{Y}_2\text{O}_3$ alloy obtained by SLM (a) and X-ray diffraction patterns of this alloy after SLM, SLM + HIP, and SLM + HIP + HT (b)

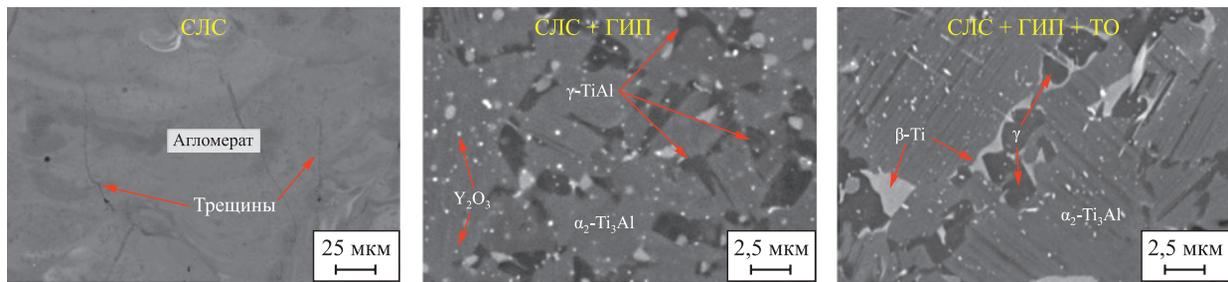


Рис. 10. Микроструктуры сплава TNM-B1 + Y₂O₃ после различных видов обработки

Fig. 10. Microstructures of the TNM-B1 + Y₂O₃ alloy after various types of treatment

сняты рентгенограммы после 3 видов обработки (СЛС, СЛС + ГИП и СЛС + ГИП + ТО) и проведена идентификация фаз (рис. 9, б). В составе сплава TNM-B1 + Y₂O₃, полученного методом СЛС, преобладала фаза α₂-Ti₃Al (60 мас. %). Ее концентрация в 3–4 раза превосходила равновесную [14]. Процессы фазообразования в сплавах, аналогичных TNM-B1 + Y₂O₃, контролируются в первую очередь скоростью охлаждения. Для высоких ее значений, характерных для СЛС, подавляется протекание эвтектической реакции α → α₂ + γ, что приводит к избытку фазы α₂-Ti₃Al [11].

Проведение ГИП позволило привести СЛС-сплав TNM-B1 + Y₂O₃ к равновесному состоянию за счет трансформации метастабильного α₂-Ti₃Al в γ-TiAl. Как видно из дифракционных спектров СЛС-образцов (рис. 9, б), интенсивность пиков тетрагональной фазы γ-TiAl после ГИП существенно увеличилась. Соотношение γ-TiAl : α₂-Ti₃Al в них составило 75:20. Следует отметить, что в образцах как после СЛС, так и после ГИП содержалось 5–7 % фазы β-Ti, которая не наблюдалась ранее в данном сплаве, полученном по технологии ГИП из СВС-порошков [15]. Применение метода СЛС для консолидации пред-

полагает воздействие более высоких температур и перевод материала в жидкую фазу, кристаллизация которой начинается с формирования первичных кристаллов β-Ti согласно диаграмме состояния Ti–Al. Сформированные таким образом зерна фазы β-Ti сохраняются в сплаве после СЛС и ГИП (рис. 10).

Проведение термообработки (ТО) не привело к существенному изменению фазового состава (рис. 9, б): соотношение фаз γ-TiAl : α₂-Ti₃Al также составляло 75:20. На данном этапе был осуществлен нагрев выше температуры эвтектического превращения α → α₂ + γ. В результате охлаждения с низкой скоростью равноосные зерна α-фазы распались на колонии ламелей γ-TiAl : α₂-Ti₃Al (рис. 10).

Структурно-фазовые изменения в СЛС-образцах, протекающие при ГИП и ТО, безусловно должны сказаться на свойствах сплава TNM-B1 + Y₂O₃. На рис. 11 представлены диаграммы деформации по схеме одноосной осадки в координатах «истинные напряжения – логарифмическая деформация» для образцов, полученных по режиму СЛС А5, СЛС + ГИП, СЛС + ГИП + ТО. Пористость образцов после ГИП и ГИП + ТО не превышала 1%. Установлено, что полученные свойства сильно зави-

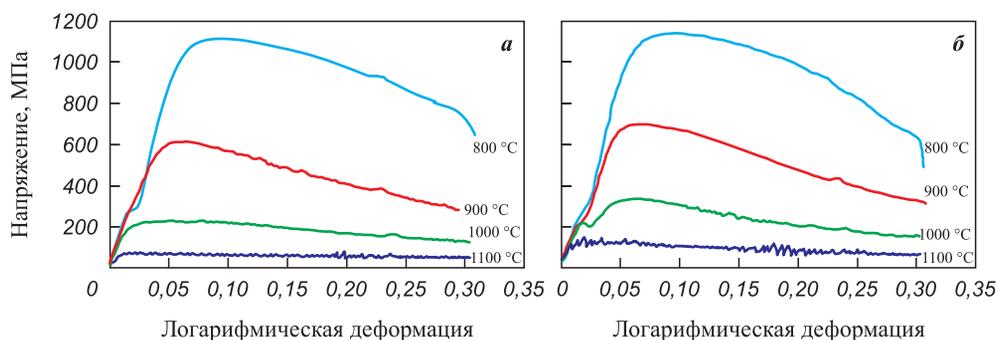


Рис. 11. Диаграммы деформации, реализованной по схеме одноосной осадки, в координатах «истинные напряжения – логарифмическая деформация» для СЛС-образцов из сплава TNM-B1 + Y₂O₃

а – СЛС + ГИП; б – СЛС + ГИП + ТО

Fig. 11. Deformation diagrams under uniaxial compression in the coordinates “true stress – logarithmic strain” for SLM samples of the TNM-B1 + Y₂O₃ alloy

а – SLM + HIP; б – SLM + HIP + HT

Механические свойства сплава TNM-B1 + Y₂O₃ после СЛС и дополнительной термической обработки (режим СЛС А5)

Mechanical properties of TNM-B1 + Y₂O₃ alloy after SLM and heat treatment (SLM mode A5)

<i>t</i> , °С	<i>E</i> , ГПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа
Образец после СЛС + ГИП			
800	96,0	522	1128
900	88,0	330	622
1000	82,2	175	253
1100	73,5	94	80
Образец после СЛС + ГИП + ТО			
800	115,2	528	1148
900	68,3	308	703
1000	54,5	181	347
1100	48,2	98	149

сят от температуры испытаний. Все кривые деформации имеют ярко выраженный максимум, соответствующий пределу прочности при сжатии и свидетельствующий о деформационном упрочнении образцов. Для всех кривых характерно наличие второго участка, где увеличение деформации происходит при снижении напряжения. Данный эффект объясняется динамической рекристаллизацией или динамическим восстановлением, а также релаксацией дефектов кристаллической решетки.

Механические свойства (модуль упругости *E*, предел текучести $\sigma_{0,2}$, предел прочности при сжатии σ_B) сплава TNM-B1 + Y₂O₃ после ГИП и ГИП + ТО были определены с использованием диаграмм деформации (в области упругопластического перехода). Значения $\sigma_{0,2}$ у полученных образцов при температуре 800 °С сопоставимы с показателями литых сплавов TNM-B1 ($\sigma_{0,2} = 400\div 530$ МПа), а величина σ_B увеличена на 150–200 МПа по сравнению с литыми сплавами ($\sigma_B = 880\div 1000$ МПа), что связано с наличием более мелкозернистой структуры [29; 30] (см. таблицу).

Проведение ТО для образцов сплава TNM-B1 + Y₂O₃ после СЛС + ГИП позволяет увеличить σ_B на 20–100 МПа за счет формирования ламеллярной микроструктуры. Эффект упрочнения более заметен при высоких температурах испытаний (от 900 до 1100 °С).

Выводы

1. Из СВС-порошков сплава TNM-B1 + Y₂O₃ получены порошки фракции 10–65 мкм с высокой степенью сфероидизации частиц (до 99 %). Изучено влияние параметров обработки частиц в термической плазме, генерируемой электродуговым плазмотроном постоянного тока. Выявлено, что она приводит

к значительному изменению морфологии частиц и получению продукта с высокой степенью сфероидизации – в диапазоне от 88 до 97 % в зависимости от значений энтальпии потока плазмы, состава плазмообразующего газа и расхода обрабатываемого материала. При достижении максимальной степени сфероидизации отмечено частичное испарение прекурсора, приводящего к образованию до 7 мас. % нанодисперсии.

2. Установлено, что использование водородсодержащей термической плазмы способствует увеличению степени сфероидизации продукта до 99 %. В то же время повышение расхода прекурсора с 0,6 до 2,4 кг/ч приводит к ее снижению с 97 до 88 %. При обработке порошка в водородсодержащей термической плазме концентрация примесного кислорода падает с 0,8 до 0,13 мас. %, двукратно снижаются примеси азота и на порядок уменьшается концентрация водорода.

3. Эксперименты по оптимизации процесса СЛС определили режимы, позволяющие строить заготовки с минимальными количеством дефектов и остаточной пористостью. Лучшие образцы были получены при объемной плотности энергии лазера 40–50 Дж/мм³ (мощность лазера около 60 Вт) и скорости сканирования выше 900 мм/с.

4. Исследовано влияние постобработки (ГИП и ТО) на структуру, фазовый состав и механические свойства СЛС-образцов из сплава TNM-B1 + Y₂O₃. После газостатической обработки образцы имели близкую к нулю пористость при полном залечивании дефектов структуры, а дополнительная термическая обработка обеспечила трансформацию равноосной структуры сплава в ламеллярную.

5. По результатам термомеханических испытаний по схеме одноосного сжатия в диапазоне температур от 800 до 1100 °С установлено, что сплав с ламеллярной структурой в состоянии СЛС + ГИП + ТО имеет повышенные на 80–100 МПа значения прочности. Лучшие образцы обладали следующими свойствами при *t* = 800 °С: *E* = 115,2 ГПа, $\sigma_{0,2}$ = 528 МПа, σ_B = 1148 МПа, а при 1100 °С: *E* = 48,2 ГПа, $\sigma_{0,2}$ = 98 МПа, σ_B = 149 МПа.

Список литературы / References

- Liu B., Liu Yo. Powder metallurgy titanium aluminide alloys. *Titanium powder Metallurgy. Science, Technology and Applications*. 2015;27:515–531. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800054-0.00027-7>
- Gupta R.K., Pant B. Titanium aluminides. Intermetallic matrix composites. *Properties and Applications*. 2018;4:71–93. <https://doi.org/10.1016/B978-0-85709-346-2.00004-2>
- Niu H.Z., Chen X.J., Chen Y.F., Zhao S., Liu G.H., Zhang D.L. Microstructural stability, phase transforma-

- tion and mechanical properties of a fully-lamellar microstructure of a Mo-modified high-Nb γ -TiAl alloy. *Materials Science and Engineering: A*. 2020;784:139313. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139313>
4. Kartavykh A.V., Tcherdyntsev V.V., Gorshenkov M.V., Kaloshkin S.D. Microstructure engineering of TiAl-based refractory intermetallics within power-down directional solidification process. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014;586:180–183. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.175>
 5. Rittinghaus S.K., Zielinski J. Influence of process conditions on the local solidification and microstructure during laser metal deposition of an intermetallic TiAl alloy (GE4822). *Metallurgical and Materials Transactions: A*. 2021;52(3):1106–1116. <https://doi.org/10.1007/s11661-021-06139-2>
 6. Zhang S.Z., Zhang C.J., Du Z.X., Hou Z.P., Lin P., Kong F.T., Chen Y.Y. Deformation behavior of high Nb containing TiAl based alloy in $\alpha + \gamma$ two phase field region. *Materials & Design*. 2016;90:225–229. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.10.080>
 7. Nazarova T.I., Imayev V.M., Imayev R.M., Fecht H.J. Study of microstructure and mechanical properties of Ti–45Al–(Fe,Nb) (at.%) alloys. *Intermetallics*. 2017;82: 26–31. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2016.11.009>
 8. Knörlein J., Franke M.M., Schloffer M., Berger T., Körner C. Microstructure and mechanical properties of additively manufactured γ -TiAl with dual microstructure. *Intermetallics*. 2023;161:107978. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2023.107978>
 9. Imayev V., Gaisin R., Rudskoy A., Nazarova T., Shaimardanov R., Imayev R. Extraordinary superplastic properties of hot worked Ti–45Al–8Nb–0.2C alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016; 663:217–224. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.11.228>
 10. Taguchi K., Ayada M., Ishihara K.N., Shingu P.H. Near-net shape processing of TiAl intermetallic compounds via pseudoHIP-SHS route. *Intermetallics*. 1995;3(2):91–98. [https://doi.org/10.1016/0966-9795\(95\)92673-N](https://doi.org/10.1016/0966-9795(95)92673-N)
 11. Бусурина М.Л., Умаров Л.М., Ковалев И.Д., Сачкова Н.В., Бусурин С.М., Вадченко С.Г., Сычев А.Е. Особенности структуро- и фазообразования в системе Ti–Al–Nb в режиме теплового взрыва. *Физика горения и взрыва*. 2016;52(6):44–50. <https://doi.org/10.1134/S0010508216060058>
 Busurina M.L., Umarov L.M., Kovalev I.D., Sachkova N.V., Busurin S.M., Vadchenko S.G., Sychev A.E. Features of structure and phase formation in the Ti–Al–Nb system in the thermal explosion mode. *Combustion, Explosion and Shock Waves*. 2016;52(6):659–664. <https://doi.org/10.15372/FGV20160605>
 12. Ismaeel A., Wang C. Effect of Nb additions on microstructure and properties of γ -TiAl based alloys fabricated by selective laser melting. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2019;29(5):1007–1016. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(19\)65009-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(19)65009-0)
 13. Glenn E.B., Ebrahimi F., Manuel M.V. High temperature deformation of Ti–Al–Nb–Cr–Mo alloy with ultrafine microstructure. *Intermetallics*. 2014;49:132–137. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2014.01.013>
 14. Loginov P.A., Kaplanskii Y.Y., Markov G.M., Patsera E.I., Vorotilo K.V., Korotitskiy A.V., Shvyndina N.V., Levashov E.A. Structural and mechanical properties of Ti–Al–Nb–Mo–B alloy produced from the SHS powder subjected to high-energy ball milling. *Materials Science and Engineering: A*. 2021;814:141153. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141153>
 15. Loginov P.A., Markov G.M., Korotitskiy A.V., Levashov E.A. Compressive creep behavior of powder metallurgy manufactured Y_2O_3 -reinforced TNM-B1 TiAl alloy with equiaxed and lamellar microstructure. *Materials Characterization*. 2023;205:113367. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2023.113367>
 16. Polozov I., Razumov N., Makhmutov T., Silin A., Kim A., Popovich A. Synthesis of titanium orthorhombic alloy spherical powders by mechanical alloying and plasma spheroidization processes. *Materials Letters*. 2019;256: 126615. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126615>
 17. Tong B., Lu X., Liu C.C., Wang L.N., Qu X.H. Fabrication of micro-fine spherical high Nb containing TiAl alloy powder based on reaction synthesis and RF plasma spheroidization. *Powder Technology*. 2015;283:9–15. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.04.062>
 18. Yang W., Li M., Su S., Xiao S., Chen Y. Effects of carbon addition on the microstructure and mechanical property of in-situ reinforced TiAl matrix composite powders produced by plasma rotating electrode process. *Journal of Materials Research and Technology*. 2023;27:5204–5218. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.10.318>
 19. Polozov I., Sufiiarov V., Kanyukov A., Razumov N., Goncharov I., Makhmutov T., Silin A., Kim A., Starikov K., Shamshurin A. Microstructure, densification, and mechanical properties of titanium intermetallic alloy manufactured by laser powder bed fusion additive manufacturing with high-temperature preheating using gas atomized and mechanically alloyed plasma spheroidized powder. *Additive Manufacturing*. 2020;34:101374. <https://doi.org/10.1016/J.ADDMA.2020.101374>
 20. Tsvetkov Y.V., Samokhin A.V., Alekseev N.V., Fadeev A.A., Sinaiskii M.A., Levashov E.A., Kaplanskii Y.Y. Plasma spheroidization of micropowders of a heat-resistant alloy based on nickel monoaluminide. *Doklady Chemistry*. 2018; 483:312–317. <https://doi.org/10.1134/S0012500818120030>
 21. Sista K.S., Moon A.P., Sinha G.R., Pirjade B.M., Dwara-pudi S. Spherical metal powders through RF plasma spheroidization. *Powder Technology*. 2022;400:117225. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2022.117225>
 22. Li Q., Zhang L., Wei D., Ren S., Qu X. Porous Nb-Ti based alloy produced from plasma spheroidized powder. *Results in Physics*. 2017; 7:1289–1298. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.03.026>
 23. Sheng Y.W., Guo Z.M., Hao J.J., Yang D.H. Effect of spheroidization of Ti–6Al–4V powder on characteristics and rheological behaviors of gelcasting slurry. *Procedia Engineering*. 2012;36:299–306. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.03.044>
 24. Kenel C., Leinenbach C. Influence of Nb and Mo on microstructure formation of rapidly solidified ternary Ti–Al–(Nb, Mo) alloys. *Intermetallics*. 2016;69:82–89. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2015.10.018>

25. Zhang S.Z., Song Z.W., Han J.C., Zhang C.J., Lin P., Zhu D.D., Kong F.T., Chen Y.Y. Effect of 2–6 at.% Mo addition on microstructural evolution of Ti–44Al alloy. *Journal of Materials Science & Technology*. 2018;34(7): 1196–1204. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.10.012>
26. Zhou Y.H., Li W.P., Zhang L., Zhou S.Y., Jia X., Wang D.W., Yan M. Selective laser melting of Ti–22Al–25Nb intermetallic: Significant effects of hatch distance on microstructural features and mechanical properties. *Journal of Materials Processing Technology*. 2020;276:116398. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2019.116398>
27. Polozov I., Gracheva A., Popovich A. Processing, microstructure, and mechanical properties of laser additive manufactured Ti₂AlNb-based alloy with carbon, boron, and yttrium microalloying. *Metals*. 2022;12(8):1304. <https://doi.org/10.3390/met12081304>
28. Самохин А.В., Фадеев А.А., Кирпичев Д.Е., Алексеев Н.В., Берестенко В.И., Асташов А.Г., Завертнев И.Д. Плазменная установка для сфероидизации металлических порошков в потоке термической плазмы. Патент № RU2756327C1 (РФ). 2021.
29. Yang G., Xu X., Sun T., Xu S., Gui W., Zeng J., Mu Y., Liang Y., Lin J. A refined fully lamellar TiAl alloy extruded at α -phase region: Microstructure and mechanical properties. *Materials Science and Engineering: A*. 2023;888:145804. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2023.145804>
30. Weisheit A., Rittinghaus S.K., Dutta A., Majumdar J.D. Studies on the effect of composition and pre-heating on microstructure and mechanical properties of direct laser clad titanium aluminide. *Optics and Lasers in Engineering*. 2020:131:106041. <https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2020.106041>

Сведения об авторах



Information about the Authors

Георгий Михайлович Марков – мл. науч. сотрудник лаборатории «*In situ* диагностика структурных превращений» Научно-учебного центра (НУЦ) СВС МИСИС–ИСМАН, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (НИТУ МИСИС)

 **ORCID:** 0000-0001-7285-7888

 **E-mail:** markov.sci@gmail.com

Андрей Андреевич Фадеев – к.т.н., ст. науч. сотрудник лаборатории «Плазменные процессы в металлургии и обработке материалов» Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН); инженер научного проекта НИТУ МИСИС

 **ORCID:** 0000-0003-2147-1787

 **E-mail:** fadeev@imet.ac.ru

Анастасия Алексеевна Скирпичникова – лаборант-исследователь НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН

 **ORCID:** 0009-0002-1664-7039

 **E-mail:** skirpichnikova@internet.ru

Павел Александрович Логинов – к.т.н., ст. преподаватель кафедры «Порошковая металлургия и функциональные покрытия» (ПМИФП) НИТУ МИСИС; ст. науч. сотрудник лаборатории «*In situ* диагностика структурных превращений» НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН

 **ORCID:** 0000-0003-2505-2918

 **E-mail:** pavel.loginov.misis@list.ru

Максим Геннадьевич Хомутов – к.т.н., ст. науч. сотрудник лаборатории гибридных аддитивных технологий НИТУ МИСИС

 **ORCID:** 0000-0002-7701-1600

 **E-mail:** khomutov@misis.ru

Андрей Владимирович Самохин – к.т.н., вед. науч. сотрудник, зав. лабораторией «Плазменные процессы в металлургии и обработке материалов» ИМЕТ РАН

 **ORCID:** 0000-0002-1708-5501

 **E-mail:** samokhin@imet.ac.ru

Евгений Александрович Левашов – д.т.н., акад. РАЕН, профессор, зав. кафедрой ПМИФП НИТУ МИСИС; директор НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН

 **ORCID:** 0000-0002-0623-0013

 **E-mail:** levashov@shs.misis.ru

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

 **ORCID:** 0000-0001-7285-7888

 **E-mail:** markov.sci@gmail.com

Andrey A. Fadeev – Cand. Sci. (Eng.), Senior Research Scientist of the Laboratory “Plasma Processes in Metallurgy and Materials Processing” of Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of RAS; Scientific Project Engineer of NUST MISIS

 **ORCID:** 0000-0003-2147-1787

 **E-mail:** fadeev@imet.ac.ru

Anastasia A. Skirpichnikova – Research Assistant of SHS-Center of MISIS–ISMAN

 **ORCID:** 0009-0002-1664-7039

 **E-mail:** skirpichnikova@internet.ru

Pavel A. Loginov – Cand. Sci. (Eng.), Senior Lecturer of the Department of Powder Metallurgy and Functional Coatings (PM&FC) of NUST MISIS; Senior Research Scientist of the Laboratory “*In situ* Diagnostics of Structural Transformations” of SHS-Center of MISIS–ISMAN

 **ORCID:** 0000-0003-2505-2918

 **E-mail:** pavel.loginov.misis@list.ru

Maxim G. Khomutov – Cand. Sci. (Eng.), Senior Research Scientist of the Laboratory of hybrid additive technologies NUST MISIS

 **ORCID:** 0000-0002-7701-1600

 **E-mail:** khomutov@misis.ru

Andrey V. Samokhin – Cand. Sci. (Eng.), Lead Research Scientist, Head of the Laboratory “Plasma Processes in Metallurgy and Materials Processing” of Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of RAS

 **ORCID:** 0000-0002-1708-5501

 **E-mail:** samokhin@imet.ac.ru

Evgeny A. Levashov – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Academic of the Russian Academy of Natural Science, Head of the Department of PM&FC of NUST MISIS; Head of SHS-Center of MISIS–ISMAN

 **ORCID:** 0000-0002-0623-0013

 **E-mail:** levashov@shs.misis.ru

Вклад авторов**Contribution of the Authors**

Г. М. Марков – определение цели работы, подготовка исходных материалов, проведение экспериментов, написание текста статьи.

А. А. Фадеев – проведение экспериментов по плазменной сфероидизации, участие в обсуждении результатов, редактирование статьи.

А. А. Скирпичникова – участие в получении исходных материалов.

П. А. Логинов – определение цели работы, участие в обсуждении результатов, корректировка статьи.

М. Г. Хомутов – проведение термомеханических испытаний, участие в обсуждении результатов.

А. В. Самохин – концептуализация и проверка статьи, участие в обсуждении результатов.

Е. А. Левашов – концептуализация проводимых исследований, редактирование текста статьи, участие в обсуждении результатов.

G. M. Markov – defined the research objectives, prepared the starting materials, conducted experiments, and wrote the article.

A. A. Fadeev – conducted experiments on plasma spheroidization, participated in result discussions, and edited the article.

A. A. Skirpichnikova – participated in obtaining the starting materials.

P. A. Loginov – defined the research objectives, participated in result discussions, and revised the article.

M. G. Khomutov – conducted thermomechanical testing and participated in result discussions.

A. V. Samokhin – conceptualized and reviewed the article, participated in result discussions.

E. A. Levashov – conceptualized the research, edited the article text, and participated in result discussions.

Статья поступила 12.04.2024 г.

Доработана 27.06.2024 г.

Принята к публикации 28.06.2024 г.

Received 12.04.2024

Revised 27.06.2024

Accepted 28.06.2024



УДК 621.643; 621.785.53

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-4-83-90>Научная статья
Research article

Модифицирование поверхности сталей, применяемых в арматуростроении

И. С. Соколова^{1, 2}✉, А. В. Оборин², С. Е. Порозова¹¹Пермский национальный исследовательский политехнический университет
Россия, 614990, г. Пермь, Комсомольский пр-т, 29²ООО «Ионные технологии»
Россия, 617064, г. Краснокамск, Шоссейная ул., 47А, корп. 5✉ seporozova@pstu.ru

Аннотация. Запорно-регулирующая аппаратура является важной частью системы транспортировки жидкости и газов, поэтому ее бесперебойная работа зависит от качества и свойств поверхности деталей. Один из способов улучшения ее свойств – это ионное азотирование, которое активно применяется в России, Израиле, Болгарии, Беларуси, Австрии и других странах. Этот метод прост в управлении и контроле, универсален для всех видов сталей и сплавов, экологически безопасен, обеспечивает размерную и чистовую точность, повышает эксплуатационные свойства деталей. В настоящей работе приведены обобщенные результаты исследований формирования модифицированных слоев на сталях, применяемых в арматуростроении. Стали марок 20X13, 07X16H6, 14X17H2, 12X18H10T упрочняли методом ионного азотирования. Впервые представлены сравнительные данные, получаемые на оборудовании разных производителей. В ходе работы проведены комплексные металлографические исследований, дюрOMETРИЧЕСКИЙ анализ, а также рассмотрено распределение твердости по глубине модифицированного слоя. Установлено, что на сталях с содержанием более 12 % Cr образуется четко выраженный диффузионный слой, который выявляется темным цветом после травления 4 %-ным раствором азотной кислоты. Однако общая глубина слоя, которая оценивается по распределению микротвердости в глубь детали, больше на 20–40 %, чем выявляется по микроструктуре. Микротвердость поверхности после ионно-плазменного азотирования увеличилась в 5 раз на стали 07X16H6. Таким образом, упрочнение с использованием этого метода деталей запорно-регулирующей арматуры решит проблему быстрого износа поверхности. За счет ее модифицирования можно повысить эксплуатационные свойства деталей и обеспечить бесперебойную работу трубопроводной системы.

Ключевые слова: ионно-плазменное азотирование (ИПА), сталь, 20X13, 07X16H6, 14X17H2, 12X18H10T, модифицированный слой, нитридная зона, болгарское оборудование, российское оборудование, запорно-регулирующая аппаратура (ЗРА)

Для цитирования: Соколова И.С., Оборин А.В., Порозова С.Е. Модифицирование поверхности сталей, применяемых в арматуростроении. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2024;18(4):83–90.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-4-83-90>

Surface modification of steels used in valve manufacturing

I. S. Sokolova^{1, 2}✉, A. V. Oborin², S. E. Porozova¹¹Perm National Research Polytechnic University
29 Komsomolskiy Prosp., Perm 614990, Russia²Ion Technologies LLC
47A Bld. 5 Shosseina Str., Krasnokamsk 617064, Russia✉ seporozova@pstu.ru

Abstract. Shut-off and control valves are essential components in liquid and gas transportation systems; therefore, their reliable operation depends on the quality and properties of their surface parts. One method to enhance these properties is ion nitriding, which is actively

used in Russia, Israel, Bulgaria, Belarus, Austria, and other countries. This method is easy to manage and control, is universal for all types of steels and alloys, is environmentally safe, ensures dimensional and surface finish accuracy, and improves the operational properties of parts. This paper presents summarized results of studies on the formation of modified layers on steels used in valve manufacturing. The steels of grades AISI 420, AISI 301, AISI 431, and AISI 321 were strengthened by ion nitriding. For the first time, comparative data obtained on equipment from different manufacturers are presented. A comprehensive metallographic analysis, durometric analysis, and hardness distribution assessment across the depth of the modified layer were conducted during the study. It was found that steels with more than 12 % Cr form a clearly defined diffusion layer, which appears dark after etching with a 4 % nitric acid solution. However, the overall depth of the layer, as assessed by the distribution of microhardness into the depth of the part, is 20–40 % greater than revealed by the microstructure. The surface microhardness after ion-plasma nitriding increased fivefold in the AISI 301 steel. Thus, strengthening parts of shut-off and control valves using this method addresses the issue of rapid surface wear. By modifying the surface, the operational properties of parts can be enhanced, ensuring the uninterrupted operation of the pipeline system.

Keywords: ion-plasma nitriding (IPN), steel, AISI 420, AISI 301, AISI 431, AISI 321, modified layer, nitride zone, Bulgarian equipment, Russian equipment, shut-off and control valves

For citation: Sokolova I.S., Oborin A.V., Porozova S.E. Surface modification of steels used in valve manufacturing. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(4):83–90. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-4-83-90>

Введение

Во многих отраслях промышленности от качества труб и особенно запорно-регулирующей аппаратуры (ЗРА) зависит не только бесперебойная транспортровка жидкости и газов, но и в целом безаварийная работа производств [1–4]. Существенно повысить эксплуатационные характеристики изделий из металлов и сплавов позволяют защитные покрытия на поверхности, получаемые методами ионной химико-термической обработки (ИХТО), одним из наиболее перспективных вариантов которой является ионное азотирование [5–9]. В литературе встречаются несколько наименований данного процесса: ионно-вакуумное, ионно-плазменное и ионное азотирование [10–13]. Этот универсальный способ модифицирования поверхности в плазме тлеющего разряда в вакууме [14–16] достаточно простой в применении, позволяет упрочнять все виды сталей и сплавов и относится к процессам так называемой белой металлургии [17].

Инженеры израильской компании «НАВОНИМ» одними из первых начали применять низкотемпературную обработку ионно-плазменным азотированием (ИПА) для повышения износостойкости деталей арматуростроения [18]. В настоящее время технология низкотемпературной карбонитрации в плазме шаровых кранов прописана во всех каталогах израильского производителя [19].

На сегодняшний день одними из признанных лидеров в сфере ионного азотирования являются австрийцы. Они разработали и запатентовали такие технологии как PLASNIT, PLASOX, PLAPOL, которые используют, в том числе, для упрочнения деталей арматуростроения [20].

Несмотря на то, что в России работы по изучению процесса ИХТО ведутся с 1970-х годов, активное использование ионного азотирования в промышленности началось относительно недавно [21–24].

Производить оборудование в России начали также намного позже, чем в других странах, но на сегодняшний день уже существуют отечественные установки для ИПА. Автоматизированное программное обеспечение, основанное на технологических разработках по принципу ноу-хау, использование микропроцессорной и высокоточной техники, а также технологий высокоскоростной передачи больших объемов информации и модульных роботизированных систем позволяют конкурировать с зарубежными аналогами [21].

На 2020 г. в структуре потребления промышленной ЗРА в России доля импорта составляла 53 % [3]. В 2023 г. по-прежнему необходимо импортировать недостающие товарные позиции [25], поэтому отечественные предприятия самостоятельно осваивают новые виды продукции и ведут поиск новых технологий для повышения надежности и качества продукции арматуростроения. В связи с этим сравнение результатов, получаемых на установках разных производителей, а также проведение исследований и обобщение данных по упрочнению сталей методом ИХТО в настоящее время являются актуальными задачами.

Цель настоящей работы – изучить модифицированные слои, полученные ионно-плазменным азотированием, на сталях, применяемых в арматуростроении, и сравнить данные, получаемые на установках болгарского и российского производств.

Методика исследований

Процесс ионно-плазменного азотирования проводили на установках от компаний «IONITECH» (Болгария) и ООО «Ионные технологии» (Россия). Температура режимов ИПА составляла 550–580 °С, давление – 4 мбар, смесь газов была состава 25 % N₂ + 75 % H₂. Время изотермической выдержки (5–12 ч) обусловлено тем, что для исследования были выбраны 4 различные марки стали. Для одинаковых

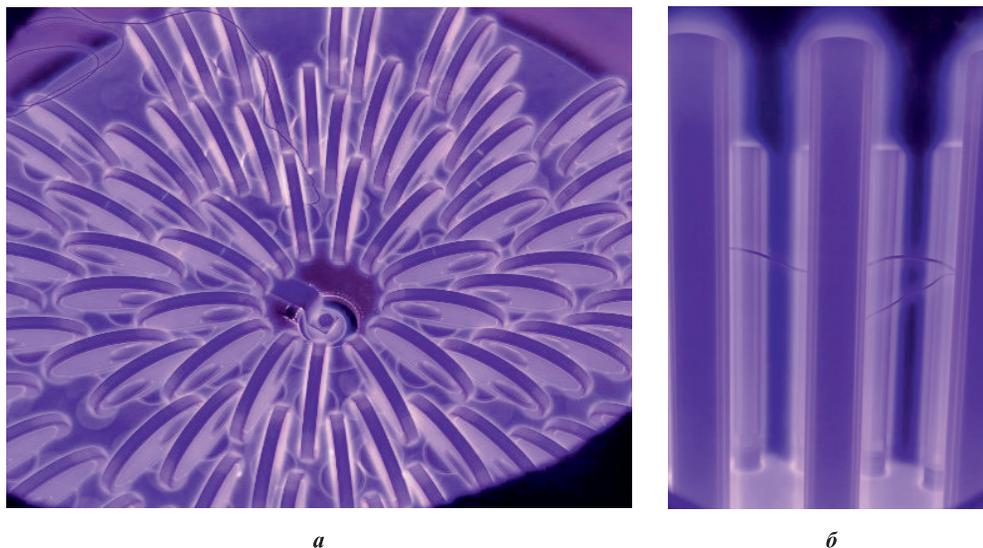


Рис. 1. Вид деталей «шибер» (а) и «шток» (б) в плазме во время процесса упрочнения
 Fig. 1. View of parts “gate” (a) and “stem” (b) in plasma during the strengthening process

образцов длительность выдержки на обеих установках была одинаковой. На рис. 1 приведены снимки деталей в процессе азотирования.

Исследования проводили на сталях марок 14X17H2, 20X13, 07X16H6 и 12X18H10T, которые используются для изготовления деталей ЗРА, таких как шибер, седло, шток, сепаратор, поршень, шпиндель, клин и др. Общие характеристики сталей приведены в табл. 1. Для разрушающего контроля вместе с деталями в рабочую камеру помещали образцы-свидетели.

После ИПА проводили визуальный контроль качества всей поверхности образцов на наличие внешних дефектов. Азотированную поверхность проверяли на равномерность цвета, отсутствие шелушения и сколов, особенно вдоль острых кромок, при увеличении в 15–30 раз. Хрупкость азотированного слоя контролировали по виду отпечатка алмазной пирамиды в соответствии со шкалой хрупкости ВИАМ (СТО ИНТИ S.70.2-2022).

Одним из ключевых показателей упрочнения является поверхностная твердость – это значение

Таблица 1. Общие характеристики исследованных сталей¹
 Table 1. General characteristics of the investigated steels¹

Марка	Состав стали, %	Структура	Применение ЗРА
20X13	0,16–0,25 C 12–14 Cr До 0,6 Ni Остальное – Fe	Мартенситная	В условиях атмосферной коррозии и слабоагрессивных сред
07X16H6	0,05–0,09 C 15,5–17,5 Cr 5–8 Ni Остальное – Fe	Аустенитно-мартенситная	В атмосферных условиях, солевых средах, для криогенной техники
14X17H2	0,11–0,17 C 16–18 Cr 1,5–2,5 Ni 0,2 Ti Остальное – Fe	Мартенситно-ферритная	В слабоагрессивных средах при требовании повышенной прочности и твердости
12X18H10T	До 0,12 C 17–19 Cr 9–11 Ni 0,4–1,0 Ti Остальное – Fe	Аустенитная	Для сварных узлов арматуры, работающих в агрессивных средах

¹ГОСТ 33260-2015, ГОСТ 5632-14.

твердости тонкого модифицированного слоя, поэтому важно подобрать нагрузку так, чтобы при вдавливании индентора в поверхностный слой не было его продавливания (СТО ИНТИ S.70.2-2022). Подготовка к измерению этого показателя заключалась в осветлении поверхности шлифовальной бумагой P2500, после чего поверхностную твердость опреде-

ляли по методу Виккерса согласно ГОСТ 2999-75 под действием нагрузки 49,03 Н. Микротвердость поверхности [26] оценивали при нагрузке 0,98 Н согласно ГОСТ 9450-76 на приборе ПМТ-3 (Россия).

Образцы для анализа микроструктуры запрессовывали в бакелитный порошок и по стандартной методике изготавливали шлифы (СТО ИНТИ S.70.2-2022).

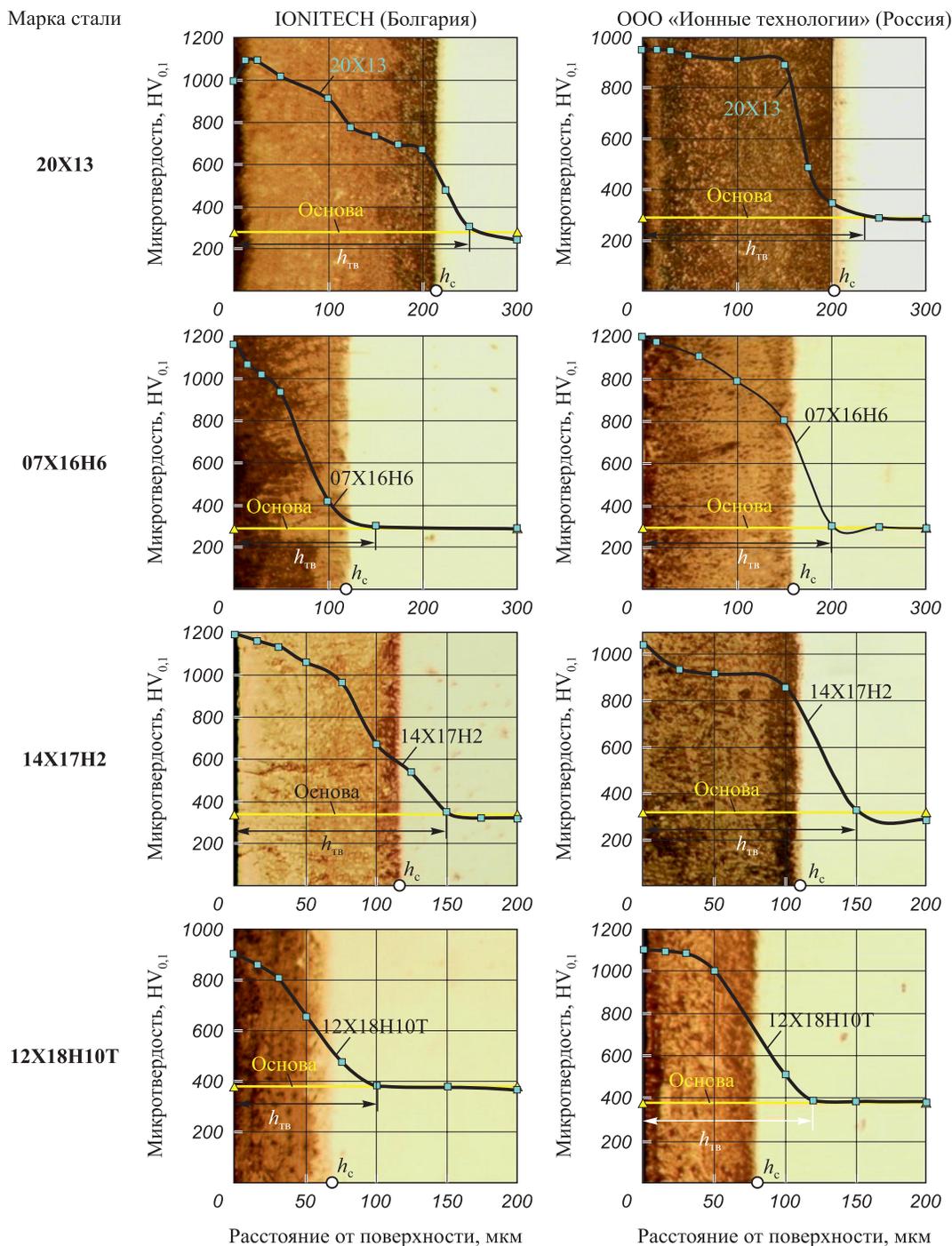


Рис. 2. Микроструктуры и графики распределения микротвердости по глубине азотированного слоя на сталях различного состава
 h_c – глубина слоев по микроструктуре, $h_{ТВ}$ – по распределению микротвердости

Fig. 2. Microstructures and microhardness distribution graphs by depth of nitrided layer on steels of different compositions
 h_s – depth of layers by microstructure, h_n – by microhardness distribution

Таблица 2. Поверхностные твердость и микротвердость азотированных слоев исследуемых сталей

Table 2. Surface hardness and microhardness of nitride layers on the investigated steels

Марка стали	«IONITECH» (Болгария)			ООО «Ионные технологии» (Россия)		
	Исходная твердость HV _{0,1}	HV ₅	HV _{0,1}	Исходная твердость HV _{0,1}	HV ₅	HV _{0,1}
20X13	260–280	840–930	980–1005	280–300	1000–1050	1080–1100
07X16H6	260–290	1070–1145	1145–1200	250–280	1080–1130	1165–1235
14X17H2	320–340	900–1050	1085–1105	250–300	970–1030	1010–1060
12X18H10T	340–380	840–930	990–1150	380–400	950–1000	1100–1145

Микроструктурное исследование проводили на микроскопе БиОптик (Россия) при использовании универсального травителя (4 %-ной азотной кислоты) для выявления азотированного слоя. Согласно нормативам его общая глубина ($h_{тв}$) определяется по результатам измерения микротвердости от поверхности в нормальном к ней направлении до точки, в которой микротвердость соответствует значению микротвердости сердцевины. Глубину слоя контролировали дюриметрическим методом на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 0,98 Н с выдержкой 10 с (СТО ИНТИ S.70.2-2022).

Результаты и их обсуждение

Результаты исследования азотированных слоев на сталях различного состава (см. табл. 1), полученных на ионно-плазменных установках болгарского и отечественного производств, представлены на рис. 2.

В результате ИПА на деталях сформирован равномерно развитый нехрупкий азотированный слой. Визуальный контроль показал, что детали и образцы имеют равномерный матово-серый цвет без внешних дефектов поверхности. Исследования шлифов сталей с содержанием Cr более 12 % выявило легко подвергающуюся травлению модифицированную зону с четкими границами. Глубина азотированных слоев по микроструктуре достигает $h_c = 0,08 \div 0,22$ мм (рис. 3), а по распределению микротвердости $h_{тв} = 0,10 \div 0,25$ мм. Во всех случаях глубина $h_{тв}$ азотированного слоя, полученного на отечественной установке, больше.

Для сталей мартенситной и мартенситно-ферритной структур (см. табл. 1) можно отметить минимальные различия глубины азотированного слоя по микроструктуре и микротвердости у слоев, полученных в обоих случаях (рис. 3), хотя результаты с использованием отечественной установки выше. При азотировании поверхности аустенитно-мартенситной и аустенитной сталей (см. табл. 1) различия глубины азотированных слоев существенны (рис. 3), т.е. часть азотированного слоя (переходная зона) не выявляется при травлении использованными реакти-

вами. Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что метод определения глубины азотированного слоя по микротвердости является более информативным и корректным.

В табл. 2 приведены результаты измерения поверхностных твердости и микротвердости азотированных слоев, являющихся основными критериями износостойкости поверхности запорно-регулирующей арматуры.

Модифицирование поверхности металла привело к увеличению твердости поверхности всех исследуемых сталей. В процессе диффузионного насыщения поверхности азотом происходило образование нитридов железа и легирующих элементов, что обуславливает повышенную твердость азотированного слоя. Максимальный результат наблюдается на стали 07X16H6: микротвердость ее поверхности увеличилась в 5 раз с ~ 260 HV_{0,1} до ~ 1200 HV_{0,1}.

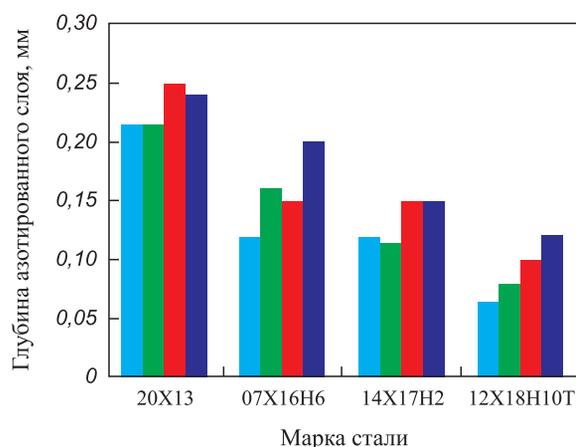


Рис. 3. Гистограмма распределения глубины азотированных слоев по микроструктуре (h_c) и микротвердости ($h_{тв}$)

■ и ■ – результаты, полученные на установке производства IONITECH (Болгария);
 ■ и ■ – ООО «Ионные технологии» (Россия)

Fig. 3. Histogram of the depth distribution of nitride layers by microstructure (h_s) and microhardness (h_h)

■ and ■ results obtained on equipment from IONITECH (Bulgaria);
 ■ and ■ – results obtained on equipment from Ion Technologies LLC (Russia)

Минимальные показатели повышения микротвердости (в 2,8 раза) отмечены на стали 12Х18Н10Т.

Таким образом, технология поверхностного упрочнения позволила сохранить размерную и чистовую точность деталей [27]. Три наиболее крупных российских производителя ЗРА [3] уже используют ионное азотирование для повышения качества своей продукции и внедряют его в производственный цикл [28].

Заключение

Широко применяемые в арматуростроительной области стали 20Х13, 07Х16Н6, 14Х17Н2 и 12Х18Н10Т после ионно-плазменного азотирования в условиях проведенных исследований показывают увеличение поверхностной твердости в 2,8–5,0 раз.

Метод оценки глубины азотированного слоя по микротвердости является более корректным, чем определение по микроструктуре, так как при азотировании поверхности аустенитно-мартенситной и аустенитной сталей (см. табл. 1, рис. 3) часть этого слоя (переходная зона) не выявляется при травлении.

В результате сравнительного анализа микротвердости модифицированных слоев установлено, что российское оборудование, произведенное компанией ООО «Ионные технологии», при одинаковых режимах работы не уступает зарубежному и демонстрирует сопоставимые результаты упрочнения поверхности деталей с известным на мировом рынке оборудованием компании «IONITECH» (Болгария).

Список литературы / References

- Афанасьева О.В., Коркунов С.Б., Тер-Матеосянц И.Т. Тенденции развития российского рынка трубопроводной арматуры в 2015 г. В условиях санкций и контрсанкций. *Территория Нефтегаз*. 2016;(6):96–99.
Afanas'eva O.V., Korkunov S.B., Ter-Mateosyants I.T. Trends in the development of the Russian market of pipeline valves in 2015. Under the conditions of sanctions and counter-sanctions. *Territoriya Neftegaz*. 2016;6:96–99. (In Russ.).
- Колотырин Е.А. Импортзамещение в российском арматуростроении. *Интернет-журнал «Науковедение»*. 2016;8(3):1–17. <https://doi.org/10.15862/40EVN316>
Kolotyryn E.A. Imports substitution in the Russian valve industry. *Internet-zhurnal «Naukovedenie»*. 2016;8(3):1–17. (In Russ.). <https://doi.org/10.15862/40EVN316>
- Рынок запорно-регулирующей арматуры в период кризиса 2020 года. *Промышленник Сибири: отраслевой журнал*. URL: <https://prom-siberia.ru/analytics/analiz-rynka-zapornoj-armatury-v-usloviyah-krizisa-2020-goda/> (дата обращения: 02.03.2023).
The market of shut-off and control valves during the crisis of 2020. *Promyshlennik Sibiri: otraslevoj zhurnal*. URL: <https://prom-siberia.ru/analytics/analiz-rynka-zapornoj-armatury-v-usloviyah-krizisa-2020-goda/> (date of access: 03/02/2023). (In Russ.).
- Казанцев М.Н., Флегентов И.А., Петелин А.Н. Пути повышения надежности запорной арматуры для магистральных трубопроводов (на примере задвижек шибберных). *Нефтегазовое дело. Транспортировка, хранение нефти и газа*. 2016;14(4):75–81.
<https://doi.org/10.17122/ngdelo-2016-4-75-81>
Kazantsev M.N., Flegentov I.A., Petelin A.N. Ways to improve the reliability of shut-off valves for trunk pipelines (on the example of gate valves). *Neftegazovoe delo. Transportirovka, hranenie nefiti i gaza*. 2016;14(4):75–81. (In Russ.). <https://doi.org/10.17122/ngdelo-2016-4-75-81>
- Герасимов С.А., Куксенова Л.И., Лаптева В.Г. Структура и износостойкость азотированных конструкционных сталей и сплавов. М.: МГТУ им. Баумана, 2014. 520 с.
- Bhadraiah D., Nouveau C., Ram Mohan Rao K. Plasma nitriding of CrMoV steel for the enhancement of hardness and corrosion resistance. *Transactions of the Indian Institute of Metals*. 2021;75(2):371–380.
<https://doi.org/10.1007/s12666-021-02423-2ff>
- Landgraf P., Bergelt T., Rymer L.-M., Kipp C., Grund T., Bräuer G., Lampke T. Evolution of microstructure and hardness of the nitrided zone during plasma nitriding of high-alloy tool steel. *Metals*. 2022;12(5):866.
<https://doi.org/10.3390/met12050866>
- Ram Mohan Rao K., Nouveau C., Khanna A.S., Karanveer S. Aneja, Trinadh K. Plasma nitriding of 90CrMoV8 tool steel for the enhancement of corrosion resistance. *Materials Today: Proceedings*. 2020;24(2):1006–1010.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.413>
- Carrivain O., Hugon R., Marcos G., Noel C., Skiba O., Czerwicz T. Inspection of contamination in nitrogen plasmas by monitoring the temporal evolution of the UV bands of NO-γ and of the fourth positive system of N₂. *Journal of Applied Physics*. 2021;130(17):173304.
<https://doi.org/10.1063/5.0064704>
- Pye D. Practical nitriding and ferritic nitrocarburizing. ASM International, 2003. 256 p.
https://doi.org/10.1361/pnafn2003_FM
- Ram Mohan Rao K., Trinadh K., Nouveau C. Glow discharge plasma nitriding of low alloy steel. *Materials Today: Proceedings*. 2019;19:864–866.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.08.224>
- Chemkhi M., Retraint D., Roos A., Garnier C., Waltz L., Demangel C., Proust G. The effect of surface mechanical attrition treatment on low temperature plasma nitriding of an austenitic stainless steel. *Surface & Coatings Technology*. 2013;221:191–195.
<https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2013.01.047>
- Trinadh K., Nouveau C., Ram Mohan Rao K. Effects of plasma nitriding on low alloy Cr–Mo–V steel. *Materials Today: Proceedings*. 2021;40(1):79–82.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.03.720>
- Cabeça M.C.S., Rodrigues S.F., Neto A.S., de Miranda-junior E.J.P., Reis G.S., de Oliveira A.M. Comparative study on plasma nitriding in cathodic cage with conventional Nitriding of the austenitic stainless steel 316. *International Journal of Current Research*. 2017;9(01):44666–44672.

15. Okan Unal, Erfan Maleki, Remzi Varol. Effect of severe shot peening and ultra-low temperature plasma nitriding on Ti–6Al–4V alloy. *Vacuum*. 2018;150:69–78. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.01.027>
16. Forati Rad H., Amadeh A., Moradi H. Wear assessment of plasma nitrided AISI316 steel. *Materials & Design*. 2011;32(5):2635–2643. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.01.027>
17. Тазетдинов В.И. «Белая металлургия» как инструмент повышения эффективности инновационного развития трубного производства. *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2011;(12):52–55.
Tazetdinov V.I. “White metallurgy” as a tool for improving the efficiency of innovative development of pipe production. *Mezhdunarodnyi zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy*. 2011;(12):52–55. (In Russ.).
18. Ramon J., Botstein O., Jaccod G. Плазменное азотирование нержавеющей стали 316L при низкой температуре значительно повысит износостойкость арматуры: *Материалы 6-й Международной выставки и конференции «Valve World 2008»* (г. Маастрихт, 4–6 ноября 2008 г.). *Арматуростроение*. 2010.67(4):27–28.
19. Habonim product catalog. Ball valves with metal seats. 2017. No. 48. URL: www.habonim.com (accessed: 13.02.2023).
20. RUBIG Driving Success [Electronic resource]. URL: <https://www.rubig.com> (accessed: 13.02.2023).
21. Оборин А.В., Богданов В.В. Прогрессивная технология упрочнения ответственных изделий нефтегазовой отрасли. Краткая история. Настоящий момент. Перспективы. *Нефть. Газ. Металлообработка*. 2018;67(7):48–50.
Oborin A.V., Bogdanov V.V. Progressive technology of hardening of critical products of the oil and gas industry. A brief history. The present moment. The prospects. *Нефть. Газ. Металлообработка*. 2018;67(7):48–50. (In Russ.).
22. Каченюк М.Н., Носков А.В., Патрушев В.С. Исследование влияния различных режимов ионного азотирования на формирование поверхностного упрочненного слоя быстрорежущей стали Р6М5. *Молодой ученый*. 2016,23(127):50–54. URL: <https://moluch.ru/archive/127/35139/> (дата обращения: 21.08.2023).
Kachenyuk M.N., Noskov A.V., Patrushev V.S. Investigation of the influence of various modes of ion nitriding on the formation of a surface hardened layer of high-speed steel R6M5. *Molodoj uchenyy*. 2016,23(127):50–54. URL: <https://moluch.ru/archive/127/35139/> (accessed: 21.08.2023). (In Russ.).
23. Спивак Л.В., Щепина Н.Е., Богданов В.В., Оборин А.В., Солдаткин Л.Н. Калориметрия фазовых превращений азотированного слоя в нитраллоях. *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2021;18(2):210–215. <https://doi.org/10.25712/ASTU.1811-1416.2021.02.009>
Spivak L.V., Shchepina N.E., Bogdanov V.V., Oborin A.V., Soldatkin L.N. Calorimetry of phase transformations of the nitrided layer in nitralloy. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya*. 2021;18(2):210–215. (In Russ.). <https://doi.org/10.25712/ASTU.1811-1416.2021.02.009>
24. Газизов А.З., Думлер Е.Б., Сарачева Д.А. Метод повышения прочностных свойств элементов запорной арматуры. В сб.: *Роль математики в становлении специалиста: Материалы международной научно-практической конференции* (г. Уфа, 18 мая 2021 г.). Уфа: УГНТУ, 2021. С. 105–110.
25. Мориц М. Импорт под санкциями: белый, серый, параллельный. *Медиагруппа ARMTORG*. 22.02.2023. URL: <https://armtorg.ru/news/46145/> (дата обращения: 02.03.2023).
Moritz M. Sanctioned Imports: white, grey, parallel. *ARM-TORG Media Group*. 02.22.2023. URL: <https://armtorg.ru/news/46145/> (accessed: 03.02.2023). (In Russ.).
26. Sommer M., Ebner G., Decho H., Hoja S., Fechte-Heinen R. Surface preparation for characterization of nitride compound layers using hardness indentation and the Palmqvist method. *Journal of Materials Research and Technology*. 2023;24(3):7974–7988. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.05.041>
27. Босьяков М.Н., Силина О.В., Козлов А.А. Плазменная химико-термическая обработка. Пермь: Изд-во ПНИПУ, 2023. 135 с.
28. Внедренное оборудование. URL: https://www.procion.ru/vnedrenie_tehnologii_xto/vnedrennoe_oborudovanie/ (дата обращения: 05.04.2023).

Сведения об авторах



Information about the Authors

Ирина Сергеевна Соколова – аспирант кафедры «Механика композиционных материалов и конструкций» (МКМК), Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ), зав. лабораторией ООО «Ионные технологии»

ORCID: 0009-0004-2603-1785

E-mail: sokolova@procion.ru

Алексей Владимирович Оборин – директор ООО «Ионные технологии»

E-mail: oborin@procion.ru

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

ORCID: 0000-0001-5835-9727

E-mail: seporozova@pstu.ru

Irina S. Sokolova – Postgraduate student at the Department of “Mechanics of Composite Materials and Structures” (MCMS), Perm National Research Polytechnic University (PNRPU), Head of Laboratory at Ion Technologies LLC

ORCID: 0009-0004-2603-1785

E-mail: sokolova@procion.ru

Aleksei V. Oborin – Director of Ion Technologies LLC

E-mail: oborin@procion.ru

Svetlana E. Porozova – Dr. Sci. (Eng.), Professor at the Department of MCMS, PNRPU

ORCID: 0000-0001-5835-9727

E-mail: seporozova@pstu.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

И. С. Соколова – проведение металлографических исследований, обобщение полученных данных, написание текста статьи.
А. В. Оборин – подготовка и проведение процессов ионного азотирования, корректировка текста статьи.
С. Е. Порозова – научное руководство, обработка полученных результатов, подготовка и корректировка текста статьи к публикации.

I. S. Sokolova – conducted metallographic studies, summarized the obtained data, and wrote the article.
A. V. Oborin – prepared and conducted ion nitriding processes, and revised the article text.
S. E. Porozova – provided scientific supervision, processed the obtained results, and prepared and revised the article text for publication.

Статья поступила 22.08.2023 г.
Доработана 20.11.2023 г.
Принята к публикации 27.11.2023 г.

Received 22.08.2023
Revised 20.11.2023
Accepted 27.11.2023



**Зарегистрирован Федеральной службой по надзору
в сфере связи, информационных технологий
и массовых коммуникаций.**

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-79230

**Журнал распространяется агентством «Урал-Пресс»
Подписной индекс: 80752 (печатная версия)
05108 (электронная версия)**

