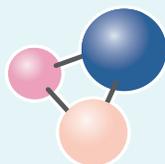


ISSN 1997-308X
eISSN 2412-8767

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ



ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ
И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

POWDER METALLURGY
AND FUNCTIONAL COATINGS

2024

Том 18 № 5
Vol. 18 No. 5

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 № 5
Vol. 18 No. 5

POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

Scientific and Technical Journal

Founded in 2007

Six issues per year

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

ISSN 1997-308X
eISSN 2412-8767



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

Главный редактор

Евгений Александрович Левашов

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

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

<http://powder.misis.ru>

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

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

Редакционная коллегия

- М. И. Алымов – д.т.н., чл.-корр. РАН, проф., ИСМАН, г. Черноголовка
А. П. Амосов – д.ф.-м.н., проф., СамГТУ, г. Самара
Г. А. Баглюк – д.т.н., акад. НАНУ, проф., ИПМ НАН Украины, г. Киев
И. В. Блинков – д.т.н., проф., НИТУ МИСИС, г. Москва
П. А. Витязь – д.т.н., акад. НАНБ, проф., НАН Беларуси, г. Минск
В. Ю. Дорофеев – д.т.н., проф., ЮРГПУ (НПИ), г. Новочеркасск
А. А. Зайцев – к.т.н., доц., НИТУ МИСИС, г. Москва
А. Ф. Ильющенко – д.т.н., акад. НАН Беларуси, проф.,
ГНПО ПМ НАН Беларуси, г. Минск
Д. Ю. Ковалев – д.ф.-м.н., ИСМАН, г. Черноголовка
Ю. Р. Колобов – д.ф.-м.н., проф., ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка
В. С. Комлев – д.т.н., чл.-корр. РАН, проф., ИМЕТ РАН, г. Москва
Ю. М. Королев – д.т.н., проф., НТА «Порошковая металлургия»,
г. Москва
В. П. Кузнецов – д.т.н., проф., УрФУ, г. Екатеринбург
С. В. Кузьмин – д.т.н., чл.-корр. РАН, проф., ВолГТУ, г. Волгоград
Ю. В. Левинский – д.т.н., проф., ИСМАН, г. Черноголовка
А. Е. Лигачев – д.ф.-м.н., проф., ИОФ РАН, г. Москва
А. А. Лозован – д.т.н., проф., МАИ (НИУ), г. Москва
В. Ю. Лопатин – к.т.н., доц., НИТУ МИСИС, г. Москва
В. И. Лысак – д.т.н., акад. РАН, проф., ВолГТУ, г. Волгоград
А. В. Макаров – д.т.н., чл.-корр. РАН, ИФМ УрО РАН, УрФУ,
г. Екатеринбург
С. А. Оглезнева – д.т.н., проф., ПНИПУ, г. Пермь
И. Б. Пантелеев – д.т.н., проф., СПбГТИ (ТУ), г. Санкт-Петербург
М. И. Петржиц – д.т.н., проф., НИТУ МИСИС, г. Москва
Ю. С. Погожев – к.т.н., доц., НИТУ МИСИС, г. Москва
В. В. Поляков – д.ф.-м.н., проф., АлтГУ, г. Барнаул
А. А. Попович – д.т.н., чл.-корр. РАЕН, проф., СПбГПУ,
г. Санкт-Петербург
- С. Е. Порозова – д.т.н., проф., ПНИПУ, г. Пермь
А. А. Ремпель – д.ф.-м.н., акад. РАН, проф., ИМЕТ УрО РАН,
г. Екатеринбург
А. Н. Тимофеев – д.т.н., АО «Композит», г. Королев
М. В. Чукин – д.т.н., проф., МГТУ, г. Магнитогорск
С. Д. Шляпин – д.т.н., проф., МАИ (НИУ), г. Москва
Д. В. Штанский – д.ф.-м.н., проф., НИТУ МИСИС, г. Москва
H. Danningер – Dr. Sci., Prof., Vienna University of Technology,
Vienna, Austria
B. Derin – Dr. Sci. (Phil.), Assoc. Prof., Istanbul Technical University,
Maslak, Istanbul, Turkey
Yu. Estrin – Dr. Sci. (Nat.), Prof., Monash University, Clayton, Australia
I. Konyashin – Dr. Sci. (Econ.), Prof., Element Six GmbH, Burghaun,
Germany
S. A. Kulinich – PhD (Chem.), Associate Prof., Tokai University, Hiratsuka,
Kanagawa, Japan
L. L. Mishnaevsky – Dr. Habil. (Eng.), Technical University of Denmark,
Roskilde, Denmark
A. S. Mukasyan – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., University of Notre Dame,
Notre Dame, USA
R. Orrù – Dr. Sci. (Eng.), Prof., University of Cagliari, Cagliari, Italy
F. Peizhong – Dr. Sci., Prof., China University of Mining and Technology,
Xuzhou, P.R. China
С. Pengwan – Dr. Sci., Prof., Beijing Institute of Technology,
Beijing, P.R. China
F. Rustichelli – Dr. Sci. (Phys.), Prof., University of Marches, Ancona, Italy
Zheng YongTing – Dr. Sci., Prof., Harbin Institute of Technology, Harbin,
P.R. China
F. Zhengyi – Dr. Sci., Prof., Wuhan University of Technology, Wuhan,
P.R. China

Редакция журнала

Адрес: 119049, Москва,
Ленинский пр-т, 4, стр. 1. НИТУ МИСИС
Тел.: +7 (495) 638-45-35. Эл. почта: izv.vuz@misis.ru

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

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

Подписано в печать 21.10.2024. Формат 60×90 1/8
Бум. офсетная № 1. Печать цифровая. Усл. печ. л. 9,25
Заказ 20702. Цена свободная
Отпечатано в типографии Издательского Дома МИСИС
119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1
Тел./факс: +7 (499) 236-76-17

 ПМ и ФП
ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ © НИТУ МИСИС, Москва, 2024



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

POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL
FOUNDED IN 2007
SIX ISSUES PER YEAR

<http://powder.misis.ru>

ISSN 1997-308X
eISSN 2412-8767



Founder: National University of Science
and Technology "MISIS"

Address: 1 Bld, 4 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,
1 Bld, 4 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russian Federation

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

Certificate of registration No. FS77-27955 (12.04.2007)

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

PM & FC © NUST MISIS, Moscow, 2024



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

Leading Editor: A.A. Kudinova

Executive Editor: O.V. Sosnina

Layout Designer: V.V. Rasenets

Signed print 21.10.2024. Format 60×90 1/8
Offset paper No. 1. Digital printing. Quires 9.25

Order 20702. Free price

Printed in the printing house of the MISIS Publish House
1 Bld, 4 Leninskiy Prosp., Moscow, 119049 Russian Federation
Phone/fax: +7 (499) 236-76-17

Содержание



Contents

Процессы получения и свойства порошков

**Егоров И.Н., Егоров Н.Я.,
Русалев Ю.В., Егорова С.И.**
Структура и магнитные свойства порошка
гексаферрита стронция после измельчения
в бильной мельнице в магнитоожигенном слое
с последующим отжигом 5

Анкудинов А.Б., Евстратов Е.В., Алымов М.И.
Синтез дисперсных порошков вольфрама
с низким содержанием примесей 13

Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы

**Купцов К.А., Фатыхова М.Н., Шейвейко А.Н.,
Исламов Р.Т., Зайцев А.А., Штанский Д.В.**
Высокоэнтропийные покрытия в системе
FeCrNiCo–Mo_x с повышенной коррозионной
и трибокоррозионной стойкостью в морской воде 19

Цыцаркина Д.В., Тимофеев П.А.
Влияние замасливающего агента на технологические
свойства бескернового карбидокремниевое волокна 30

Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия

**Чертова А.Д., Леванов А.В., Мешков Б.Б.,
Левашов Е.А., Кирюханцев-Корнеев Ф.В.**
Исследование эрозионной стойкости защитных
покрытий ZrBN, осажденных методом реакционного
импульсного магнетронного распыления 37

Прияткин Д.В., Артемьев А.А., Лысак В.И.
Формирование износостойких покрытий
в процессе электродуговой наплавки
с ультразвуковыми колебаниями 44

Материалы и покрытия, получаемые методами аддитивных технологий

**Дворник М.И., Михайленко Е.А.,
Бурков А.А., Черняков Е.В.**
Исследование характеристик режущих пластин
из твердого сплава WC–5TiC–10Co, полученных
с применением пластиковой формы, изготовленной
методом 3D-печати 55

Применение порошковых материалов и функциональных покрытий

Худоногов С.А.
Перспективы применения графитсодержащего
шлама для изготовления композиционных покрытий 66

Production Processes and Properties of Powders

**Egorov I.N., Egorov N.Ya.,
Rusalev Yu.V., Egorova S.I.**
Structure and magnetic properties of strontium
hexaferrite powder after milling in a beater
mill in a magnetoliquefied layer followed
by annealing 5

Ankudinov A.B., Evstratov E.V., Alymov M.I.
Synthesis of fine tungsten powders with
low impurity content 13

Refractory, Ceramic, and Composite Materials

**Kuptsov K.A., Fatykhova M.N., Sheveyko A.N.,
Islamov R.T., Zaitsev A.A., Shtansky D.V.**
High-entropy coatings in the FeCrNiCo–Mo_x system
with enhanced corrosion and tribocorrosion resistance
in seawater 19

Tsytarkina D.V., Timofeev P.A.
The effect of an oiling agent on the technological
properties of coreless silicon carbide fiber 30

Nanostructured Materials and Functional Coatings

**Chertova A.D., Levanov A.V., Meshkov B.B.,
Levashov E.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V.**
Erosion resistance of ZrBN protective coatings
deposited by reactive pulsed magnetron sputtering 37

Priyatkin D.V., Artem'ev A.A., Lysak V.I.
Formation of wear-resistant coatings
during electric arc surfacing with ultrasonic
vibrations 44

Materials and Coatings Fabricated Using the Additive Manufacturing Technologies

**Dvornik M.I., Mikhailenko E.A.,
Burkov A.A., Chernyakov E.V.**
Investigation of the properties of WC–5TiC–10Co
cutting inserts produced using a 3D-printed
plastic mold 55

Application of Powder Materials and Functional Coatings

Khudonogov S.A.
Prospects for the use of graphite-containing
sludge for the production of composite coatings 66



УДК 621.762

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-5-5-12>Научная статья
Research article

Структура и магнитные свойства порошка гексаферрита стронция после измельчения в бильной мельнице в магнитоожигенном слое с последующим отжигом

И. Н. Егоров¹, Н. Я. Егоров¹, Ю. В. Русалев¹, С. И. Егорова² ¹ Южный федеральный университет

Россия, 344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, 105/42

² Донской государственный технический университет

Россия, 344000, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1

 siyegorova@gmail.com

Аннотация. В работе рассмотрена эффективность обработки дисперсного материала гексаферрита стронция в бильной мельнице в магнитоожигенном слое, образованном в магнитных полях – неоднородном переменном с частотой 50 Гц, градиентом индукции 90 мТл/м и постоянном с индукцией 15,3 мТл – в условиях, когда измельчение сопровождается агрегацией частиц. Линии магнитной индукции полей взаимно перпендикулярны и параллельны плоскости вращения бил. Методами растровой электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа проведено комплексное исследование особенностей изменения дисперсного состава и структурных характеристик порошка гексаферрита стронция при увеличении продолжительности измельчения. Показано, что при обработке дисперсной системы гексаферрита стронция со средним размером частиц 1558,5 мкм в магнитоожигенном слое в течение 120 мин не происходит изменения фазового состава порошка, измельчение приводит к уменьшению среднего размера частиц порошка до 0,57 мкм, снижению размера областей когерентного рассеяния, увеличению микродеформации решетки фазы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и плотности дислокаций. С помощью вибрационного магнитометра при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении изучены магнитные характеристики порошковых образцов до и после отжига. Проведенные исследования позволяют оценить технологический результат обработки дисперсной системы в магнитоожигенном слое с учетом совокупности основных явлений, сопровождающих измельчение.

Ключевые слова: порошковая металлургия, гексаферрит стронция, механическое измельчение, рентгеноструктурный анализ, растровая электронная микроскопия, вибрационный магнитометр

Для цитирования: Егоров И.Н., Егоров Н.Я., Русалев Ю.В., Егорова С.И. Структура и магнитные свойства порошка гексаферрита стронция после измельчения в бильной мельнице в магнитоожигенном слое с последующим отжигом. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2024;18(5):5–12. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-5-5-12>

Structure and magnetic properties of strontium hexaferrite powder after milling in a beater mill in a magnetoliquefied layer followed by annealing

I. N. Egorov¹, N. Ya. Egorov¹, Yu. V. Rusalev¹, S. I. Egorova² 

¹ Southern Federal University

105/42 Bolshaya Sadovaya Str., Rostov-on-Don 344006, Russia

² Don State Technical University

1 Gagarin Sq., Rostov-on-Don 344000, Russia

 siyegorova@gmail.com

Abstract. This study examines the effectiveness of processing dispersed strontium hexaferrite material in a beater mill within a magnetoliquefied layer formed by magnetic fields – an inhomogeneous alternating field with a frequency of 50 Hz and an induction gradient of 90 mT/m, and a constant field with an induction of 15.3 mT – under conditions where milling is accompanied by particle aggregation. The magnetic field lines are mutually perpendicular and parallel to the plane of the milling bodies. A comprehensive investigation of the changes in the dispersed composition and structural characteristics of the strontium hexaferrite powder with increased milling duration was conducted using scanning electron microscopy and X-ray diffraction analysis. The results show that processing the strontium hexaferrite dispersed system with an initial average particle size of 1558.5 μm in a magnetoliquefied layer for 120 min does not alter the phase composition of the powder. However, milling reduces the average particle size to 0.57 μm , decreases the size of the coherent scattering regions, increases the lattice microstrain of the $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ phase, and raises the dislocation density. Magnetic properties of the powder samples before and after annealing were studied using a vibrating sample magnetometer at room temperature and normal atmospheric pressure. The conducted research allows for the assessment of the technological outcomes of processing the dispersed system in a magnetoliquefied layer, considering the collective effects that accompany milling.

Keywords: powder metallurgy, strontium hexaferrite, mechanical milling, X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy, vibrating sample magnetometer

For citation: Egorov I.N., Egorov N.Ya., Rusalev Yu.V., Egorova S.I. Structure and magnetic properties of strontium hexaferrite powder after milling in a beater mill in a magnetoliquefied layer followed by annealing. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(5):5–12. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-5-5-12>

Введение

Гексагональные ферриты находят широкое применение в порошковой металлургии для изготовления спеченных магнитов и магнитопластов [1; 2]. Ферритостронциевые магниты по сравнению с магнитами на основе гексаферрита бария обеспечивают более высокие магнитные свойства [3–6]. На критерий качества магнитных свойств порошка гексаферрита стронция влияют гранулометрический состав и степень однородности размеров частиц дисперсной системы [7; 8].

Одновременно с ростом производства постоянных магнитов увеличивается количество отходов, образованных на различных технологических операциях и подлежащих переработке. Переработка отходов производства магнитов или использованных спеченных магнитов включает этапы измельчения и получения порошка [9; 10]. Наиболее распространенные способы получения тонких и ультратонких порошков ферромагнитных материалов – мокрый и сухой помол [11–14]. Известны также способы повышения эффективности процесса измельчения путем пере-

вода измельчаемого материала в псевдооживленное состояние [15–17].

Основная задача производства порошка гексаферрита стронция – получение дисперсной системы с заданным комплексом физико-технологических и структурных характеристик. Большое значение имеет создание высокопроизводительного оборудования по измельчению ферромагнитных материалов, так как важной экономической составляющей процесса измельчения являются его длительность и удельный расход энергии. На эффективность диспергирования может влиять изменение режимов, в которых проводится измельчение, в частности с воздействием на дисперсный ферромагнитный материал в бильной мельнице переменным неоднородным и постоянным магнитными полями, силовые линии которых взаимно перпендикулярны и параллельны плоскости вращения бил [18]. При электромагнитном воздействии из дисперсного материала образуется магнитооживленный слой, в котором частицы и агрегаты движутся в неоднородном переменном магнитном поле, что обеспечивает принцип многократного возвращения частиц и агрегатов

в область вращающихся бил и значительное увеличение частоты их соударения с билами. При измельчении дисперсных сред в магнитоожигенном слое требуется дополнительный расход энергии на питание электромагнитов. С увеличением индукции постоянного и градиента индукции переменного магнитных полей возрастает расход энергии на электропитание. Однако только при повышении индукции постоянного магнитного поля до 15,3 мТл и градиента индукции переменного магнитного поля до 90 мТл/м наблюдается интенсивное движение частиц грубодисперсных ферромагнитных материалов. Процесс сокращения крупности частиц в магнитоожигенном слое в бильной мельнице отмечается только при интенсивном движении частиц дисперсной системы. За счет значительного сокращения времени диспергирования в магнитоожигенном слое обеспечивается снижение энергозатрат [19].

При обработке дисперсных веществ в любых измельчительных аппаратах получают порошок, имеющий не только определенный гранулометрический состав, но и различного рода структурные дефекты, повышающие реакционную способность частиц. При получении тонкодисперсных порошков гексаферрита стронция в порошковой металлургии предъявляются высокие требования как к дисперсному составу, так и структурным характеристикам дисперсной системы [20]. Поэтому изучение закономерностей измельчения в мельнице необходимо для определения эффективных режимов работы аппарата с точки зрения процесса изменения дисперсного состава и структурных характеристик порошка.

Цель работы заключалась в исследовании влияния механической обработки грубодисперсной системы гексаферрита стронция в бильной мельнице в магнитоожигенном слое на гранулометрический состав, структурные характеристики порошка и его магнитные свойства до и после отжига.

Решение поставленных задач осуществлялось с использованием таких методов исследования, как растровая электронная микроскопия, рентгеновская дифрактометрия, магнитные измерения порошковых образцов.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований грубодисперсный материал гексаферрита стронция со средним размером частиц 1558,5 мкм, наиболее вероятным размером 1420 мкм, дисперсией 497 мкм и медианой 1476,9 мкм измельчали в бильной мельнице, билы которой вращались с частотой $15,0 \pm 1,6$ тыс. об/мин в горизонтальной плоскости. При измельчении в бильной мельнице магнитных материалов происходят два процесса: разрушение частиц за счет взаимо-

действия частиц с билами и агрегирование частиц. С уменьшением размеров частиц измельчаемого дисперсного материала возрастает их склонность к агрегированию и интенсивность измельчения значительно снижается. При обработке дисперсной системы в бильной мельнице в магнитоожигенном слое увеличиваются интенсивность движения ферромагнитных элементов и частота их соударения с вращающимися билами. В магнитоожигенном слое ферромагнитных дисперсных систем при определенных режимах электромагнитного воздействия происходят процессы разрушения агрегатов [21; 22]. Для образования из дисперсной системы в мельнице магнитоожигенного слоя, обеспечивающего режим дефлокуляции ферромагнитных элементов и возвращение порошка в область вращающихся бил, воздействовали магнитными полями: переменным с частотой 50 Гц и градиентом индукции 90 мТл/м, а также постоянным с индукцией 15,3 мТл.

Исследование закономерностей изменения дисперсного состава и структурных характеристик при измельчении исходной дисперсной системы гексаферрита стронция проводили путем анализа проб, отобранных через 10, 30 и 120 мин измельчения.

Гранулометрический состав порошковых проб анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа «Supra 25» (Carl Zeiss, Германия). Структурные характеристики измельчаемого дисперсного материала исследовали методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония) с использованием CuK_α -излучения с длиной волны $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ и фокусировкой по Брегу–Брентано (θ – 2θ). Учитывая сложный вид дифрактограммы фазы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, для обработки дифракционных спектров порошковых образцов применялась компьютерная программа PowderCell, версия 2.3, основанная на методе полнопрофильного уточнения структуры Ритвелда [23; 24]. Для анализа и уточнения структурных характеристик использована база данных ICSD. Рентгеновские измерения проводили при комнатной температуре в режиме пошагового сканирования (шаг $0,03^\circ$) в интервале углов $2\theta = 5\div 90^\circ$. Время экспозиции на каждом шаге составляло 8 с. Критерием хорошего согласия структурной модели и реального эксперимента было выбрано значение профильного R_p-фактора.

Исследования магнитных характеристик порошковых образцов гексаферрита стронция были проведены на вибрационном магнитометре фирмы «LakeShore» (США) при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении. Точность измерения величины магнитного поля составляла 0,1 Э. Измерения петли гистерезиса выполнены в режиме непрерывного измерения «Continuous».

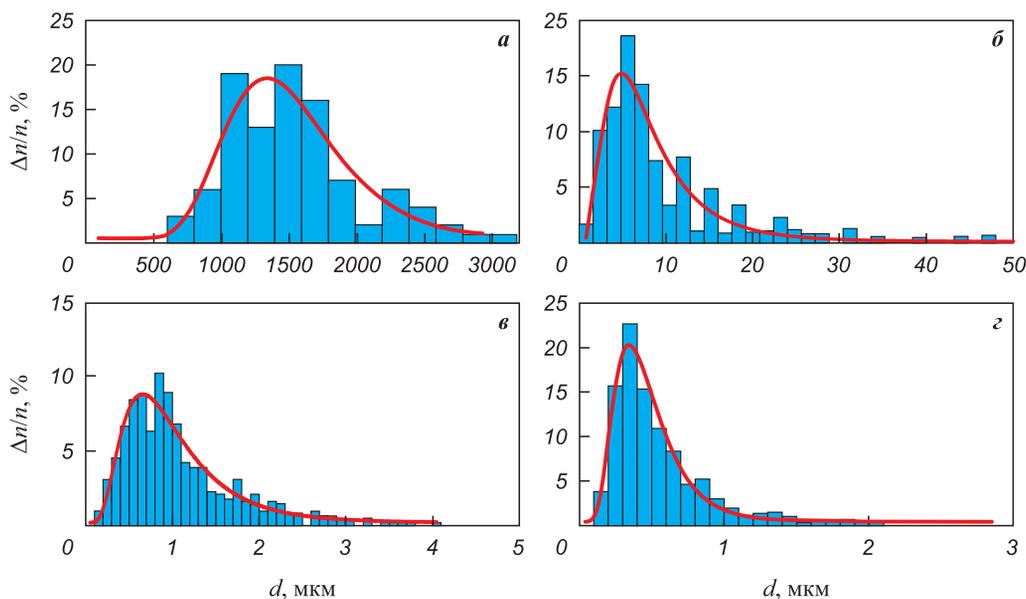


Рис. 1. Гистограммы и функции логарифмически нормального распределения порошка гексаферрита стронция по размерам
а – исходное состояние; б–г – после измельчения в течение 10 мин (б), 30 мин (в), 120 мин (г)

Fig. 1. Histograms and logarithmic-normal distribution functions of strontium hexaferrite powder particle sizes
а – initial powder, б–г – after milling for 10 min (б), 30 min (в), 120 min (г)

Результаты исследований и их обсуждение

Средний размер частиц через 10, 30 и 120 мин обработки дисперсной системы в бильной мельнице составил 12,48; 1,09 и 0,57 мкм. Из полученных экспериментальных результатов следует, что после 10-минутной обработки в мельнице степень измельчения (отношение среднего размера частиц исходной дисперсной системы к среднему размеру частиц измельченного продукта) составила 124,9. В последующие 20 мин степень измельчения сократилась до 11,5, а через 90 мин значительно уменьшилась до 1,9. Скорость уменьшения среднего размера частиц при измельчении в течение 10 мин составила 154,6 мкм/мин, по истечении следующих 20 мин – 0,57 мкм/мин, а при дальнейшем измельчении в течение 90 мин – всего 0,006 мкм/мин.

Таким образом, наиболее интенсивное измельчение дисперсного материала гексаферрита стронция наблюдается в первые 10 мин измельчения. Этот результат согласуется с исследованиями, которые показали, что прочность частиц и работа, необходимая для их разрушения, возрастают с уменьшением размера частиц [25–27].

Из гистограмм и функций логарифмически нормального распределения частиц по размерам порошка гексаферрита стронция, приведенных на рис. 1, видно, что для исходного дисперсного материала (рис. 1, а) наиболее вероятный размер составляет 1337,23 мкм, а ширина максимума функции

на половине высоты – 968,16 мкм. Через 10, 30 и 120 мин измельчения в бильной мельнице в магнитоожигенном слое наиболее вероятный размер частиц составил 4,93; 0,67 и 0,34 мкм, а ширина максимума на половине высоты функции распределения частиц по размерам уменьшилась до 7,68; 0,91 и 0,40 мкм (рис. 1, б–г). Морфологические особенности частиц порошка гексаферрита стронция после 120 мин измельчения в магнитоожигенном слое представлены на рис. 2. Таким образом, уже через 30 мин измельчения степень однородности дисперсного состава значительно повышается.

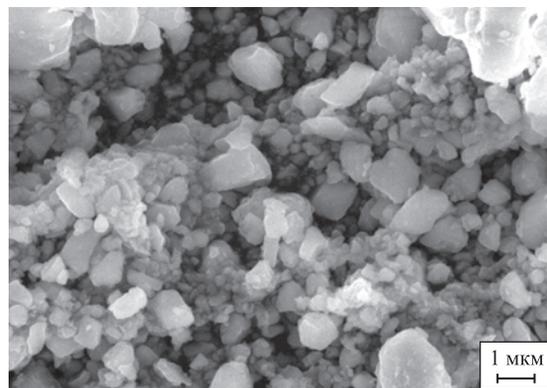


Рис. 2. Морфологические особенности частиц порошка гексаферрита стронция после 120 мин измельчения в магнитоожигенном слое

Fig. 2. Morphological features of strontium hexaferrite powder particles after 120 min of milling in a magnetoliquefied layer

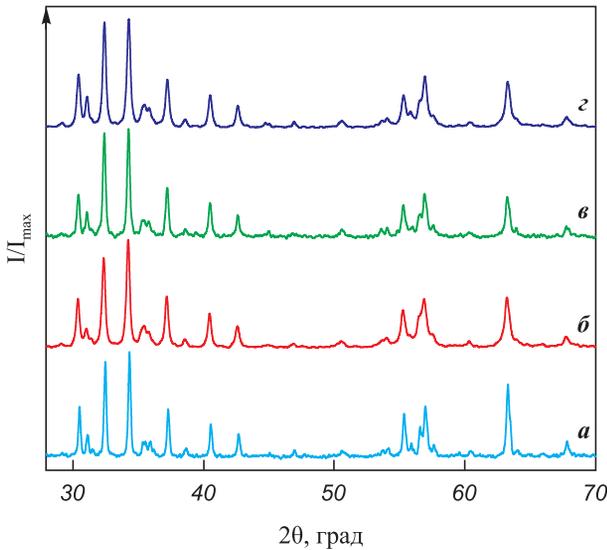


Рис. 3. Рентгенограммы относительной интенсивности образцов дисперсного материала гексаферрита стронция *а* – исходное состояние; *б–г* – после измельчения в течение 10 мин (*б*), 30 мин (*в*), 120 мин (*г*)

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the relative intensity of strontium hexaferrite dispersed material samples *а* – initial powder, *б–г* – after milling for 10 min (*б*), 30 min (*в*), 120 min (*г*)

Таким образом, из полученных экспериментальных результатов следует, что процесс измельчения исходной дисперсной системы гексаферрита стронция в бильной мельнице в магнитоожигенном слое можно разделить на три этапа. На первом этапе длительностью 10 мин наблюдается наиболее интенсивное измельчение. На втором этапе, продолжительность которого составляет 20 мин, происходит менее интенсивное измельчение, но повышается однородность распределения дисперсной системы. На третьем этапе, в течение 90 мин, интенсивность измельчения значительно уменьшается, при этом существенно возрастает однородность дисперсной системы.

Однако измельчение приводит к накоплению дефектов кристаллической структуры, которые снижают магнитные характеристики порошка. Очевидно, что наиболее полную информацию об изменении структурных характеристик измельчаемого материала можно получить, исследуя дифракционные профили рентгенограмм относительной интенсивности (рис. 3) порошковых образцов исходного дисперсного материала и после измельчения в течение $\tau = 10, 30, 120$ мин. Длительность обработки дисперсного материала в мельнице в магнитоожигенном слое влияет на размеры областей когерентного рассеяния (ОКР), величину дополнительных относительных микродеформаций $\Delta d/d_{hkl}$ (Δd – среднее по величине изменение межплоскостного расстояния d_{hkl} , обусловленное наличием дефектов) и плотность дислокаций ρ .

По данным рентгеноструктурного анализа (рис. 3) измельчение грубодисперсного материала гексаферрита стронция в бильной мельнице в течение $\tau = 120$ мин в магнитоожигенном слое не приводит к изменению фазового состава.

На рис. 4 представлены гистограммы изменения размеров областей когерентного рассеяния (D), микроискажений кристаллической решетки ($\Delta d/d$) и плотности дислокаций (ρ) для образцов исходного дисперсного материала гексаферрита стронция и после обработки в мельнице при $\tau = 10, 30$ и 120 мин. Для исходного дисперсного материала размер ОКР $D = 309,4 \text{ \AA}$, значение плотности дислокаций $\rho = 3,13 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, относительная деформация $\Delta d/d = 3,49 \cdot 10^{-4}$. При повышении времени измельчения наблюдается уменьшение размеров кристаллитов, определенных из анализа уширения дифракционных линий, увеличение микродеформации решетки фазы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и плотности дислокаций. Однако в процессе обработки дисперсной системы в магнитоожигенном слое интенсивность изменения структурных характеристик порошка изменяется. На первом этапе измельчения ($\tau = 10$ мин) идет интен-

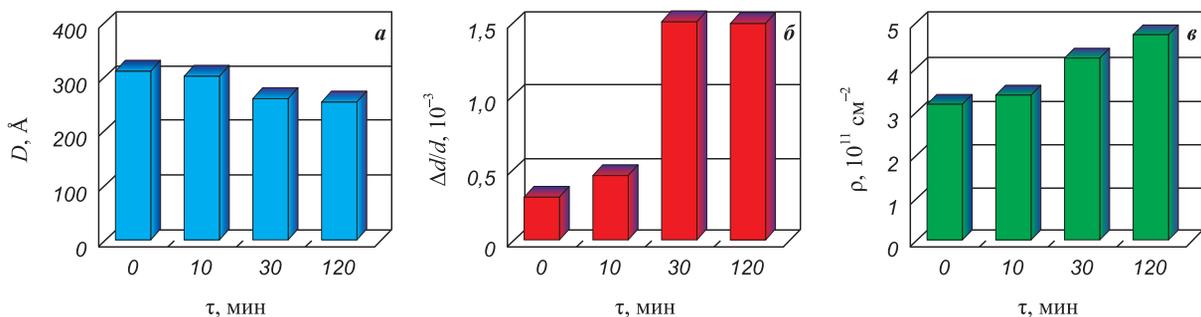


Рис. 4. Изменение размера областей когерентного рассеяния D (*а*), микроискажений кристаллической решетки $\Delta d/d$ (*б*), плотности дислокаций ρ (*в*) для образцов исходного дисперсного материала гексаферрита стронция и после обработки в мельнице с различной длительностью (τ)

Fig. 4. Changes in the size of coherent scattering regions D (*а*), lattice microstrains $\Delta d/d$ (*б*) and dislocation density ρ (*в*) for samples of the initial dispersed strontium hexaferrite material and after milling with different durations (τ)

сивное уменьшение размера частиц, но вклад процессов дефектообразования невелик. Как видно из рис. 4, на этом этапе обработки исходной дисперсной системы гексаферрита стронция изменение микроискажений кристаллической решетки $\Delta d/d$ увеличилось на $1,06 \cdot 10^{-4}$, плотность дислокаций ρ возросла на $0,21 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, а размер областей когерентного рассеяния D уменьшился на $9,9 \text{ \AA}$. На втором этапе обработки дисперсной системы в мельнице длительностью 20 мин интенсивность измельчения снижается, а процесс дефектообразования возрастает. На этом этапе изменение микроискажений кристаллической решетки увеличилось на $\Delta d/d = 7,50 \cdot 10^{-4}$, плотность дислокаций возросла на $\rho = 1,15 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, а размер областей когерентного рассеяния уменьшился на $41,0 \text{ \AA}$. На третьем этапе измельчения в течение 90 мин значение $\Delta d/d$ увеличилось на $1,27 \cdot 10^{-4}$, величина ρ возросла на $0,21 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, а размер D уменьшился на $5,96 \text{ \AA}$.

Из полученных экспериментальных результатов следует, что наиболее интенсивный процесс уменьшения размеров частиц при обработке дисперсной системы в магнитоожигенном слое осуществляется в первые 10 мин: на этом этапе степень измельчения составила 271,2. Наиболее значительный рост микроискажений кристаллической решетки и плотности дислокаций наблюдается в интервале от 10 до 30 мин: на этом этапе средний размер дисперсной системы изменился от 12,48 до 1,09 мкм. При измельчении в интервале от 30 до 120 мин снижается интенсивность процесса измельчения и дефектообразования, но значительно повышается степень однородности дисперсной системы.

После измельчения в течение 120 мин исходной дисперсной системы гексаферрита стронция средний размер частиц составил 0,57 мкм, медиана – 0,46 мкм, значения D , $\Delta d/d$ и ρ становятся равными 252,54 \AA , $13,32 \cdot 10^{-4}$ и $4,70 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ соответственно.

Магнитные свойства объемных образцов, полученных из порошка гексаферрита стронция, обработанного в бильной мельнице в магнитоожигенном слое в течение 120 мин, до и после отжига можно оценить по приведенным на рис. 5 петлям магнитного гистерезиса. Для восстановления кристаллической структуры образца проведен отжиг продолжительностью 3 ч при $t = 950 \text{ }^\circ\text{C}$.

По результатам выполненных магнитных исследований образца, изготовленного из порошка, обработанного в бильной мельнице в магнитоожигенном слое в течение 120 мин, намагниченность насыщения составила $M_s = 60,032 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$, остаточная намагниченность $M_r = 29,991 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$, коэрцитивная сила $H_c = 1656,6 \text{ Э}$. В результате отжига магнитные свойства порошка гексаферрита стронция повышаются – намагниченность насыщения, остаточная намагниченность и коэрцитивная сила образца возросли на 8,7; 43,7 и 64,3 % соответственно.

Заключение

Проведенные экспериментальные исследования позволяют проследить при измельчении в магнитоожигенном слое особенности изменения гранулометрического состава, размера кристаллитов фаз, микродеформаций их решеток и плотности дислокаций в процессе получения порошка $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Установлено, что обработка дисперсной системы грубодисперсного материала гексаферрита стронция в течение 120 мин в бильной мельнице в переменном неоднородном магнитном поле с частотой 50 Гц и градиентом индукции 90 мТл/м и постоянном поле с индукцией 15,3 мТл не изменяет фазовый состав порошка, приводит к значительному уменьшению размера его частиц, снижению размера областей когерентного рассеяния и увеличению микроискажений кристаллической решетки фазы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и плотности дислокаций.

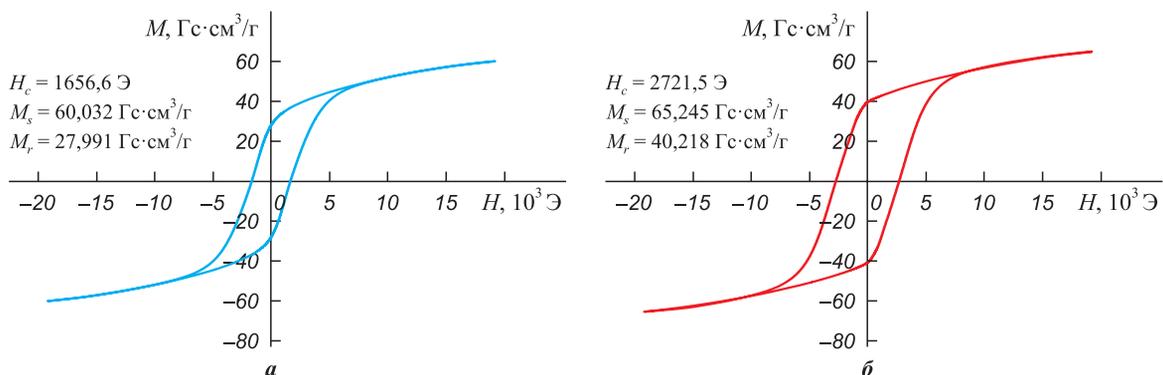


Рис. 5. Магнитные петли гистерезиса объемных образцов порошка гексаферрита стронция после измельчения в магнитоожигенном слое в течение 120 мин до отжига (а) и после отжига (б)

Fig. 5. Hysteresis loops of bulk samples of strontium hexaferrite powder after milling in a magnetoliquefied layer for 120 min (a) before annealing and (b) after annealing

Показано, что при измельчении интенсификация изменений гранулометрического состава и структурных характеристик дисперсной системы обрабатываемого материала значительно уменьшается при достижении среднего размера частиц 1 мкм. При дальнейшем измельчении интенсивность изменения гранулометрического состава обрабатываемого в мельнице материала существенно снижается, при этом значительно повышается однородность дисперсной системы.

По данным исследований, проведенных на вибрационном магнитометре, магнитных характеристик образца, изготовленного из порошка, полученного после обработки в мельнице, определены остаточная намагниченность, намагниченность насыщения и коэрцитивная сила. В результате отжига образца магнитные характеристики увеличиваются.

Список литературы / References

1. Анциферов В.Н. Проблемы порошкового материаловедения. Ч. IV. Материаловедение поликристаллических ферритов. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. 395 с.
2. Pullar R. Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics. *Progress in Materials Science*. 2012;57(7):1191–1334. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.04.001>
3. Канева И.И., Костишин В.Г., Андреев В.Г., Читанов Д.Н., Николаев А.Н., Кислякова Е.И. Получение гексаферрита бария с повышенными изотропными свойствами. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2014;(3):183–188. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2014-3-183-188>
Kaneva I.I., Kostishin V.G., Andreev V.G., Chitanov D.N., Nikolaev A.N., Kislyakova E.I. Obtaining barium hexaferrite brand 7B1215 with isotropic properties. *Materials of Electronics Engineering*. 2014;(3):183–188. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2014-3-183-188>
4. Цзэ У, Башкиров Л.А., Слонская С.В., Шевченко С.В., Шамбалев В.Н. Магнитные свойства постоянных магнитов на основе феррита стронция М-типа с замещением ионов Sr^{2+} ионами Sm^{3+} , Gd^{3+} и ионов Fe^{3+} ионами Zn^{2+} , Co^{2+} . *Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук*. 2015;(3):11–16.
Ze Wu, Bashkirov L.A., Slonskaya S.V., Shauchenka S.V., Shambalyov V.N. Magnetic properties of permanent magnets based on M-type strontium ferrite with Sr^{2+} substituted by Sm^{3+} and Gd^{3+} and Fe^{3+} substituted by Zn^{2+} and Co^{2+} . *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*. 2015;(3):11–16 (In Russ.).
5. Kikuchi T., Nakamura T., Yamasaki T., Nakanishi M., Fujii T., Takada J., Ikeda Y. Magnetic properties of La–Co substituted M-type strontium hexaferrites prepared by polymerizable complex method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2010;322(16):2381. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.02.041>
6. Huang X., Zhang J., Wang L., Zhang Q. Simple and reproducible preparation of barium hexagonal ferrite by adsorbent combustion method. *Journal of Alloys and Compounds*. 2012;540(5):137–140. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.05.015>
7. Ketov S.V., Yagodkin Yu.D., Lebed A.L., Chernopyatova Yu.V., Khlopkov K. Structure and magnetic properties of nanocrystalline $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ alloy produced by high-energy ball milling and annealing. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2006;300(1):e479–e481. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2005.10.199>
8. Ketov S.V., Yagodkin Yu.D., Menushenkov V.P. Structure and magnetic properties of strontium ferrite anisotropic powder with nanocrystalline structure. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011;509(3):1065–1068. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.09.184>
9. Bollero A., Rial J., Villanueva M., Golasinski K.M., Seoane A., Almunia J., Altimira R. Recycling of strontium ferrite waste in a permanent magnet manufacturing plant. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2017;5(4):3243–3249. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b03053>
10. Liu B., Zhang S., Steenari B.M., Ekberg K. Synthesis and properties of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ obtained by solid waste recycling of oily cold rolling mill sludge. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*. 2019;26:642–648. <https://doi.org/10.1007/s12613-019-1772-2>
11. Летюк Л.М. Технология ферритовых материалов магнитоэлектроники. М.: МИСИС, 2005. 352 с.
12. Goldman A. Modern ferrite technology. 2nd ed. Pittsburgh: Springer, 2006. 438 p.
13. Ketov S.V., Lopatina E.A., Bulatov T.A., Yagodkin Yu.D., Menushenkov V.P. Effect of milling in various media and annealing on the structure and magnetic properties of strontium hexaferrite powder. *Solid State Phenomena*. 2012;190:183–187. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.190.183>
14. Stingaciu M., Topole M., McGuinness P., Christensen M. Magnetic properties of ball-milled $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ particles consolidated by Spark-Plasma Sintering. *Scientific Reports*. 2015;5:14112. <https://doi.org/10.1038/srep14112>
15. Valverde J.M. Fluidization of fine powders: Cohesive versus Dynamical Aggregation. Netherlands: Springer, 2013. 136 p.
16. Espin M.J., Valverde J.M., Quintanilla M.A.S., Castellanos A. Stabilization of gas-fluidized beds of magnetic powders by a cross-flow magnetic field. *Journal of Fluid Mechanics*. 2011;680:80–113. <https://doi.org/10.1017/jfm.2011.151>
17. Vandewalle N., Lumay G. Flow properties and heap shape of magnetic powders. *AIP Conference Proceedings*. 2009; 1145:135–138. <https://doi.org/10.1063/1.3179847>
18. Егоров И.Н., Егорова С.И., Вернигоров Ю.М. Способ измельчения магнитных материалов и устройство для его осуществления: Патент 2306180 (РФ). 2007.
19. Егоров И.Н., Егоров Н.Я. Энергозатраты при измельчении в бильной мельнице в магнитоожигенном слое. *Международный научно-исследовательский журнал*. 2016;8(50):44–47. <https://doi.org/10.18454/IRJ.2016.50.182>
Egorov I.N., Egorov N.Ya. Energy consumption of milling in beater mill in magnetoliquefied layer. *International Research Journal*. 2016;8(50):44–47. (In Russ.). <https://doi.org/10.18454/IRJ.2016.50.182>

20. Андреев В.Г., Канева И.И., Подгорная С.В., Тихонов А.Н. Исследование влияния длительности измельчения порошков гексаферрита стронция на микроструктуру и свойства магнитов на их основе. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2010;(2):43–47.
Andreev V.G., Kaneva I.I., Podgornaya S.V., Tikhonov A.N. Investigation of the effect duration of grinding powder of strontium hexaferrite microstructure and properties of the magnets on the basis of their. *Materials of Electronics Engineering*. 2010;(2):43–47. (In Russ.).
21. Егоров И.Н. Исследование электромагнитного воздействия на процессы структурообразования в магнитоожоженном слое ферритовых дисперсных систем. *Вестник ДГТУ. Технические науки*. 2012;3(64):44–50.
Egorov I.N. Investigation of electromagnetic effect on structuring processes in magnetoliquefied layer of ferrite disperse systems. *Advanced Engineering Research (Rostov-on-Don)*. 2012;3(64):44–50. (In Russ.).
22. Егоров И.Н., Егорова С.И., Kryzhanovsky V.P. Particle size distribution and structural state analysis of mechanically milled strontium hexaferrite. *Materials Science Forum*. 2019;946:293–297.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.946.293>
23. PowderCell 2.3 – powder pattern calculation from single crystal data and refinement of experimental curves. URL: http://mil2.chem.ucl.ac.uk/ccp/web-mirrors/powdcell/a_v/v_1/powder/e_cell.html (accessed: 17.09.2023).
24. Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*. 1969;2:65–71.
<https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
25. Middlemiss S. Surface damage effects in single particle comminution. *International Journal of Mineral Processing*. 2007;84(1):207–220.
<https://doi.org/10.1016/j.minpro.2007.03.001>
26. Blanc N., Mayer-Laigle C., Frank X., Radjai F., Delenne J. Evolution of grinding energy and particle size during dry ball-milling of silica sand. *Powder Technology*. 2020;376:661–667.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.08.048>
27. Sharapov R. Determination of the ball mills performance, taking into account the particle size of the finished product. *E3S Web of Conferences*. 2021;281:01004.
<https://doi.org/10.1051/e3sconf/202128101004>

Сведения об авторах



Information about the Authors

Иван Николаевич Егоров – к.т.н., доцент, вед. программист Зональной научной библиотеки им. Ю.А. Жданова Южного федерального университета (ЮФУ)
 ORCID: 0000-0001-8352-2311
 E-mail: egorovivan1@gmail.com

Ivan N. Egorov – Cand. Sci. (Eng.), Assistant Professor, Lead Programmer at the Regional State Library named after Yu.A. Zhdanov, Southern Federal University (SFU)
 ORCID: 0000-0001-8352-2311
 E-mail: egorovivan1@gmail.com

Николай Яковлевич Егоров – к.т.н., доцент кафедры технологии и профессионально-педагогического образования ЮФУ
 ORCID: 0000-0001-6921-1701
 E-mail: nyegorov@sfnu.ru

Nikolay Ya. Egorov – Cand. Sci. (Eng.), Assistant Professor, Department of Technology And Professional Pedagogical Education, SFU
 ORCID: 0000-0001-6921-1701
 E-mail: nyegorov@sfnu.ru

Юрий Владимирович Русалев – аспирант, мл. науч. сотрудник Международного исследовательского института интеллектуальных материалов ЮФУ
 ORCID: 0000-0002-6507-6298
 E-mail: rusalev@sfnu.ru

Yury V. Rusalev – Postgraduate Student, Junior Scientist at the Smart Materials Research Institute, SFU
 ORCID: 0000-0002-6507-6298
 E-mail: rusalev@sfnu.ru

Светлана Ивановна Егорова – д.т.н., доцент, профессор кафедры физики Донского государственного технического университета
 ORCID: 0009-0003-6580-638X
 E-mail: siyegorova@gmail.com

Svetlana I. Egorova – Dr. Sci. (Eng.), Assistant Professor, Department of Physics, Don State Technical University
 ORCID: 0009-0003-6580-638X
 E-mail: siyegorova@gmail.com

Вклад авторов



Contribution of the Authors

И. Н. Егоров – определение цели работы, проведение рентгеноструктурного анализа, подготовка текста статьи.
Н. Я. Егоров – проведение экспериментов по измельчению порошков, участие в обсуждении результатов.
Ю. В. Русалев – исследование магнитных свойств порошков.
С. И. Егорова – участие в обсуждении результатов, написание текста статьи.

I. N. Egorov – defined the purpose of the work, conducted X-ray diffraction analysis, wrote the manuscript.
N. Ya. Egorov – conducted experiments on powder milling, participated in the discussion of the results.
Yu. V. Rusalev – investigated the magnetic properties of the powders.
S. I. Egorova – participated in the discussion of the results, wrote the manuscript.

Статья поступила 26.11.2023 г.
Доработана 24.01.2024 г.
Принята к публикации 29.01.2024 г.

Received 26.11.2023
Revised 24.01.2024
Accepted 29.01.2024



УДК 621.762.2

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-5-13-18>Научная статья
Research article

Синтез дисперсных порошков вольфрама с низким содержанием примесей

А. Б. Анкудинов, Е. В. Евстратов[✉], М. И. АлымовИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
Россия, 119334, г. Москва, Ленинский пр-т, 49[✉ evev@imet.ac.ru](mailto:evev@imet.ac.ru)

Аннотация. Для синтеза дисперсных вольфрамовых порошков с низким содержанием кислорода использован химико-металлургический метод. Порошок вольфрама получали водородным восстановлением порошков вольфрамового ангидрида WO_3 . Водород пропускали через колонну с гидроксидом калия для осушения. В первой серии экспериментов при температурах 650, 800 и 950 °С восстанавливали три фракции порошка вольфрамового ангидрида WO_3 марки Ч: 64–100, 40–50 и менее 25 мкм. Во второй серии экспериментов порошок вольфрама получали водородным восстановлением трех разных порошков вольфрамового ангидрида WO_3 марок Ч, ХЧ, «Тумелом». Получили порошки вольфрама с различным содержанием кислорода (0,043–2,18 мас. %) и средним размером частиц 35–345 нм. Рентгенофазовый анализ показал чистый вольфрам. Минимальное содержание кислорода (0,043 мас. %) в порошке вольфрама получено при восстановлении оксида вольфрама марки ХЧ при температуре 950 °С в течение 3 ч.

Ключевые слова: синтез, вольфрам, порошок, восстановление, температура

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания 075-00320-24-00.

Для цитирования: Анкудинов А.Б., Евстратов Е.В., Алымов М.И. Синтез дисперсных порошков вольфрама с низким содержанием примесей. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2024;18(5):13–18.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-5-13-18>

Synthesis of fine tungsten powders with low impurity content

А. В. Ankudinov, E. V. Evstratov[✉], M. I. AlymovA.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science Russian Academy of Sciences
49 Leninskiy Prosp., Moscow 119334, Russia[✉ evev@imet.ac.ru](mailto:evev@imet.ac.ru)

Abstract. A chemical-metallurgical method was used to synthesize fine tungsten powders with low oxygen content. The tungsten powders were obtained by hydrogen reduction of tungsten trioxide (WO_3) powders. Hydrogen was passed through a column with potassium hydroxide for drying. In the first series of experiments, three fractions of WO_3 powder of grade “P” 64–100 μm , 40–50 μm , and less than 25 μm were reduced at temperatures of 650, 800, and 950 °C. In the second series of experiments, tungsten powders were obtained by hydrogen reduction of three different WO_3 powders of grades “P”, “CP”, and “Tumelom”. The resulting tungsten powders had varying oxygen contents (0.043–2.18 wt. %) and average particle sizes ranging from 35 to 345 nm. X-ray diffraction analysis confirmed the presence of pure tungsten. The minimum oxygen content (0.043 wt. %) in the tungsten powder was achieved by reducing tungsten oxide of grade “CP” at 950 °C for 3 h.

Keywords: synthesis, tungsten, powder, reduction, temperature

Acknowledgements: The work was carried out within the framework of state assignment 075-00320-24-00.

For citation: Ankudinov A.B., Evstratov E.V., Alymov M.I. Synthesis of fine tungsten powders with low impurity content. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(5):13–18. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-5-13-18>

Введение

Вольфрамовые порошки широко применяются в различных областях промышленности и науки (как защита от излучения ряда используемых в медицине препаратов, в ядерной энергетике, машиностроении и др.) [1–4].

Вольфрам имеет высокую температуру плавления и теплопроводность, низкое распыление под действием плазмы, поэтому его применяют для изготовления внутренних стенок термоядерных реакторов [5]. Однако известно, что примеси кислорода ослабляют границы зерен и, таким образом, увеличивают риск холодного растрескивания и приводят к более высокой температуре перехода из хрупкого в вязкое состояние [6; 7].

Дисперсные порошки вольфрама получают различными методами. Плазмохимический метод используют для получения нанопорошков тугоплавких металлов W, Mo, Nb, Ta и др. со средним размером частиц от 10 до 100 нм и более [8; 9]. Частицы таких порошков имеют правильную форму [10; 11].

В работах [12; 13] представлены результаты экспериментальных исследований синтеза мелкодисперсного вольфрамового порошка из шеелита (CaWO_4) методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). После выщелачивания продуктов СВС 20 %-ным водным раствором соляной кислоты получен вольфрамовый порошок чистотой более 99,9 мас. % с размером частиц менее 0,5 мкм.

Авторами [14] проведены экспериментальные исследования водородного восстановления паров вольфрамовой кислоты $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ при температуре около 1000 °С. Получены порошки, содержащие около 70 мас. % вольфрама, с размером частиц менее 5 нм.

В работе [15] представлены результаты экспериментальных исследований гидротермального синтеза пористых сферических частиц оксида вольфрама с последующим водородным восстановлением их при температуре 600–650 °С. Сферические вольфрамовые частицы величиной в десятки мкм состоят из кристаллитов размерами 28–37 нм.

Для получения вольфрама в промышленной практике используется химико-металлургический метод [16; 17], основанный на водородном восстановлении WO_3 . Такая технология не требует дорогостоящего специализированного оборудования. Вольфрамовые руды обогащают, получая стандартные концентраты, содержащие 55–65 % триоксида вольфрама WO_3 . В промышленной практике применяют различные технологические схемы переработки концентратов с целью получения триоксида вольфрама, служащего исходным материалом для

производства вольфрама, карбида вольфрама и других продуктов. Конечными соединениями процессов переработки концентратов обычно являются вольфрамовая кислота H_2WO_4 или паравольфрамат аммония $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, при термическом разложении которых при прокаливании получают WO_3 . Вольфрамовая кислота полностью теряет воду при $t = 500$ °С, паравольфрамат аммония разлагается нацело выше 250 °С. Температура прокаливания паравольфрамата аммония зависит от назначения WO_3 .

Процесс восстановления проводят в трубчатых печах [18] с большим избытком осушенного водорода, пропуская его над лодочкой с засыпкой высотой около 2–4 см со скоростью, обеспечивающей удаление паров воды, при температуре выше 630 °С. Основная примесь в вольфрамовых порошках – кислород, содержание которого (в зависимости от режима восстановления) составляет 0,05–0,30 мас. % [19; 20].

Развитие технологий выдвигает более высокие требования к характеристикам вольфрамовых порошков, в том числе к дисперсности порошка и содержанию кислорода [21]. Поэтому в настоящее время весьма актуальна практическая задача разработки технологии синтеза дисперсных порошков вольфрама с низким содержанием кислорода. Цель работы состояла в исследовании влияния дисперсности прекурсоров и температуры восстановления на дисперсность и содержание кислорода в порошках вольфрама.

Материалы и методы исследования

Порошок вольфрама получали водородным восстановлением трех порошков вольфрамового ангидрида WO_3 марок Ч, ХЧ и «Тумелом». Используемый водород имел маркировку ОСТ 11050.003-83. Водород пропускали через колонну с гидроксидом калия для осушения, что обеспечивало точку росы около –60 °С. Расход водорода составлял 1 л/мин.

Все порошки исследовали на содержание кислорода методом инфракрасной адсорбции на установке «Лесо ТС-600» (США). Метод заключается в помещении образца порошка в графитовый тигель в печь анализатора, где он плавится с образованием насыщенного графитом расплава в потоке гелия. Углерод в жидкой ванне взаимодействует с кислородом образца с образованием оксида углерода, который вымывается из печи потоком гелия. Кислород определяется методом молекулярной абсорбционной спектроскопии в инфракрасной области.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре «Дрон-3М» (НПП «Буревестник», Россия) в CuK_α -излучении ($\lambda = 1,54158$ Å). Регистрацию дифрактограмм осуществляли в режиме непрерыв-

ного сканирования в интервале углов $2\theta = 20 \div 80^\circ$ с шагом съемки $0,02^\circ$. Идентификацию фазового состава выполняли с помощью компьютерной программы «Crystallographica Search Match» на основе базы дифракционных данных «Powder Diffraction File» (PDF-2).

Определение удельной поверхности по методу БЭТ проводили по ГОСТ 2405 на анализаторе удельной поверхности «TriStar 3000» (Micromeritics, США). Электронную микроскопию выполняли на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения «Zeiss Ultra plus» на базе «Ultra 55» (Carl Zeiss LLC, Германия).

Результаты экспериментов и их обсуждение

Первая серия экспериментов. Порошок WO_3 марки Ч рассеяли на три фракции, мкм: 64–100, 40–50 и менее 25. Проводили восстановление этих трех порошков в трубчатой печи ИМЕТРОН в течение 2 ч в потоке водорода при температурах 650, 800

и 950 °С. Никелевую лодочку, в которую засыпали по 5 г каждого из порошков слоем толщиной около 3 мм, помещали в вакуумно-плотную реторту диаметром 6 см и длиной 80 см. Градиент температуры по длине лодочки составлял не более 5 °С. Схема реторты, которую помещали в печь, представлена на рис. 1. Получили 9 восстановленных порошков вольфрама. В табл. 1 представлены режимы восстановления порошка WO_3 марки Ч и характеристики полученных порошков вольфрама.

Из экспериментальных данных (табл. 1) видно, что, независимо от дисперсности WO_3 , при повышении температуры восстановления уменьшается содержание кислорода, а также увеличивается средний размер частиц порошка вольфрама.

Вторая серия экспериментов была выполнена на порошках без рассева на фракции. Проводили восстановление трех марок порошка WO_3 в течение 3 ч в потоке водорода при температуре 950 °С. Получили три восстановленных порошка вольфрама (табл. 2).

При восстановлении из оксида вольфрама марки ХЧ при температуре 950 °С в течение 3 ч получили

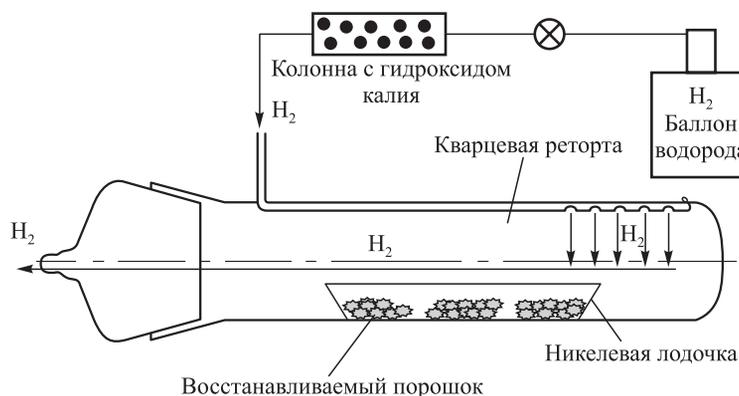


Рис. 1. Схема реторты для восстановления порошков

Fig. 1. Scheme of a retort for the reduction of powders

Таблица 1. Режимы восстановления порошка WO_3 марки Ч и характеристики порошков вольфрама

Table 1. Reduction modes for WO_3 powder grade “P” and characteristics of tungsten powders

Дисперсность сырья, мкм	Температура восстановления, °С	Содержание кислорода, мас. %	Удельная поверхность, м ² /г	Средний размер частиц, нм
<25	650	2,180	8,9	35
	800	0,390	4,5	69
	950	0,150	1,5	207
40–50	650	1,930	7,8	40
	800	0,270	3,6	86
	950	0,100	1,3	239
64–100	650	2,010	7,0	44
	800	0,230	3,3	94
	950	0,073	1,7	183

Таблица 2. Характеристики порошков вольфрама, полученных при температуре восстановления 950 °С в течение 3 ч

Table 2. Characteristics of tungsten powders obtained at a reduction temperature of 950 °C, 3 h

Оксид вольфрама	Содержание кислорода, мас. %	Удельная поверхность, м ² /г	Средний размер частиц, нм
Ч	0,091	1,5	207
ХЧ	0,043	0,9	345
Тумелом	0,122	1,1	283

порошок вольфрама, имеющий наименьшее содержание кислорода – 0,043 мас. %.

Расчет среднего размера частиц порошка (d) проводили по формуле $d = 6/(\rho S)$, где ρ – плотность вольфрама 19,3 г/см³, S – удельная поверхность порошка, м²/г.

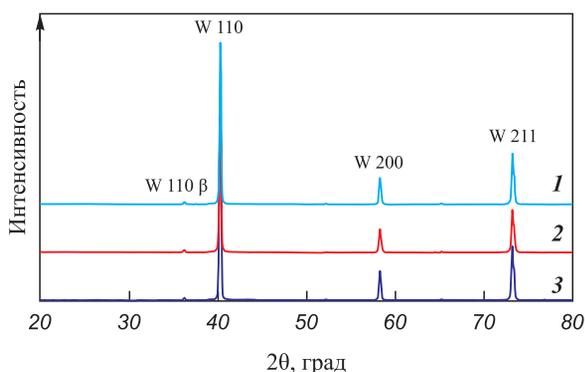


Рис. 2. Рентгенограммы порошков вольфрама

1 – Тумелом; 2 – Ч; 3 – ХЧ

Fig. 2. X-ray patterns of tungsten powders

1 – Tumelom; 2 – P; 3 – CP

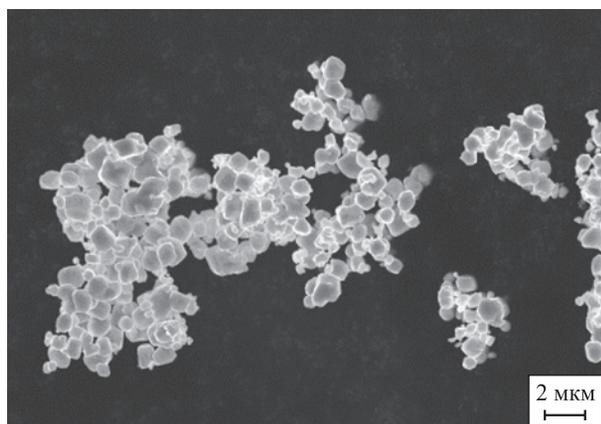


Рис. 3. СЭМ-изображение порошка вольфрама, восстановленного из оксида вольфрама марки ХЧ при температуре 950 °С в течение 3 ч

Fig. 3. SEM image of tungsten powder reduced from tungsten oxide of chemical grade “CP” at 950 °C for 3 h

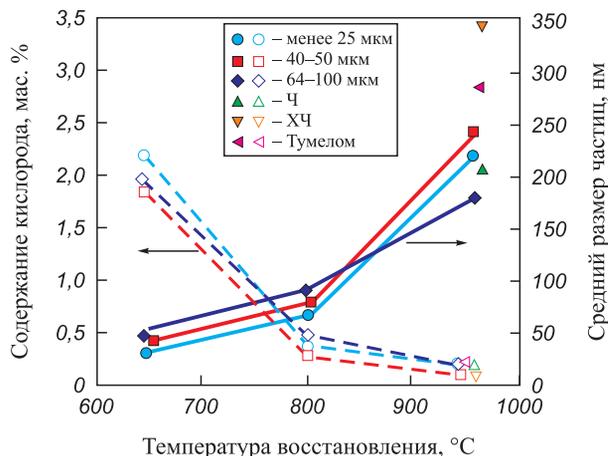


Рис. 4. Зависимость содержания кислорода и среднего размера частиц порошка вольфрама от температуры восстановления для разных порошков оксида вольфрама

Fig. 4. Dependence of oxygen content and average particle size of tungsten powder on reduction temperature for different tungsten oxide powders

Результаты РФА всех порошков показывают чистый вольфрам (рис. 2). На рис. 3 представлено СЭМ-изображение порошка вольфрама, восстановленного из оксида вольфрама марки ХЧ при температуре 950 °С в течение 3 ч. Форма частиц всех полученных порошков имеет схожий характер, независимо от режимов восстановления. Отличие порошков заключается в размере частиц.

Результаты всех экспериментов приведены на рис. 4. Видно, что при увеличении температуры восстановления происходит существенный рост среднего размера частиц восстановленного порошка вольфрама, независимо от дисперсности прекурсора. Одновременно уменьшается содержание кислорода.

Заключение

Химико-металлургическим методом из вольфрамового ангидрида синтезированы дисперсные вольфрамовые порошки с низким содержанием кислорода. Минимальное количество кислорода в порошке содержится при восстановлении оксида вольфрама марки ХЧ при температуре 950 °С в течение 3 ч. Получен порошок вольфрама с наименьшим содержанием кислорода 0,043 мас. % и средним размером частиц 345 нм.

Список литературы / References

- Lassner E., Schubert W.-D. Tungsten: Properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds. N.Y.: Springer, 1999, 422 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4907-9>

2. Povarova K.B. Powder metallurgy of tungsten alloys (Alloying, pretreatment, sintering, TMT, structure, properties). In: *Proceedings of 3rd EURO PM 2004 – Powder metallurgy world congress and exhibition* (Vienna, Austria. 17–21 October 2004). Vol. 5. P. 106–112.
3. Sahin Y. Recent progress in processing of tungsten heavy alloys. *Journal of Powder Technology*. 2014;764306. <https://doi.org/10.1155/2014/764306>
4. Черняк Г.Б., Поварова К.Б. Вольфрам в боеприпасах. М.: ГНЦ РФ ФГУП «ЦНИИХМ», 2014. 355 p.
5. Haag J.V., Wang J., Kruska K., Olszta M.J., Henager Jr.C.H., Edwards D.J., Setyawan W., Murayama M. Investigation of interfacial strength in nacre-mimicking tungsten heavy alloys for nuclear fusion applications. *Scientific Reports*. 2023;13(1):575. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-26574-4>
6. Braun J., Kaserer L., Stajkovic J., Leitz K.-H., Tabernig B., Singer P., Leibenguth P., Gspan C., Kestler H., Leichtfried G. Molybdenum and tungsten manufactured by selective laser melting: Analysis of defect structure and solidification mechanisms. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 2019;84:104999. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.104999>
7. Veverka J., Vilémová M., Chlup Z., Hadraba H., Lukáč F., Csáki S., Matějčík J., Vontorová J., Chráska T. Evolution of carbon and oxygen concentration in tungsten prepared by field assisted sintering and its effect on ductility. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2021;97:105499. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2021.105499>
8. Krasovskii P.V., Samokhin A.V., Fadeev A.A., Sinayskiy M.A., Sigalov S.K. Alloying effects and composition inhomogeneity of plasma-created multimetallic nanopowders: a case study of the W–Ni–Fe ternary system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018;750:265–275. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.367>
9. Samokhin A., Alekseev N., Sinayskiy M., Astashov A., Kirpichev D., Fadeev A., Tsvetkov Y., Kolesnikov A. Nanopowders production and micron-sized powders spheroidization in DC plasma reactors. *Powder Technology*. 2018;1:1–18. <http://doi.org/10.5772/intechopen.76262>
10. Krasovskii P.V., Samokhin A.V., Malinovskaya O.S. Characterization of surface oxide films and oxygen distribution in α -W nanopowders produced in a DC plasma reactor from an oxide feedstock. *Powder Technology*. 2015;286:144–150. <http://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.07.025>
11. Самохин А.В., Фадеев А.А., Алексеев Н.В., Дорофеев А.А., Калашников Ю.П., Синайский М.А., Заверьяев И.Д. Сфероидизация нанопорошковых микрогранул вольфрама в термической плазме электродугового разряда. *Перспективные материалы*. 2023;(12):71–82. <https://doi.org/10.30791/1028-978X-2023-12-71-82>
Samokhin A.V., Fadeev A.A., Alekseev N.V., Dorofeev A.A., Kalashnikov Ju.P., Sinayskiy M.A., Zaverlyayev I.D. Processing of tungsten nanopowder into micro-powder consisting of spherical particles. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2024;15(2):553–561. <https://doi.org/10.1134/S2075113324020369>
12. Jung J.C., Ko S.G., Won C.W., Cho S.S., Chun B.S. The self-propagation high-temperature synthesis of ultrafine high purity tungsten powder from scheelite. *Journal of Materials Research*. 1996;11(7):1825–1830. <https://doi.org/10.1557/JMR.1996.0230>
13. Živanović P., Zdujić M., Nikolić Z., Tasić M., Kamberović Ž. Unconventional methods for preparation of fine tungsten powder from scheelite. In: *Proceedings of 3rd BMC-2003-Ohnd* (R. Macedonia). 2004;10(4):343–353.
14. Ostermann M., Dalbauer V., Schubert W.-D., Haubner R. Preparation of nano-crystalline tungsten powders from gaseous $WO_2(OH)_2$. *Tungsten*. 2022;4:60–66. <https://doi.org/10.1007/s42864-021-00118-1>
15. Guo J., Wen X., Wu Y., Xu J., Zhou J. Preparation of spherical tungsten particles assisted by hydrothermal method. *Journal of Wuhan University of Technology–Materials Science Edition*. 2023;38(6):1457–1462. <https://doi.org/10.1007/s11595-023-2842-x>
16. Алымов М.И., Анкудинов А.Б., Трегубова И.В., Заблоцкий А.А. Синтез нанопорошков на основе вольфрама. *Физика и химия обработки материалов*. 2005;(6):81–82.
Alymov M.I., Ankudinov A.B., Tregubova I.V., Zablotsky A.A. Synthesis of nanopowders on the base of tungsten. *Physics and Chemistry of Materials Treatment*. 2005;(6):81–82. (In Russ.).
17. Алымов М.И. Порошковая металлургия нанокристаллических материалов. М.: Наука, 2007. 169 с.
18. Алымов М.И., Трегубова И.В., Поварова К.Б., Анкудинов А.Б., Евстратов Е.В. Разработка физико-химических основ синтеза нанопорошков на основе вольфрама с регулируемыми свойствами. *Металлы*. 2006;(3):37–40.
Alymov M.I., Tregubova I.V., Povarova K.B., Ankudinov A.B., Evstratov E.V. Development of physico-chemical foundations for the synthesis of tungsten-based nanopowders with controlled properties. *Russian Metallurgy*. 2006;(3):217–220. <https://doi.org/10.1134/S0036029506030062>
19. Зеликман А.Н., Никитина Л.С. Вольфрам. М.: Металлургия, 1978. 272 с.
20. Алымов М.И., Левинский Ю.В., Вершинина Е.В., Набойченко С.С., Касимцев А.В., Панов В.С. Металлические порошки. Изделия из металлических порошков: Справочник. Под ред. М.И. Алымова, Ю.В. Левинского. М.: Инфра-Инженерия, 2021. 560 с.
21. Wang R., Zhan X., Chen Y., Zhang C., Che Y., He J. Regulation of particle size and morphology of tungsten powders in bottom-blowing hydrogen reduction process. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2024;118:106495. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2023.106495>

Сведения об авторах



Алексей Борисович Анкудинов – ст. науч. сотрудник лаборатории «Физикохимия поверхности и ультрадисперсных порошковых материалов» Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова (ИМЕТ) РАН

 ORCID: 0009-0002-1150-8515

 E-mail: a-58@bk.ru

Евгений Викторович Евстратов – к.т.н., ст. науч. сотрудник лаборатории «Физикохимия поверхности и ультрадисперсных порошковых материалов» ИМЕТ РАН

 ORCID: 0009-0004-5507-7467

 E-mail: evev@imet.ac.ru

Михаил Иванович Алымов – д.т.н., профессор, член-корр. РАН, заведующий лабораторией «Физикохимия поверхности и ультрадисперсных порошковых материалов» ИМЕТ РАН

 ORCID: 0000-0001-6147-5753

 E-mail: malymov@imet.ac.ru

Information about the Authors

Aleksey B. Ankudinov – Senior Research Scientist at the Laboratory of Physical Chemistry of Surfaces and Ultrafine Powder Materials, A.A. Baykov Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (IMET RAS)

 ORCID: 0009-0002-1150-8515

 E-mail: a-58@bk.ru

Evgeniy V. Evstratov – Cand. Sci. (Eng.), Senior Research Scientist at the Laboratory of Physical Chemistry of Surfaces and Ultrafine Powder Materials of the IMET RAS

 ORCID: 0009-0004-5507-7467

 E-mail: evev@imet.ac.ru

Mikhail I. Alymov – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Head at the Laboratory of Physical Chemistry of Surfaces and Ultrafine Powder Materials of the IMET RAS

 ORCID: 0000-0001-6147-5753

 E-mail: malymov@imet.ac.ru

Вклад авторов



А. Б. Анкудинов – приготовление смесей и исходных образцов, проведение экспериментов, участие в обсуждении результатов.

Е. В. Евстратов – исходные образцы, участие в обсуждении результатов, написание статьи.

М. И. Алымов – определение цели работы, участие в обсуждении результатов, написание статьи.

Contribution of the Authors

A. B. Ankudinov – prepared mixtures and initial samples, conducted experiments, and participated in the discussion of results.

E. V. Evstratov – prepared initial samples, participated in the discussion of results, and wrote the article.

M. I. Alymov – defined the objectives of the work, participated in the discussion of results, and co-authored the article.

Статья поступила 29.03.2024 г.
Доработана 07.06.2024 г.
Принята к публикации 11.06.2024 г.

Received 29.03.2024
Revised 07.06.2024
Accepted 11.06.2024



УДК 620.193.2, 621.793

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-5-19-29>Научная статья
Research article

Высокоэнтропийные покрытия в системе FeCrNiCo–Mo_x с повышенной коррозионной и трибокоррозионной стойкостью в морской воде

К. А. Купцов , М. Н. Фатыхова, А. Н. Шевейко, Р. Т. Исламов,
А. А. Зайцев, Д. В. Штанский

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

 kuptsov.k@gmail.com

Аннотация. Для решения актуальной проблемы защиты стальных изделий морской и прибрежной инфраструктуры от коррозии и трибокоррозии были разработаны высокоэнтропийные покрытия в системе FeCrNiCo–Mo_x, получаемые методом автоматизированного электроискрового легирования в вакууме с использованием специальной установки. В качестве подложек применялись диски диаметром 30 мм из стали 30X13. Для нанесения покрытий использовались электроды CrNiCo–xMo, где $x = 0, 5, 10$ и 15 ат. %, полученные методом порошковой металлургии. Структуру, элементный и фазовый составы покрытий оценивали методами РФА, СЭМ и ЭДС. За счет переплава материала подложки и электрода были получены покрытия FeCrNiCo–Mo_x. Покрытия с умеренной долей молибдена (2–5 ат. %) представляют собой однофазный твердый раствор с ГЦК-решеткой. При содержании Mo около 7 ат. % наблюдается формирование второй фазы на основе молибдена с ОЦК-решеткой. Толщина покрытий FeCrNiCo составляла 45 мкм, введение молибдена в состав покрытий приводило к ее снижению до 32–34 мкм. Оценка коррозионной и трибокоррозионной стойкости покрытий осуществлялась в искусственной морской воде электрохимическими и трибологическими методами. В стационарных коррозионных условиях покрытие с 2 ат. % Mo характеризовалось наибольшей коррозионной стойкостью: коррозионный потенциал составлял 50 мВ, плотность тока коррозии – 2 мкА/см². В трибокоррозионных условиях наибольшей износостойкостью на уровне $2 \cdot 10^{-5}$ мм³/(Н·м) обладало покрытие с 5 ат. % молибдена.

Ключевые слова: электроискровое легирование, вакуум, покрытия, морская вода, электрохимия, износостойкость, коррозионная стойкость, трибокоррозия

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-79-10104-П.

Для цитирования: Купцов К.А., Фатыхова М.Н., Шевейко А.Н., Исламов Р.Т., Зайцев А.А., Штанский Д.В. Высокоэнтропийные покрытия в системе FeCrNiCo–Mo_x с повышенной коррозионной и трибокоррозионной стойкостью в морской воде. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2024;18(5):19–29.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-5-19-29>

High-entropy coatings in the FeCrNiCo–Mo_x system with enhanced corrosion and tribocorrosion resistance in seawater

K. A. Kuptsov[✉], M. N. Fatykhova, A. N. Sheveyko, R. T. Islamov,
 A. A. Zaitsev, D. V. Shtansky

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

✉ kuptsov.k@gmail.com

Abstract. To tackle the pressing challenge of protecting steel products in marine and coastal infrastructure from corrosion and tribocorrosion, high-entropy coatings in the FeCrNiCo–Mo_x system were developed using automated vacuum electrospark deposition with specialized equipment. Discs with a diameter of 30 mm made from 30Kh13 steel were used as substrates. The coatings were applied using FeCrNiCo–Mo_x electrodes, where $x = 0, 5, 10,$ and 15 at. %, produced by powder metallurgy. The structure, elemental, and phase compositions of the coatings were evaluated using XRD, SEM, and EDS methods. FeCrNiCo–Mo_x coatings were obtained through the remelting of the substrate and electrode material. Coatings with a moderate molybdenum content (2–5 at. %) formed a single-phase solid solution with an FCC lattice. At a Mo content of around 7 at. %, the formation of a second phase based on molybdenum with a BCC lattice was observed. The thickness of the FeCrNiCo coatings was 45 μm , while the addition of molybdenum to the coatings reduced this thickness to 32–34 μm . The corrosion and tribocorrosion resistance of the coatings was assessed in artificial seawater using electrochemical and tribological methods. Under stationary corrosion conditions, the coating with 2 at. % Mo exhibited the highest corrosion resistance, with a corrosion potential of 50 mV and a corrosion current density of 2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Under tribocorrosion conditions, the coating with 5 at. % molybdenum demonstrated the highest wear resistance, with a value of $2 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$.

Keywords: electrospark deposition, vacuum, coatings, seawater, electrochemistry, wear resistance, corrosion resistance, tribocorrosion

Acknowledgments: The research was supported by the Russian Science Foundation, grant No. 20-79-10104-П.

For citation: Kuptsov K.A., Fatykhova M.N., Sheveyko A.N., Islamov R.T., Zaitsev A.A., Shtansky D.V. High-entropy coatings in the FeCrNiCo–Mo_x system with enhanced corrosion and tribocorrosion resistance in seawater. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(5):19–29. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-5-19-29>

Введение

В настоящее время свыше 50 % мирового населения проживает в пределах 60 км от береговой линии [1]. Более 80 % общемировой товарной торговли осуществляется по морю [2; 3]. Хозяйственная деятельность человека в морской и прибрежной зоне неразрывно связана с созданием и эксплуатацией морских транспортных средств и прибрежной инфраструктуры. Сталь, благодаря своей высокой удельной прочности, широкой доступности и приемлемым экономическим показателям, является одним из основных применяемых для этих задач конструкционных материалов [4; 5]. Однако сложность эксплуатации конструкционных сталей в условиях воздействия морской воды обусловлена не только коррозионным воздействием, но и таким явлением, как трибокоррозия, сочетающим в себе механический износ и коррозионное разрушение [6; 7]. Наибольший урон трибокоррозионное разрушение металла наносит парам трения – таким, как подшипники, валы, штоки, вертлюги и т.д. [8]. Это приводит к значительному сокращению срока службы конструкций, что влечет за собой значительные экономические потери. Так,

в промышленно развитых странах доля экономической нагрузки от трибокоррозионного воздействия составляет до 3–4 % от ВВП [9; 10].

Основным методом борьбы с коррозией в морских условиях является легирование стали хромом и молибденом ввиду их способности образовывать на поверхности плотную пассивную пленку [11–13]. Она выполняет роль барьера, предотвращая контакт металла с агрессивной средой и его дальнейшее разрушение. Однако не так давно открытый класс высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) превзошел по стойкости к трибокоррозионному воздействию традиционные нержавеющие стали, обогащенные хромом и молибденом [14–16]. ВЭС на основе железа (Fe–Cr–Ni–Co–X) являются перспективными материалами для использования в морской промышленности благодаря высоким механическим и коррозионным свойствам. Хром способствует образованию стабильной и плотной пассивной пленки, его высокое содержание улучшает стойкость материала к питтинговой коррозии. Никель влияет на стойкость как к общей, так и локальной коррозии, а также является стабилизатором аустенита. Кобальт также имеет определенный эффект на стабилизацию оксидной

пленки. Однако основным элементом, обеспечивающим образование плотной и качественной пассивной пленки, особенно в присутствии хрома, является молибден.

Стоимость высокоэнтروпийных сплавов достаточно высока ввиду высокого содержания дорогостоящих легирующих элементов и сложной технологии изготовления. Кроме того, ряд высокоэнтропийных сплавов показал склонность к хрупкому поведению при разрушении [17].

Наиболее перспективным применением высокоэнтропийных сплавов в целях борьбы с коррозией является не изготовление конструкционных изделий целиком из ВЭС, а их нанесение на поверхность в качестве покрытия. На текущий момент покрытия на основе ВЭС получают в основном методами лазерной наплавки, электроискрового легирования, магнетронного распыления и т.д. [18; 19].

Электроискровое легирование (ЭИЛ) в вакууме на установках с числовым программным управлением (ЧПУ) за счет улучшенной равномерности и чистоты является одним из наиболее многообещающих методов получения износостойких и коррозионно-стойких покрытий на различных сталях [20]. ЭИЛ характеризуется возможностью получать относительно толстые покрытия с толщиной до 200 мкм [18; 21], с превосходной адгезионной прочностью за счет микрометаллургических реакций между электродом и подложкой. Помимо этого, данная технология нанесения характеризуется относительной простотой, экономичностью, производительностью, легкостью автоматизации процесса и возможностью локального нанесения покрытия. В процессе электроискрового легирования, проводимого в вакууме, одновременно реализуются массоперенос материала электрода на подложку и импульсное катодно-дуговое испарение электрода,

иницируемое искровым пробоем. Это повышает эффективность процесса, а также способствует лучшей смачиваемости поверхности, что обеспечивает меньшую шероховатость покрытия [10].

Целью настоящего исследования являлось изучение влияния молибдена на структуру, коррозионные и трибокоррозионные свойства покрытий на основе высокоэнтропийного сплава FeCrNiCo–Mo_x.

Материалы и методы исследований

Нанесение покрытий FeCrNiCo–Mo_x осуществлялось с использованием специальной вакуумной установки для электроискрового легирования, оснащенной трехкоординатным столиком с вращающимся держателем электродов [22]. Электроды для нанесения покрытий изготавливали методами порошковой металлургии из базовой эквиатомной смеси CrNiCo, в которую было добавлено 5, 10 и 15 ат. % Мо. Железо вводилось в состав покрытий за счет перемешивания материала подложки и электрода при ЭИЛ.

На рис. 1 представлены СЭМ-изображения металлических порошков Cr (ПХ-1С, <63 мкм), Ni (ПНК-0Т2, <20 мкм), Co (ПК-1у, <1,2 мкм) и Mo (PM99.95, <5 мкм) высокой чистоты (>99%), из которых была приготовлена исходная шихта для производства электродов. Порошки смешивали в шаровой вращающейся мельнице в течение 4 ч. Из шихты были получены заготовки методом холодного прессования и последующего спекания в вакуумной печи при температуре 1300 °С в течение 60 мин (остаточное давление в вакуумной камере не превышало $1 \cdot 10^{-2}$ Па). После спекания электродные заготовки шлифовали до получения стержней длиной 60 мм и диаметром 6 мм.

Перед нанесением покрытий вакуумную камеру откачивали до давления $5 \cdot 10^{-3}$ Па, после чего в нее

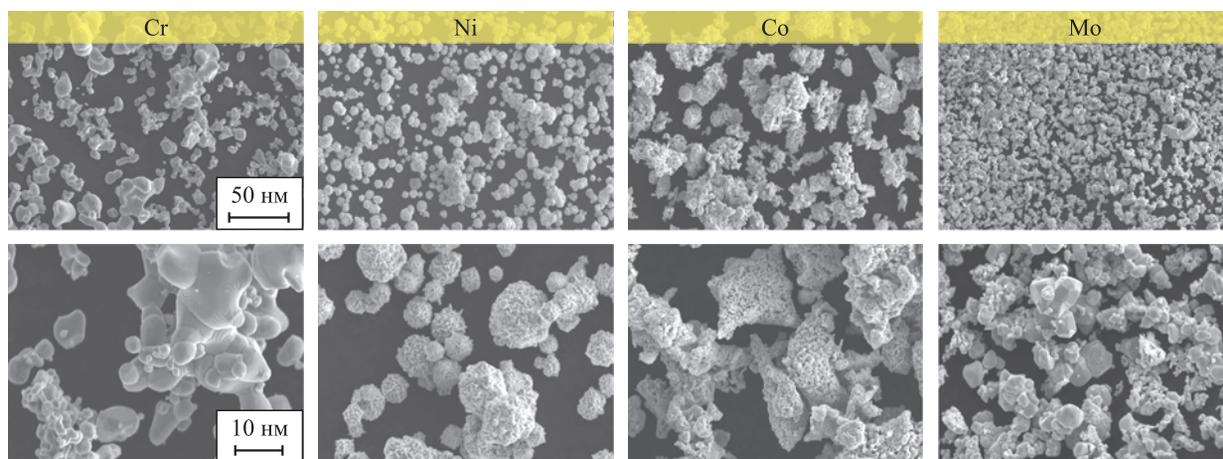


Рис. 1. СЭМ-изображения порошков, используемых для изготовления электродов

Fig. 1. SEM images of powders used for electrodes production

подавали Ar (99,993 %) с поддержанием рабочего давления 20 Па. Осаждение покрытий проводили при следующих параметрах: скорость вращения электрода – 1000 об/мин, скорость и шаг сканирования – 500 мм/мин и 0,5 мм соответственно. После каждого цикла обработки направление сканирования менялось на перпендикулярное для обеспечения лучшей сплошности и равномерности покрытий.

Вся серия покрытий FeCrNiCo–Mo_x наносилась на диски из стали 30X13 диаметром 30 мм и толщиной 3 мм при следующих технологических параметрах: частота импульсов – 500 Гц, напряжение – 50 В, длительность импульсов – 50 мкс, полярность электрода – анодная.

Фазовый состав покрытий исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре «D8 Advance» (Bruker, Германия) с использованием монохроматического излучения CuK_α в интервале углов 2θ от 10 до 100°.

Исследование морфологии и микроструктуры покрытий проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) S-3400N (Hitachi, Япония) с энергодисперсионным спектрометром NORAN (Thermo Scientific, США).

Электрохимические свойства покрытий изучали в трехэлектродной ячейке с помощью потенциостата IPC Pro MF (Россия). В качестве вспомогательного электрода применяли платиновый электрод, электродом сравнения служил Ag/AgCl-электрод. Плотность тока

и потенциал коррозии были определены путем экстраполяции поляризационных кривых по методу Тафеля.

Стойкость покрытий к трибокоррозионному воздействию оценивали с помощью трибометра «Tribo-meter» (CSM Instruments, Швейцария), оснащенного специальной вращающейся ячейкой, позволяющей регистрировать электрохимический потенциал коррозии в процессе трибологических испытаний по схеме «шарик–диск». Испытания проводили в искусственной морской воде при нагрузке 5 Н, дистанции 500 м и скорости скольжения 10 см/с. Искусственная морская вода была приготовлена в соответствии со стандартом ASTM D1141-98 из следующих солей (г/л): NaCl (24,53), MgCl₂ (5,20), Na₂SO₄ (4,09), CaCl₂ (1,16), KCl (0,695), NaHCO₃ (0,201), KBr (0,1), H₃BO₃ (0,027), SrCl₂ (0,003), NaF (0,003).

В качестве контртела использовался шарик из оксида алюминия (Al₂O₃) диаметром 6 мм и шероховатостью R_a = 0,8 мкм. Дорожки износа покрытий исследовали методом оптической профилометрии с помощью профилометра WYKO NT1100 (Veeco, США).

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены СЭМ-изображения шлифов электродов после спекания и соответствующие карты распределения молибдена. Все электроды характеризовались высокой сплошностью и низкой остаточной пористостью. Молибден в электроде

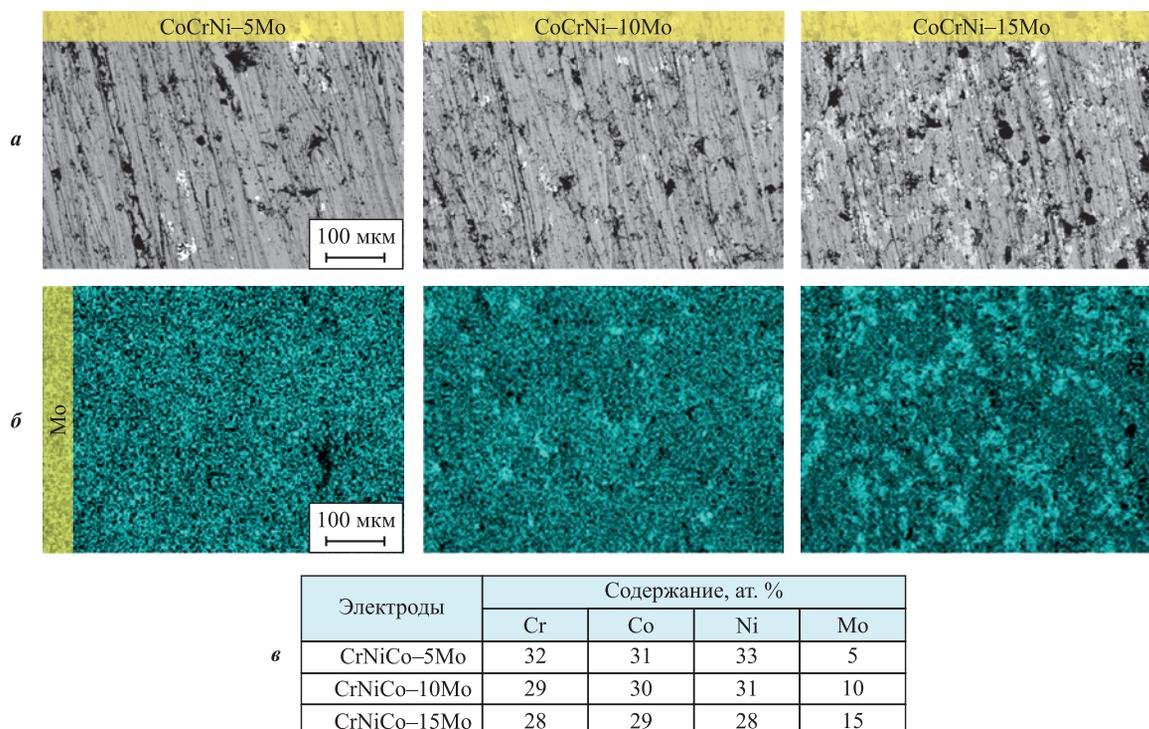


Рис. 2. СЭМ-изображения шлифов электродов (а), карты распределения Mo (б) и элементный состав (в)

Fig. 2. SEM images of electrode cross-sections (a), Mo distribution maps (b) and elemental composition (c)

CoCrNi–5Mo распределен равномерно по объему, в то время как в электродах с большим содержанием Mo (10 и 15 ат. %) наблюдалось формирование кластеров, богатых молибденом.

Покрyтия, полученные с использованием электродов CoCrNi, CoCrNi–5Mo, CoCrNi–10Mo и CoCrNi–15Mo, обозначены далее как 0Mo, 5Mo, 10Mo и 15Mo соответственно. На рис. 3 представлены СЭМ-изображения поверхности покрyтий и соответствующие карты распределения элементов; состав покрyтий приведен в табл. 1. Поверхность

Таблица 1. Элементный состав (ат. %) поверхности покрyтий FeCrNiCo–Mo_x

Table 1. Elemental composition (at. %) of the surface of FeCrNiCo–Mo_x coatings

Покрyтие	O	Cr	Fe	Co	Ni	Mo
0Mo	4	20	41	16	19	–
5Mo	4	21	41	17	15	2
10Mo	3	24	31	17	20	5
15Mo	5	20	43	12	13	7

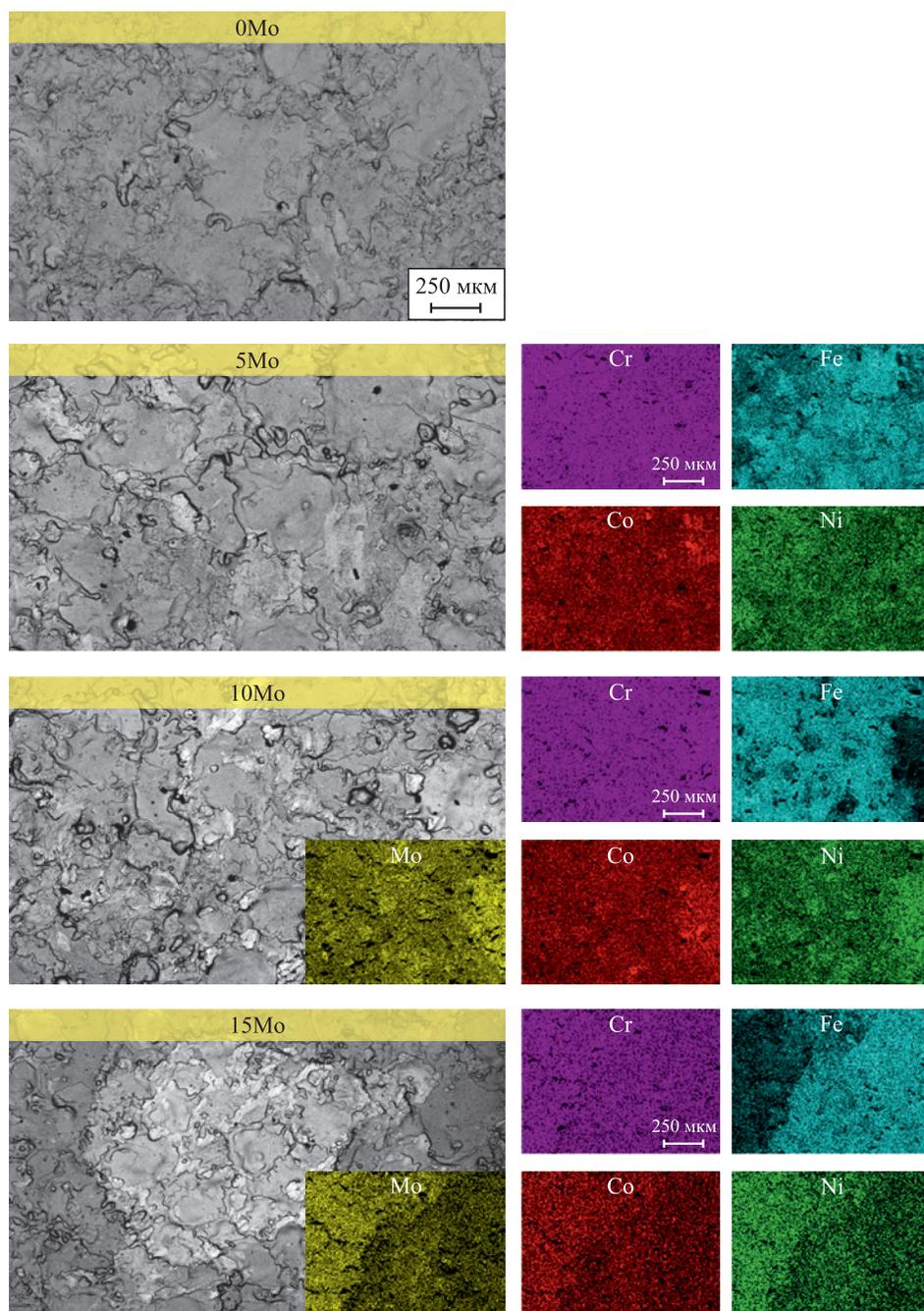


Рис. 3. СЭМ-изображения поверхности покрyтий и соответствующие карты распределения элементов

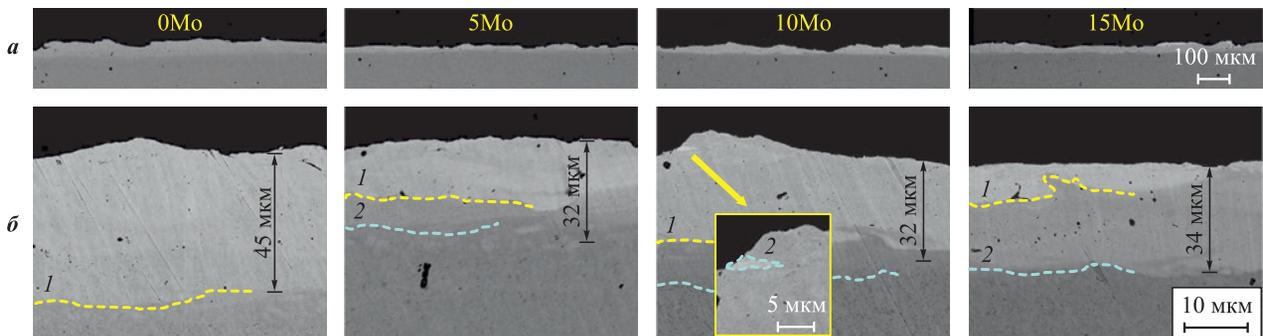
Fig. 3. SEM images of coating surface and corresponding element distribution maps

покрытий обладает характерной морфологией в виде перекрывающихся областей затвердевшего расплава, образованных единичными ЭИЛ-импульсами. Трещин и других поверхностных дефектов на покрытиях не обнаружено. Покрытие 0Mo характеризовалось равномерным распределением элементов по поверхности. Введение Mo в состав покрытий приводило к формированию менее однородной структуры. Видно, что покрытия 10Mo и 15Mo представлены двумя характерными областями: 1) на основе железа и 2) с повышенным содержанием Mo, Ni и Co. Помимо этого, на покрытиях с максимальным содержанием молибдена обнаружено формирование более высокой шероховатости – так называемых «прижогов», содержащих большое количество молибдена.

Основным элементом в покрытиях являлось железо. Введение железа в состав покрытий осуществлялось непосредственно в процессе электроискрового легирования за счет перемешивания расплавов как материала электрода, так и материала подложки в локальных областях плавления. Покрытие 10Mo характеризовалось наименьшим содержанием железа на уровне 31 ат. %, в то время как для остальных покрытий этот показатель находился в диапазоне 41–43 ат. %. Данный эффект связан, по-видимому, с более интенсивным переносом материала электрода CoCrNi–10Mo. Содержание молибдена в покрытиях увеличивалось с ростом его доли в электродах и составляло 2 (5Mo), 5 (10Mo) и 7 (15Mo) ат. %,

соответственно. Наибольшим содержанием хрома на уровне 24 ат. % обладало покрытие 10Mo, в то время как остальная серия покрытий продемонстрировала его количество в диапазоне 20–21 ат. %. Содержание Ni и Co у покрытий 0Mo–10Mo составляло 15–20 ат. %, а у покрытий с максимальной долей молибдена – на уровне 12–13 ат. %. Помимо этого, все покрытия показали небольшое содержание кислорода – около 3–5 ат. %.

На рис. 4 приведены СЭМ-изображения поперечных шлифов покрытий при различных увеличениях. Покрытия обладают высокой сплошностью, пропусков и трещин не обнаружено. Базовое покрытие FeCrNiCo без молибдена обладало наибольшей толщиной – до 45 мкм, обработка электродами с молибденом приводила к уменьшению толщины до 32–34 мкм (покрытия 5Mo–15Mo). Снижение толщины покрытий связано с изменившимся массопереносом при обработке за счет введения тугоплавкого молибдена, что привело к уменьшению размеров зоны расплава. Помимо этого, у покрытий с молибденом были обнаружены более выраженные переходные области между подложкой и покрытием. Основным слоем покрытий 0Mo и 5Mo характеризовался однородностью и равномерностью, введение в состав покрытий большего количества молибдена приводило к формированию более ярких, насыщенных молибденом и обедненных железом областей (рис. 4, в). У покрытий 10Mo такие области были



Покрытие	Область	Содержание, ат. %					
		O	Cr	Fe	Co	Ni	Mo
0Mo	1	5	22	27	23	23	–
5Mo	1	12	18	50	7	10	3
	2	–	15	84	–	1	–
10Mo	1	12	17	53	6	8	4
	2	13	25	10	21	23	8
15Mo	1	11	22	21	17	19	10
	2	12	17	53	6	8	4

Рис. 4. СЭМ-изображения шлифов покрытий FeCrNiCo–Mo_x при различных увеличениях (а, б) и элементный состав выделенных областей (в)

Fig. 4. SEM images of cross-sections of FeCrNiCo–Mo_x coatings at different magnifications (a, б) and elemental composition of selected areas (в)

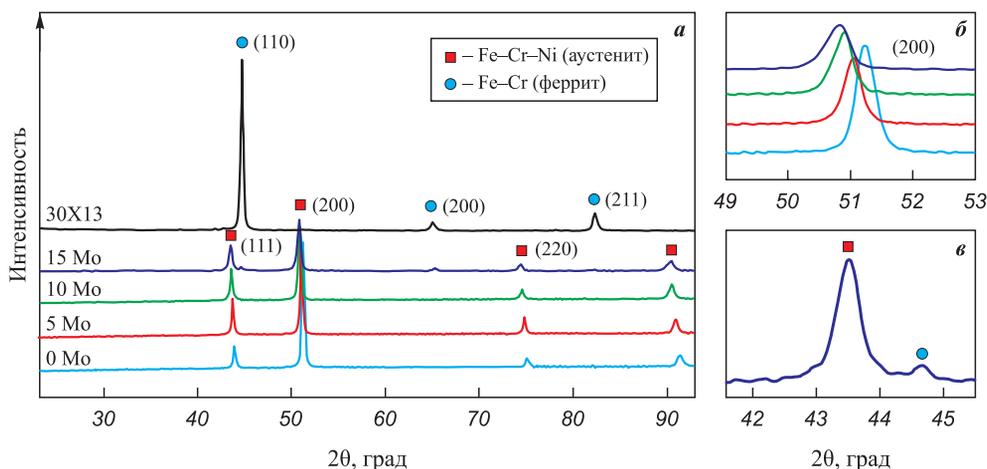


Рис. 5. Дифрактограммы покрытий FeCrNiCo–Mo_x и подложки 30X13 (а), а также увеличенное изображение пика (200) ГЦК-фазы (б) и пиков (111) ГЦК- и (110) ОЦК-фаз для покрытия 15Мо (в)

Fig. 5. XRD patterns of FeCrNiCo–Mo_x coatings and 30Kh13 substrate (a), as well as detailed image of FCC (200) peaks (b) and 15Mo coating (111) FCC and (110) BCC phases peaks (c)

представлены единичными кластерами размером менее 5 мкм, в то время как у покрытия 15Мо эти области образовывали прерывистый верхний слой.

На рис. 5 приведены дифрактограммы покрытий FeCrNiCo–Mo_x и стальной подложки. Все покрытия характеризовались однофазной структурой на основе твердого раствора с ГЦК-решеткой и сильной текстурой в направлении (200), сформированной из-за направленной кристаллизации зон расплава. Повышение в составе покрытий молибдена приводит к смещению пиков ГЦК с сторону меньших углов, т.е. к увеличению параметра решетки за счет большого радиуса атомов молибдена. Стоит отметить, что покрытия 10Мо и 15Мо обладают одинаковым параметром решетки, что может быть связано как с небольшой разницей в содержании молибдена (5 и 7 ат. %), так и с тем, что при превышении порогового содержания молибдена (5 ат. % в нашем случае) большее количество молибдена уже не способно встроиться в ГЦК-решетку и будет формировать собственную фазу.

В случае покрытия 15Мо можно выделить второй набор пиков низкой интенсивности, соответствующих фазе на основе α -Fe (ферриту). С одной стороны, можно предположить, что это пики от подложки, обладающей данной структурой. С другой стороны, учитывая толщину покрытий, данное предположение выглядит маловероятным. Другим возможным объяснением является выпадение дополнительной ОЦК-фазы, богатой молибденом. Наличие таких областей было показано на поперечных шлифах покрытия 15Мо. Помимо этого, молибден имеет очень ограниченную растворимость в ГЦК-фазе, так как является стабилизатором феррита. Таким образом, обработка электродом CoCrNi–15Мо является нежелательной, так как приводит к образованию двухфазного покрытия.

На рис. 6 приведены результаты трибокоррозионных испытаний покрытий FeCrNiCo–Mo_x. Данные испытания включали в себя 3 этапа: выдержка в коррозионной среде (искусственная морская вода); трибологические испытания в коррозионной среде; повторная выдержка с стационарных условиях после завершения процесса трения.

Характерной особенностью трибокоррозии является постоянный износ пассивной пленки, что приводит к резкому снижению потенциала коррозии вследствие наличия активной поверхности в коррозионной среде. Базовое покрытие 0Мо характеризовалось наибольшим потенциалом коррозии при трении на уровне -180 мВ. Введение умеренного количества молибдена (покрытия 5Мо и 10Мо) приводит к более заметному снижению потенциала коррозии до -200 мВ. У покрытия с максимальным содержанием Мо наблюдалось наибольшее падение коррозионного потенциала до -250 мВ – вероятно, за счет формирования гальванических пар между областями на основе железа и молибдена. Коэффициент трения всех покрытий находился в диапазоне 0,2–0,3 с наименьшим уровнем (0,20–0,25) у покрытий 0Мо и 10Мо.

Наибольшей износостойкостью обладали покрытия 10Мо и 15Мо с большим содержанием молибдена – приведенный износ составил $(2,0 \div 2,7) \cdot 10^{-5}$ мм³/(Н·м), в то время как у покрытий 0Мо и 5Мо этот показатель находился на уровне $(4,1 \div 4,8) \cdot 10^{-5}$ мм³/(Н·м). Обнаруженный эффект, вероятно, связан с упрочнением высокоэнтропийной матрицы покрытий 10Мо и 15Мо за счет образования областей, богатых молибденом.

Внешний вид дорожек износа и состав продуктов износа приведены на рис. 7 и в табл. 2. Морфология

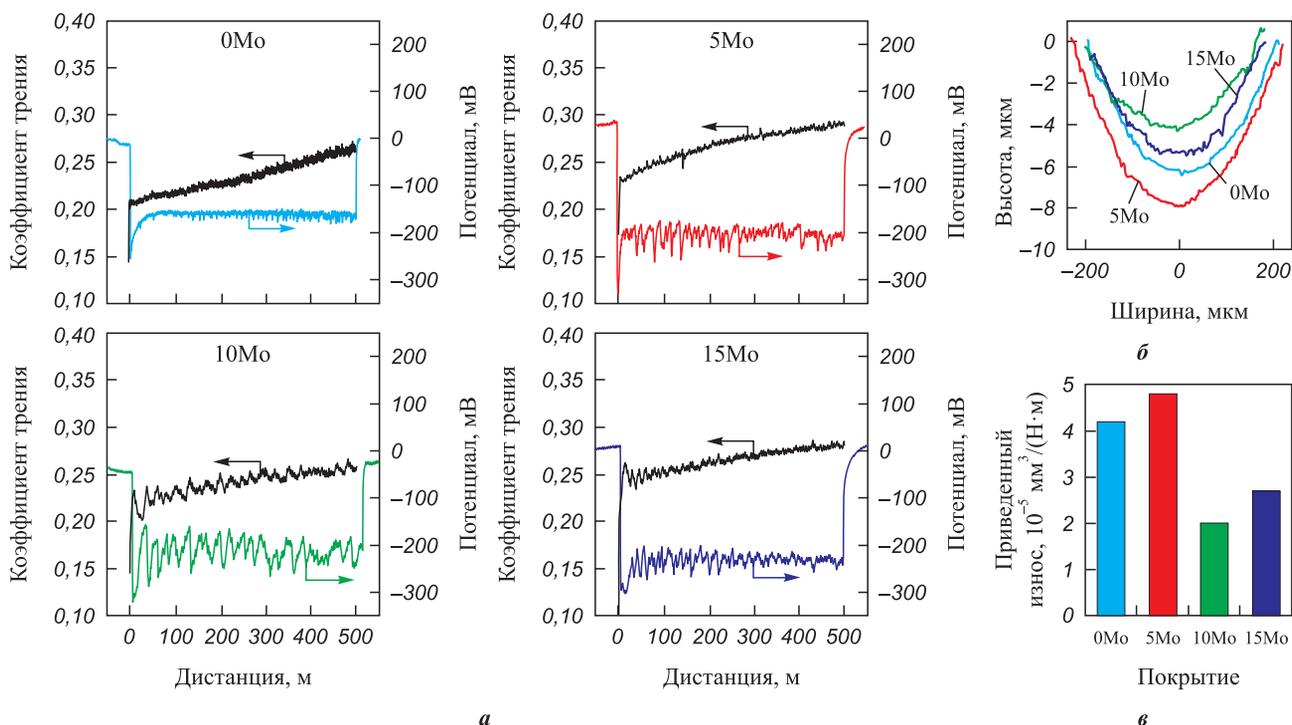


Рис. 6. Результаты трибокоррозионных исследований (потенциал коррозии и коэффициент трения) покрытий FeCrNiCo–Mo_x в искусственной морской воде (а), типичные 2D-профили дорожек износа (б) и значения приведенного износа (в)

Fig. 6. Results of tribocorrosion tests (corrosion potential and coefficient of friction) of FeCrNiCo–Mo_x coatings in artificial seawater (a), typical 2D wear track profiles (b) and wear rates (c)

дорожек износа представляет собой частично изношенную шероховатость, продукты износа в основном представлены оксидами железа и хрома.

Изображения поляризационных кривых покрытий с различным содержанием Мо приведены на рис. 8. Коррозионный потенциал и плотность тока корро-

зии базовых FeCrNiCo-покрытий составляет 70 мВ и 3,5 мкА/см² соответственно. Введение 2 ат. % Мо (покрытие 5Мо) приводит к незначительному смещению потенциала в отрицательную сторону до 50 мВ, но при этом к снижению плотности тока коррозии почти в 2 раза (2 мкА/см²). Дальнейшее увеличение

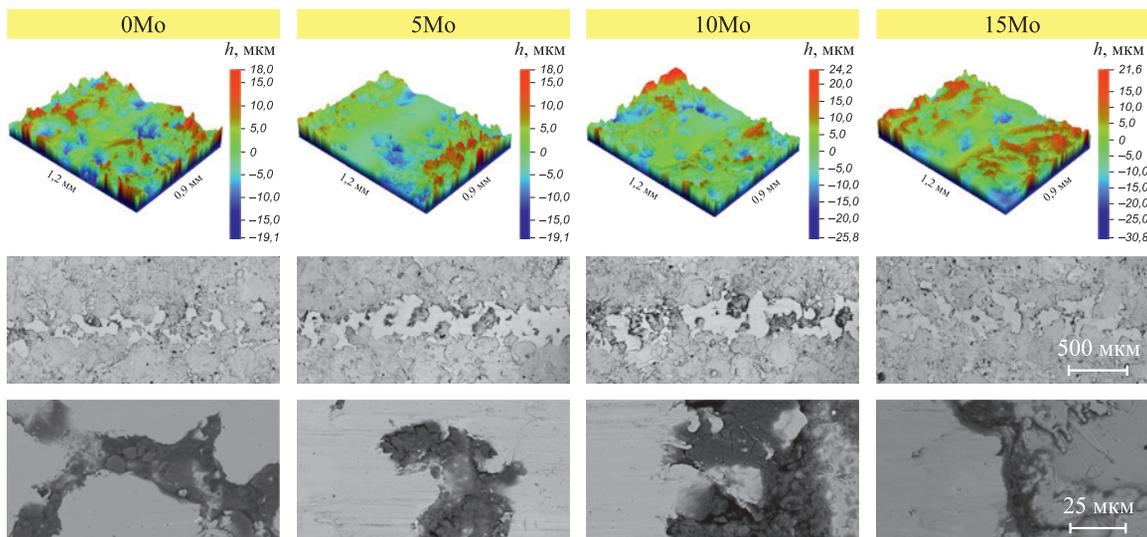


Рис. 7. 3D-профили и СЭМ-изображения дорожек износа покрытий FeCrNiCo–Mo_x после трибокоррозионных испытаний

Fig. 7. 3D profiles and SEM images of wear tracks of FeCrNiCo–Mo_x coatings after tribocorrosion tests

Таблица 2. Элементный состав продуктов износа (ат. %)

Table 2. Elemental composition of wear products (at. %)

Покрытие	C	O	Na	Mg	Si	Cl	Ca	Cr	Fe	Co	Ni	Mo
0Mo	38	37	1	1	1	1	1	4	10	3	3	–
5Mo	16	58	–	1	1	1	1	4	15	2	1	–
10Mo	18	54	1	1	1	1	1	4	15	2	2	–
15Mo	48	31	1	1	1	1	1	3	10	1	1	1

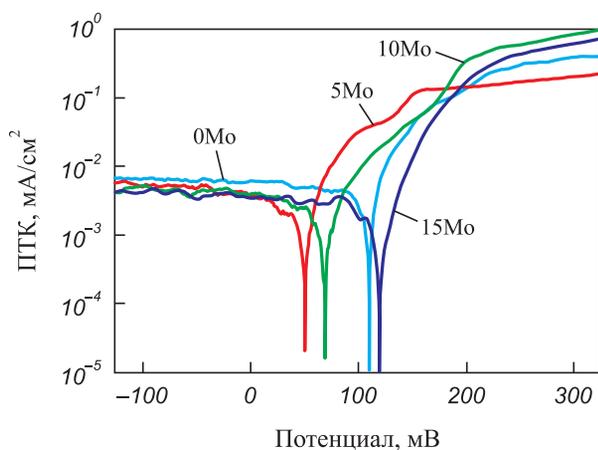


Рис. 8. Зависимости плотности тока коррозии от приложенного потенциала для покрытий с различным содержанием молибдена

Fig. 8. Corrosion current density versus applied potential curves for coatings with varying molybdenum content

содержания молибдена до 5–7 ат. % (10Mo, 15Mo), наоборот, влечет повышение электрохимического потенциала до 110–120 мВ, однако плотность тока коррозии возрастает до значений 4,0–4,5 мкА/см². Таким образом, введение небольшого количества молибдена в FeCrNiCo обуславливает снижение плотности тока коррозии, в то время как дальнейшее увеличение молибдена приводит лишь к существенному сдвигу потенциала коррозии в положительную сторону.

Такое электрохимическое поведение можно объяснить следующим образом. Введение небольшого количества молибдена (2 ат. %) не приводит к образованию областей, богатых молибденом, поэтому потенциал поверхности практически не меняется. Тем не менее молибден в таких количествах способствует (особенно в паре с хромом) формированию более плотной пассивной пленки, что повышает коррозионную стойкость покрытий 5Mo. Большее количество молибдена в покрытии обуславливает образование областей (возможно, фаз), богатых молибденом, что смещает потенциал поверхности в более положительную сторону. Однако наличие неоднородностей на поверхности приводит к интенсификации коррозионных процессов.

Выводы

1. Методом электроискрового легирования в вакууме успешно получены высокоэнтропийные покрытия толщиной до 45 мкм в системе FeCrNiCo–Mo_x с различным содержанием молибдена. Показана перспективность введения умеренного количества молибдена в диапазоне 2–5 ат. % в покрытия на основе FeCrNiCo для повышения их коррозионной и триборрозионной стойкости в морской воде.

2. Все покрытия с содержанием молибдена до 5 ат. % представляют собой однофазный твердый раствор с ГЦК-решеткой. Введение большего количества молибдена (7 ат. %) приводит к формированию второй фазы на основе молибдена с ОЦК-решеткой.

3. В стационарных коррозионных условиях покрытие с 2 ат. % Mo характеризовалось наибольшей коррозионной стойкостью – плотность тока коррозии и потенциал коррозии составили 2 мкА/см² и 50 мВ соответственно. Введение большего количества молибдена (5–7 ат. %) ввиду образования областей, богатых молибденом, приводило к смещению потенциала в положительную сторону до 120 мВ, однако за счет интенсификации локальной коррозии плотность тока коррозии достигала 4,5 мкА/см².

4. В триборрозионных условиях покрытия с умеренным содержанием молибдена (до 5 ат. %) демонстрировали падение потенциала коррозии до –180÷–200 мВ и коэффициент трения на уровне 0,25. Введение большего количества молибдена приводило к более существенному падению потенциала (до –250 мВ) и более высокому коэффициенту трения (до 0,3). Наибольшей износостойкостью на уровне 2·10^{–5} мм³/(Н·м) обладало покрытие с 5 ат. % молибдена.

Список литературы / References

1. Andres M., Barragan J.M. Development of coastal cities and agglomerations: pressure and impacts on coastal and marine ecosystems. *WIT Transactions on the Built Environment*. 2015;148:63–71. <https://doi.org/10.2495/CC150061>
2. Usta O., Korkut E. Prediction of cavitation development and cavitation erosion on hydrofoils and propellers by de-

- tached eddy simulation. *Ocean Engineering*. 2019;191:106512. <https://doi.org/10.1016/j.oceaneng.2019.106512>
3. Kruk C.B., Donner M. Freight transport for development toolkit. *Freight Transport for Development Toolkit*. 2009. <https://doi.org/10.1596/27813>
 4. Abbas M., Rizvi S.H.M., Sarfraz S., Raza A., Khan A., Loya A., Najib A. Evaluation of the influence of dissolved nitrates on corrosion behaviour of ship structural steel exposed to seawater environment. *Ocean Engineering*. 2024;298:117268. <https://doi.org/10.1016/J.OCEANENG.2024.117268>
 5. Tiamiyu A.A., Eduok U., Odeshi A.G., Szpunar J.A. Effect of prior plastic deformation and deformation rate on the corrosion resistance of AISI 321 austenitic stainless steel. *Materials Science and Engineering*. 2019;745:1–9. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2018.12.093>
 6. Liu Z.X., Li Y., Xie X.H., Qin J., Wang Y. The tribo-corrosion behavior of monolayer vn and multilayer VN/C hard coatings under simulated seawater. *Ceramics International*. 2021;47:25655–25663. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2021.05.291>
 7. Sofiani F.M., Taq J., Elahi S.A., Chaudhuri S., De Waele W. A hybrid probabilistic-deterministic framework for prediction of characteristic size of corrosion pits in low-carbon steel following long-term seawater exposure. *Corrosion Science*. 2024;232:112039. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2024.112039>
 8. Liu C., Jiang Z., Zhao J., Cheng X., Liu Z., Zhang D. Influence of rare earth metals on mechanisms of localised corrosion induced by inclusions in Zr–Ti deoxidised low alloy steel. *Corrosion Science*. 2020;166:108463. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108463>
 9. Okoani A.O., Nand A., Ramezani M. Corrosion and wear interplay: Tribo-electrochemical evaluation of NiTiNOL60 alloy in sulfuric acid. *Results in Materials*. 2024;21:100523. <https://doi.org/10.1016/J.RINMA.2023.100523>
 10. Sun Y. Surface engineering & coating technologies for corrosion and tribocorrosion resistance. *Materials*. 2023;16(13):4863. <https://doi.org/10.3390/MA16134863>
 11. Santos R.F., Rocha A.M.F., Bastos A.C., Cardoso J.P., Rodrigues F., Fernandes C.M., Sacramento J., Ferreira M.G.S., Senos A.M.R., Fonseca C. Microstructural characterization and corrosion resistance of WC–Ni–Cr–Mo composite – the effect of Mo. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2020;86:105090. <https://doi.org/10.1016/J.IJRMHM.2019.105090>
 12. Fu Y., Zhou F., Zhang M., Wang Q., Zhou Z. Structural, mechanical and tribocorrosion performances of CrMoSiN coatings with various Mo contents in artificial seawater. *Applied Surface Science*. 2020;525:146629. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2020.146629>
 13. Ren X., Sun W., Tian S., Zhu C., Qin M., Yang Y., Wu W. Tribological and electrochemical behaviors of FeCoNiCrMo_x HEA coatings prepared by internal laser cladding on 316L steel tube. *Materials Characterization*. 2024;211:113906. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHAR.2024.113906>
 14. Niu D., Zhang X., Sui X., Shi Z., Lu X., Wang C., Wang Y., Hao J. Tailoring the tribo-corrosion response of (CrNbTiAlV)_xN_y coatings by controlling carbon content. *Tribology International*. 2023;179:108179. <https://doi.org/10.1016/J.TRIBOINT.2022.108179>
 15. Kafali M., Doleker K.M., Erdogan A., Sunbul S.E., Icin K., Yildiz A., Gok M.S. Wear, corrosion and oxidation characteristics of consolidated and laser remelted high entropy alloys manufactured via powder metallurgy. *Surface and Coatings Technology*. 2023;467:129704. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2023.129704>
 16. Zeng C., Neils A., Lesko J., Post N. Machine learning accelerated discovery of corrosion-resistant high-entropy alloys. *Computational Materials Science*. 2024;237:112925. <https://doi.org/10.1016/J.COMMATSCI.2024.112925>
 17. Li Q.H., Yue T.M., Guo Z.N., Lin X. Microstructure and corrosion properties of alcoCrFeNi high entropy alloy coatings deposited on AISI 1045 steel by the electrospark process. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*. 2013;44:1767–1778. <https://doi.org/10.1007/S11661-012-1535-4/FIGURES/15>
 18. Kuptsov K.A., Antonyuk M.N., Sheveyko A.N., Bondarev A.V., Ignatov S.G., Slukin P.V., Dwived P., Fraile A., Polcar T., Shtansky D.V. High-entropy Fe–Cr–Ni–Co–(Cu) coatings produced by vacuum electro-spark deposition for marine and coastal applications. *Surface and Coatings Technology*. 2023;453:129136. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2022.129136>
 19. Zhang C., Lu X., Zhou H., Wang Y., Sui X., Shi Z.Q., Hao J. Construction of a compact nanocrystal structure for (CrNbTiAlV)_xN_y high-entropy nitride films to improve the tribo-corrosion performance. *Surface and Coatings Technology*. 2022;429:127921. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2021.127921>
 20. Kuptsov K.A., Antonyuk M.N., Bondarev A.V., Sheveyko A.N., Shtansky D.V. Electrospark deposition of wear and corrosion resistant Ta(Zr)C–(Fe,Mo,Ni) coatings to protect stainless steel from tribocorrosion in seawater. *Wear*. 2021;486–487:204094. <https://doi.org/10.1016/J.WEAR.2021.204094>
 21. Sheveyko A.N., Kuptsov K.A., Antonyuk M.N., Bazlov A.I., Shtansky D.V. Electro-spark deposition of amorphous Fe-based coatings in vacuum and in argon controlled by surface wettability. *Materials Letters*. 2022;318:132195. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2022.132195>
 22. Сытченко А.Д., Фатыхова М.Н., Кузнецов В.П., Купцов К.А., Петржик М.И., Кудряшов А.Е., Кирюханцев Корнеев Ф.В. Покрытия на основе карбида тантала, полученные методами магнетронного распыления и электроискрового легирования, для повышения износостойкости деталей запорной арматуры. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2023;17(3):67–78. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-3-67-78>
- Sytchenko A.D., Fatykhova M.N., Kuznetsov V.P., Kuptsov K.A., Petrzhik M.I., Kudryashov A.E., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. TaC-based wear-resistant coatings obtained by magnetron sputtering and electro-spark deposition for wedge gate valve protection. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(3):67–78. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-3-67-78>

Сведения об авторах



Константин Александрович Купцов – к.т.н., ст. науч. сотрудник Научно-учебного центра (НУЦ) СВС МИСИС–ИСМАН

ORCID: 0000-0003-2585-0733

E-mail: kuptsov.k@gmail.com

Мария Николаевна Фатыхова – к.т.н., мл. науч. сотрудник НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН

ORCID: 0000-0001-6817-5999

E-mail: mariya.antonyuck@ya.ru

Александр Николаевич Шевейко – науч. сотрудник НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН

ORCID: 0000-0003-3704-515X

E-mail: sheveyko@mail.ru

Рафаэль Тагирович Исламов – лаборант-исследователь кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий Национального исследовательского технологического университета «МИСИС» (НИТУ МИСИС)

E-mail: livinoe@bk.ru

Александр Анатольевич Зайцев – к.т.н., ст. науч. сотрудник лаборатории «*In situ* диагностика структурных превращений» НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН

ORCID: 0000-0001-6934-9137

E-mail: aazaitsev@bk.ru

Дмитрий Владимирович Штанский – д.ф.-м.н., заведующий научно-исследовательским центром «Неорганические наноматериалы» НИТУ МИСИС, гл. науч. сотрудник НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН

ORCID: 0000-0001-7304-2461

E-mail: shtansky@shs.misis.ru

Information about the Authors

Konstantin A. Kuptsov – Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Scientific-Educational Center of SHS of MISIS–ISMAN

ORCID: 0000-0003-2585-0733

E-mail: kuptsov.k@gmail.com

Mariya N. Fatykhova – Cand. Sci. (Eng.), Junior Researcher of the Scientific-Educational Center of SHS of MISIS–ISMAN

ORCID: 0000-0001-6817-5999

E-mail: mariya.antonyuck@ya.ru

Aleksandr N. Sheveyko – Researcher of the Scientific-Educational Center of SHS of MISIS–ISMAN

ORCID: 0000-0003-3704-515X

E-mail: sheveyko@mail.ru

Rafael T. Islamov – Research Assistant of the Department of Powder Metallurgy and Functional Coating of National University of Science and Technology “MISIS” (NUST MISIS)

E-mail: livinoe@bk.ru

Aleksandr A. Zaitsev – Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Laboratory “*In situ* diagnostics of structural transformations” of the Scientific-Educational Center of SHS of MISIS–ISMAN

ORCID: 0000-0001-6934-9137

E-mail: aazaitsev@bk.ru

Dmitriy V. Shtansky – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Head of the Research Center “Inorganic Nanomaterials” of NUST MISIS, Chief Researcher of the Scientific-Educational Center of SHS of MISIS–ISMAN

ORCID: 0000-0001-7304-2461

E-mail: shtansky@shs.misis.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

К. А. Купцов – определение цели работы и концепции исследований, нанесение покрытий, описание результатов, подготовка текста статьи, формулировка выводов.

М. Н. Фатыхова – определение цели работы и концепции исследований, проведение микроструктурных исследований, электрохимических и трибокоррозионных испытаний, подготовка графического материала.

А. Н. Шевейко – описание электрохимических результатов.

Р. Т. Исламов – подготовка литературного обзора.

А. А. Зайцев – проведение рентгенофазового структурного анализа.

Д. В. Штанский – определение цели работы и концепции исследований.

K. A. Kuptsov – defined the research objectives and conceptual framework, applied the coatings, described the results, prepared the manuscript, and formulated the conclusions.

M. N. Fatykhova – defined the research objectives and conceptual framework, conducted microstructural studies, electrochemical and tribocorrosion tests, and prepared the graphical materials.

A. N. Sheveyko – described the electrochemical results.

R. T. Islamov – prepared the literature review.

A. A. Zaitsev – performed the XRD analysis.

D. V. Shtansky – defined the research objectives and conceptual framework.

Статья поступила 16.04.2024 г.
Доработана 06.05.2024 г.
Принята к публикации 13.05.2024 г.

Received 16.04.2024
Revised 06.05.2024
Accepted 13.05.2024



УДК 677.523

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-5-30-36>Научная статья
Research article

Влияние замасливающего агента на технологические свойства бескернового карбидокремниевое волокна

Д. В. Цыцаркина , П. А. Тимофеев

АО «Композит»

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

 tsytsarkinadv@inbox.ru

Аннотация. Проведено исследование влияния замасливателей различных рецептур на свойства бескернового карбидокремниевое волокна с точки зрения его технологических качеств. Исследованы замасливающие агенты составов ПМС-5, ПМС-10, ПМС-20 в изопропиловом спирте и ацетоне, водные эмульсии ПМС-200 с добавлением диспергатора IVP-317 и поливинилового спирта, водный раствор ПЭГ-400 (30 %), водный раствор крахмала (10 %). Оценка влияния замасливателя на технологические качества волокна осуществлялась путем проведения испытания образцов на прочность при растяжении, определения минимального радиусагиба, исследования морфологии поверхности замасленных волокон, способности исследуемого состава объединять филаменты в составе пучка и снижать пушение. Установлено, что замасливающие агенты, в качестве растворителя в которых используются ацетон и изопропиловый спирт, приводят к ухудшению технологических качеств обработанных волокон, значительному повышению их ломкости. Водный раствор полиэтиленгликоля (ПЭГ-400) (30 %) плохо распределялся по поверхности волокна и снизил прочностные характеристики образцов после обработки. Прочность образцов, обработанных водным раствором крахмала (10 %), по результатам испытания на растяжение оказалась близкой к прочности необработанных волокон. Данный состав повысил однородность пучка и показал наилучшие скрепляющие свойства на филаменты в его составе, однако повышенная ломкость волокон при изгибе после высыхания в значительной степени снизила их технологичность. Применение водной эмульсии ПМС-200 с IVP-317 способствовало повышению однородности и гибкости пучка, однако привело к ухудшению прочностных характеристик образцов по сравнению с чистым волокном. Наилучший результат показала эмульсия ПМС-200 с добавлением поливинилового спирта и диспергатора IVP-317. Данный состав повысил гибкость, уменьшил пушение, улучшил технологические качества обработанных волокон, незначительно при этом снизив прочность образцов. Полученные результаты позволяют считать водную эмульсию на основе полиметилсилоксана (ПМС-200) и поливинилового спирта наиболее эффективной в качестве замасливающего агента для бескернового карбидокремниевое волокна.

Ключевые слова: бескерновое карбидокремниевое волокно, SiC-волокно, текстильные замасливатели, эмульсирование, технологические свойства волокна

Для цитирования: Цыцаркина Д.В., Тимофеев П.А. Влияние замасливающего агента на технологические свойства бескернового карбидокремниевое волокна. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2024;18(5): 30–36. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-5-30-36>

The effect of an oiling agent on the technological properties of coreless silicon carbide fiber

D. V. Tsytarkina[✉], P. A. Timofeev

JSC “Kompozit”

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

✉ tsytarkinadv@inbox.ru

Abstract. A study was conducted to investigate the influence of oiling agents with various formulations on the properties of coreless silicon carbide fiber from the perspective of its technological qualities. The oiling agents investigated included formulations of PMS-5, PMS-10, PMS-20 in isopropyl alcohol and acetone, aqueous emulsions of PMS-200 with the addition of dispersant IVP-317 and polyvinyl alcohol, an aqueous solution of PEG-400 (30 %), and an aqueous solution of starch (10 %). The evaluation of the oiling agent’s impact on the technological properties of the fiber was carried out through tensile strength testing, determination of the minimum bending radius, examination of the surface morphology of the oiled fibers, and the ability of the tested composition to bundle filaments together and reduce fuzzing. It was found that oiling agents using acetone and isopropyl alcohol as solvents led to the deterioration of the technological qualities of the treated fibers, significantly increasing their brittleness. The aqueous solution of polyethylene glycol (PEG-400) (30 %) poorly distributed on the fiber surface and reduced the strength characteristics of the samples after treatment. The strength of the samples treated with an aqueous starch solution (10 %) was found to be close to that of untreated fibers in tensile testing. This composition improved the homogeneity of the bundle and exhibited the best bonding properties on the filaments within it, but the increased brittleness of the fibers after drying significantly reduced their technological efficiency. The use of PMS-200 aqueous emulsion with IVP-317 contributed to increased homogeneity and flexibility of the bundle but led to a deterioration in the strength characteristics of the samples compared to pure fiber. The best result was shown by the PMS-200 emulsion with the addition of polyvinyl alcohol and dispersant IVP-317. This composition increased flexibility, reduced fuzzing, and improved the technological properties of the treated fibers, with only a slight reduction in the strength of the samples. The results obtained suggest that the aqueous emulsion based on polymethylsiloxane (PMS-200) and polyvinyl alcohol is the most effective oiling agent for coreless silicon carbide fiber.

Keywords: coreless silicon carbide fiber, SiC fiber, textile oiling agents, emulsification, fiber technological properties

For citation: Tsytarkina D.V., Timofeev P.A. The effect of an oiling agent on the technological properties of coreless silicon carbide fiber. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(5):30–36. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-5-30-36>

Введение

Внедрение прогрессивных композиционных материалов является основой перспективного развития авиационной и ракетно-космической техники. Композиты на основе современных материалов находят широкое применение в производстве элементов и агрегатов для аэрокосмической отрасли промышленности [1–3].

Конструкции современных летательных аппаратов требуют минимальной массы, высокой надежности, жесткости и прочности узлов, максимального эксплуатационного ресурса конструкций, способных эффективно работать в условиях высоких температур и агрессивных окислительных сред.

Использование перспективных композитов с усовершенствованной технологией изготовления и внедрением новых материалов при их производстве играет ключевую роль в решении поставленных задач [4; 5]. Композиционные материалы, армированные непрерывными бескеровыми карбидокремниевыми волокнами с металлическими и керамическими матрицами применимы для различных узлов лета-

тельных аппаратов, эксплуатирующихся при высоких температурах: поворотных сопел силовых установок, клапанов для истечения выхлопных газов, направляющих поверхностей сопла двигателя и т.д. [6–14].

Карбидокремниевые волокна отличаются высокими прочностными характеристиками, достигающими 3 ГПа, модулем упругости 400 ГПа, низким содержанием кислорода в составе (менее 1 %), высокой окислительной стабильностью при повышенных температурах вплоть до 1500 °С [15; 16].

Приведенные данные позволяют рассматривать SiC-волокна в качестве перспективного армирующего компонента композитов, длительно работающих в агрессивных окислительных средах при высоких температурах эксплуатации [17; 18].

Области применения конечного изделия из композиционного материала в отдельных случаях требуют использования армирующего наполнителя в виде ткани. Создание текстильных преформ является непростой задачей ввиду повышенной ломкости SiC-волокон. Повышение пригодности карбидокремниевых волокон к текстильной переработке осуществляется путем применения замазливочных составов.

Введение операции эмульсирования, т.е. нанесения на поверхность волокна замасливателя, повышает технологические качества волокон и нитей на их основе, предупреждает обрывы и истирание в процессе формирования нити, уменьшает коэффициент трения при контакте высокомодульных керамических волокон с технологическим оборудованием, объединяет отдельные моноволокна, снижает динамический коэффициент трения и электризацию [19–22].

В качестве текстильных замасливателей для химических волокон наиболее часто применяемыми являются масла (минеральные и природные), поверхностно-активные вещества, составы на основе крахмала и органические полимеры [23–25].

Целью настоящей работы является исследование влияния различных рецептов замасливающих агентов на технологические свойства бескернового карбидокремниевое волокна.

Материалы и методы

Исследование осуществлялось на специально изготовленных для данной работы образцах в виде пучков непрерывных бескерновых карбидокремниевых волокон. Диаметр волокон составлял 14–20 мкм, а их количество в пучке было 150 шт.

В данной работе использовали замасливающие составы на основе кремнийорганических соединений (полиметилсилоксанов (ПМС)), полиэтиленгликоля (ПЭГ-400), поливинилового спирта (ПВС) и крахмала. В качестве растворителей применялись ацетон, изопропиловый спирт и вода.

Нанесение замасливателя на поверхность карбидокремниевое волокна производилось путем погружения пучка волокон в раствор с последующим мягким отжимом по следующей схеме (рис. 1): волокно с направляющего вала 1 опускалось в ванну с замасливателем 2, продвигалось роликом 3 и далее проходило через отжимные валки 4 для удаления излишков агента.

Прочность замасленных волокон при растяжении оценивалась на испытательной машине «Instron 5942» (Instron, США) по ГОСТ 32667 для образ-

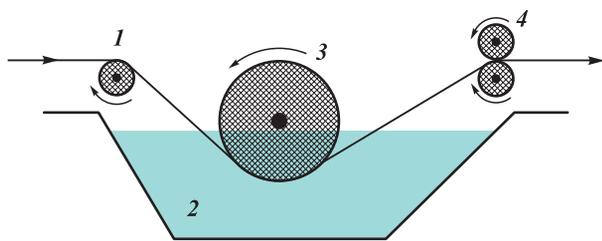


Рис. 1. Схема установки для замасливания непрерывных волокон

Fig. 1. Installation diagram for oiling continuous fibers



Рис. 2. Цилиндрическая оправка с переменным диаметром

Fig. 2. Cylindrical mandrel with variable diameter

цов с длиной рабочей части 25 мм и средним диаметром 17 мкм. Скорость растяжения захватов испытательной машины составляла 1,0 мм/с.

Исследование морфологии поверхности замасленных волокон производилось с применением сканирующего электронного микроскопа.

Гибкость карбидокремниевых волокон с нанесенным на их поверхность замасливателем оценивали по величине минимального радиуса изгиба образца вокруг цилиндрической оправки с переменным диаметром от 10 до 70 мм (рис. 2). Образец прикрепляли одним концом к поверхности измерительного диска, оборачивали вокруг него в прижатом состоянии и выдерживали 5 мин. Минимальным радиусом изгиба считали радиус измерительного диска, предшествующего измерительному диску, на котором произошло разрушение волокон.

Результаты и их обсуждение

Применение ацетона и изопропилового спирта в качестве растворителей потребовало использования низкомолекулярных полиметилсилоксановых жидкостей: ПМС-5, ПМС-10, ПМС-20. При тестировании данных замасливателей обработанные ими образцы волокон приобретали излишнюю ломкость, что связано с удалением придававшей им гибкость адсорбированной влаги с поверхности волокна, приводящим к значительному повышению пушения и обрывности (рис. 3).

Исследование гибкости волокон с использованием оправки показало разрушение более 80 % филаментов уже на первой ступени диаметром 70 мм.

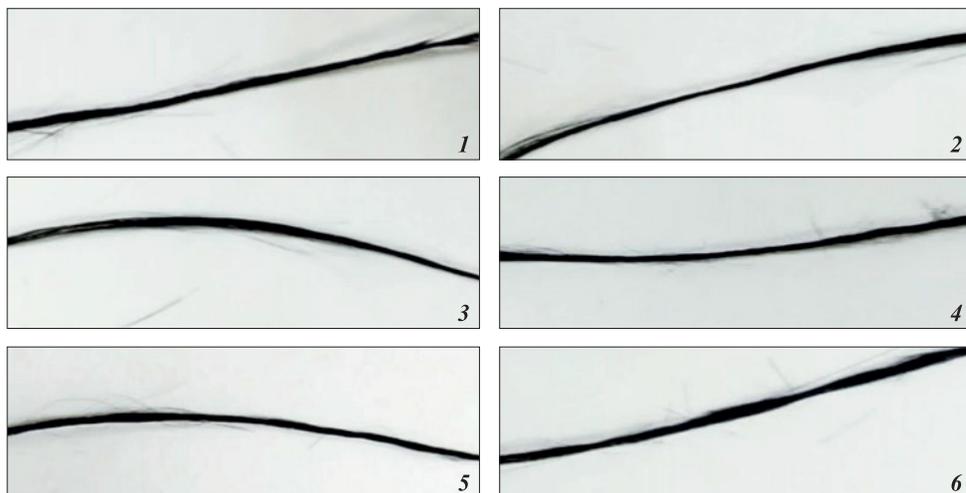


Рис. 3. Карбидокремниевые волокна с нанесенным замасливателем

1, 4 – ПМС-5; 2, 5 – ПМС-10; 3, 6 – ПМС-20

1–3 – растворитель ацетон; 4–6 – растворитель изопропиловый спирт

Fig. 3. Silicon carbide fibers with applied oiling agent

1, 4 – PMS-5; 2, 5 – PMS-10; 3, 6 – PMS-20

1–3 – solvent acetone; 4–6 – solvent isopropyl alcohol

Замасливающие составы, содержащие в качестве растворителей ацетон и изопропиловый спирт, показали свою неэффективность.

Применение замасливателей в виде водных эмульсий позволило использовать более высокомолекулярные жидкости повышенной вязкости (ПМС-200). Силиконовые водные эмульсии ПМС-200 и ПМС-200

с добавлением поливинилового спирта (ПВС) потребовали включения в состав диспергатора IVP-317, что улучшило смачиваемость волокон и способствовало стабилизации раствора в виде дисперсии.

Замасливатели данных рецептур показали высокую эффективность: равномерное распределение (рис. 4, а, б) и хорошую смачиваемость поверхности

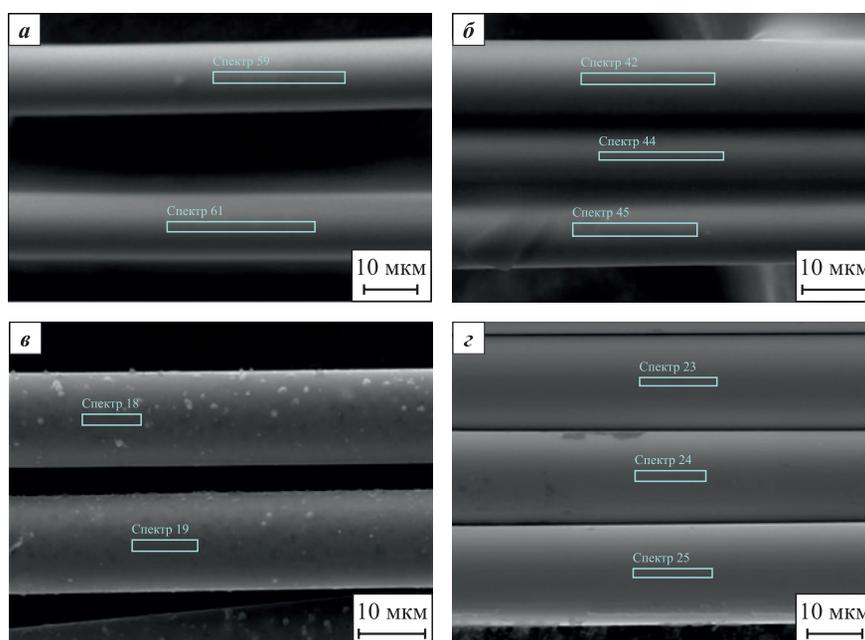


Рис. 4. Морфология поверхности карбидокремниевых волокон с нанесенными замасливателями (растворитель – вода)

а – эмульсия ПМС-200; б – эмульсия ПМС-200 с ПВС; в – раствор ПЭГ-400 (30 %); з – раствор крахмала (10 %)

Fig. 4. Morphology of silicon carbide fiber surfaces with applied oiling agents (solvent – water)

а – PMS-200 emulsion; б – PMS-200 emulsion with PVA; в – PEG-400 solution (30 %); з – starch solution (10 %)

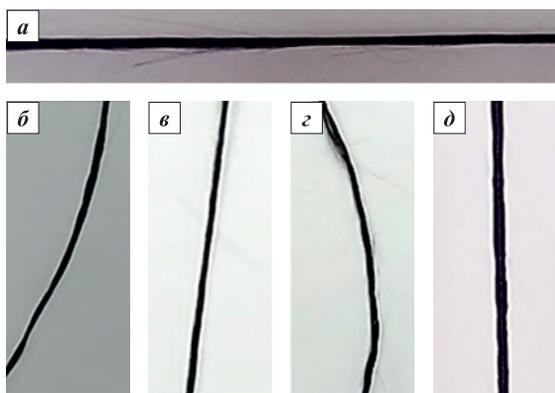


Рис. 5. Карбидокремниевые волокна

a – чистые волокна в пучке;
б–д – после обработки водной эмульсией ПМС-200 (*б*), водной эмульсией ПМС-200 с добавлением поливинилового спирта (*в*), водным раствором ПЭГ-400 (30 %) (*з*), водным раствором крахмала (10 %) (*д*)

Fig. 5. Silicon carbide fibers

a – pure fibers in a bundle;
б–д after treatment with an aqueous emulsion PMS-200 (*б*), an aqueous emulsion of PMS-200 with the addition of polyvinyl alcohol (*в*), an aqueous solution of PEG-400 (30 %) (*з*), an aqueous solution of starch (10 %) (*д*)

волокон, значительное снижение пушения и повышение однородности пучка волокон (рис. 5, б, в).

Добавление поливинилового спирта к водной эмульсии ПМС-200 позволило дополнительно повысить прочностные характеристики карбидокремниевых волокон и их технологические качества (см. таблицу).

Карбидокремниевые волокна, эмульсированные водными составами на основе полиметилсилоксана (ПМС-200 и ПМС-200 с добавлением поливинилового спирта), показали разрушение не более 1 % филаментов в составе пучка на оправке 10 мм, что является косвенным признаком повышения их технологических свойств для текстильной переработки (см. таблицу).

Кроме силиконовых жидкостей исследовали замасливающий состав, содержащий водный раствор полиэтиленгликоля ПЭГ-400 (30 %). Обработанные им волокна хуже смачивались, наблюдалась меньшая эффективность замасливания по сравнению с применением силиконовых жидкостей, отмечалось повышение ломкости филаментов (рис. 5, з). Данная проблема может быть объяснена низким сродством состава к карбидокремниевому волокну. При испытании образцов на цилиндрической оправке разрушалось более 40 % филаментов на ступени диаметром 40 мм.

Водный раствор крахмала (10 %) при нанесении на поверхность карбидокремниевых волокон показал хорошее распределение (рис. 4, з), отличную скрепляемость филаментов в составе пучка, снижение пушения (рис. 5, д), повышение прочности (см. таблицу). Однако после высыхания данный состав приводил к излишней ломкости волокон, что в значительной степени снижало их технологические свойства для дальнейшей текстильной переработки. Исследование гибкости волокон с применением оправки выявило разрушение порядка 20 % филаментов в пучке на ступени диаметром 60 мм.

В таблице представлены полученные результаты испытаний по определению минимального радиуса изгиба замасленных SiC-волокон, их прочностных характеристик (прочности при растяжении) относительно чистого волокна и описание морфологии поверхности.

Заключение

В ходе экспериментального исследования установлено, что замасливающие агенты, в качестве растворителя в которых используются ацетон и изопропиловый спирт, приводят к ухудшению технологических качеств обработанных волокон, значительному повышению ломкости, тем самым осложняя их

Влияние водных замасливающих составов на морфологию и свойства SiC-волокон

The effect of aqueous oiling compounds on the morphology and properties of SiC-fibers

Замасливающая жидкость	Распределение по поверхности волокна (морфология)	Результаты испытаний	
		Прочность на растяжение замасленных волокон относительно чистого волокна (100 % – исх.), %	Минимальный радиус изгиба при навивке на цилиндр, мм
Водная эмульсия ПМС-200, IVP-317	равномерное	62	15
Водная эмульсия ПМС-200, ПВС, IVP-317	равномерное	98	15
Водный раствор ПЭГ-400 (30 %)	плохое	84	50
Водный раствор крахмала (10 %)	равномерное	99	65

текстильную переработку. Водный раствор полиэтиленгликоля (ПЭГ-400) (30 %) показал неэффективность ввиду плохого распределения по поверхности волокна и снижения прочностных характеристик образцов после обработки (на 16 % по сравнению с чистым волокном). Наилучшее объединение филаментов в составе пучка и повышение его однородности наблюдались на образцах с нанесенным водным раствором крахмала (10 %). Прочность образцов по результатам испытания на растяжение оказалась близкой к прочности необработанных волокон: снижение всего на 1 %. Вместе с тем повышенная ломкость волокон при изгибе после высыхания данного состава в значительной степени снизила их технологичность, что вызовет трудности при текстильной переработке.

В ходе исследования было установлено, что применение замасливателей для бескерновых карбидокремниевых волокон в виде водных эмульсий является наиболее эффективным. Наилучший результат показала эмульсия ПМС-200 с добавлением поливинилового спирта и диспергатора IVP-317 – отмечались повышение гибкости, уменьшение пушения, улучшение технологических качеств обработанных волокон при незначительном снижении прочности образцов (на 2 % по сравнению с чистым волокном). Использование водной эмульсии ПМС-200 с IVP-317 также способствовало повышению однородности и гибкости пучка, однако привело к ухудшению прочностных характеристик образцов по сравнению с чистым волокном.

Полученные результаты позволяют считать водные эмульсии на основе полиметилсилоксановых жидкостей и поливинилового спирта наиболее технологичными при подготовке бескерновых карбидокремниевых волокон к текстильной переработке.

Список литературы / References

1. Братухин А.Г., Сироткин О.С., Сабодаж П.Ф., Егоров В.Н. Материалы будущего и их удивительные свойства. М.: Машиностроение, 1995. 127 с.
2. Братухин А.Г., Иванов Ю.Л., Марьин Б.Н., Меркулов В.И., Долотов Б.И., Макаров К.А., Муравьев В.И. Современные технологии авиастроения. М.: Машиностроение, 1999. 832 с.
3. Тялина Л.Н., Минаев А.М., Пручкин В.А. Новые композиционные материалы. Томск: ТГТУ, 2011. 82 с.
4. Буланов И.М., Воробей В.В. Технология ракетных и аэрокосмических конструкций из композиционных материалов. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1998. 516 с.
5. Голубев И.С., Самарин А.В. Проектирование конструкций летательных аппаратов. М.: Машиностроение, 1991. 512 с.
6. Naslain Roger R. SiC-matrix composites: Nonbrittle ceramics for thermo-structural application. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2005;2(2):75–84. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2005.02009.x>
7. Lewis D.A., Hogan M.T., McMahon J., Kinney S. Application of uncooled ceramic matrix composite power turbine blades for performance improvement of advanced turbo-shaft engines. In: *Proceedings of the 64th American Helicopter Society International Annual Forum* (Montreal, QC, Canada, April 29 – May 1, 2008). Vol. 2. P. 961–966.
8. DiCarlo J.A., Yun H.M., Morscher G.N., Bhatt R.T. SiC/SiC composites for 1200 °C and above. In: *Handbook of ceramic composites*. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2005. P. 77–98. https://doi.org/10.1007/0-387-23986-3_4
9. DiCarlo J.A., Yun H.M., Morscher G.N., Bhatt R.T. Advanced SiC/SiC ceramic composites for air-breathing and rocket propulsion engine components. In: *Proceedings of JANNAF Conference* (Charleston, SC, June 15, 2005). P. 5–22.
10. DiCarlo J.A., Yun H.M., Bhatt R.T., Easler T. Advanced SiC/SiC ceramic composites for hot-section aerospace components. In: *Proceedings of National Space & Missile Materials Symposium* (Summerlin, NV, June 27 – July 1, 2005). P. 77–82.
11. Brentnall W.D., Van Roode M., Norton P.F., Gates S., Rice J.L., Jimenez O., Miriyala O. Ceramic gas turbine development at solar turbines incorporated. In: *Ceramic gas turbine design and test experience*. Vol. 1. Eds. M. Van Roode, M.K. Ferber, D.W. Richerson. N.Y.: ASME Press, 2002. P. 155–192.
12. Lamourou F., Bouillon E., Cavalier J.C., Spriet P., Habarou G. An improved long life duration CMC for jet aircraft engine applications. In: *High temperature ceramic matrix composites*. Eds. W. Krenkel, R. Naslain, H. Schneider. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. P. 783–788. <https://doi.org/10.1002/3527605622.ch119>
13. Dongming Zhu. Aerospace ceramic materials: Thermal, environmental barrier coatings and SiC/SiC ceramic matrix composites for turbine engine applications. *Materials Science*. 2018;219884.
14. Narottam P. Bansal, Jacques Lamon. Ceramic matrix composites: Materials, modeling and technology. New Jersey: The American Ceramic Society, 2015. 695 p.
15. Афанасов И.М., Лазорьяк Б.И. Высокотемпературные керамические волокна. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. 51 с.
16. Berger M.H. Fine ceramic fibers: from microstructure to high temperature mechanical behavior. *Ceramic Transactions*. 2003;153:3–26. <https://doi.org/10.1002/9781118406892.ch1>
17. Schönfeld K. Interaction of fiber matrix bonding in SiC/SiC ceramic matrix composites. *Journal of the European Ceramic Society*. 2019;39(13):3557–3565. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.05.025>
18. Christin F. Design, fabrication and application of C/C, C/SiC and SiC/SiC composites. In: *High temperature ceramic matrix composites*. Eds. W. Krenkel, R. Naslain, H. Schneider. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. P. 729–743. <https://doi.org/10.1002/3527605622.ch112>
19. Пакшвер А.Б., Мельников Б.Н., Усенко В.А., Соловьев А.Н., Кукин Г.Н. Свойства и особенности переработки химических волокон. Под ред. А.Б. Пакшвера. М.: Химия, 1975. 495 с.

20. Фротшер Г. Химия и физическая химия текстильных вспомогательных материалов. Т. 2. М.: Гизлегпром, 1958. 200 с.
21. Степанова Т.Ю. Эмульсирование как способ модификации свойств поверхности текстильных волокон. Иваново: ИГХТУ, 2011. 118 с.
22. Arabov J., G'ofurov Q., Rajapov O. The effect of emulsification of chemical fiber on the properties of yarn. *Textile Journal of Uzbekistan*. 2020;9(1):9.
23. Воронков М.Г., Макарская В.М. Аппретирование текстильных материалов. Новосибирск: Наука, 1978. 78 с.
24. Филинковская Е.Ф., Серебрякова З.Г. Текстильно-вспомогательные вещества в производстве химических волокон. М.: Химия, 1970. 265 с.
25. Назарова М.В. Теоретические основы процессов подготовительных операций ткацкого производства. Волгоград: ВолгГТУ, 2015. 188 с.

Сведения об авторах



Information about the Authors

Дарья Васильевна Цыцаркина – инженер-технолог, АО «Композит»

ORCID: 0009-0001-5867-4513

E-mail: tsytsarkinadv@inbox.ru

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

ORCID: 0000-0001-7448-8086

E-mail: 02421@kompozit-mv.ru

Darya V. Tsytsarkina – Process Engineer, JSC “Kompozit”

ORCID: 0009-0001-5867-4513

E-mail: tsytsarkinadv@inbox.ru

Pavel A. Timofeev – Cand. Sci. (Eng.), Head of the Department of Ceramic-matrix composite materials, JSC “Kompozit”

ORCID: 0000-0001-7448-8086

E-mail: 02421@kompozit-mv.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

Д. В. Цыцаркина – определение цели работы, приготовление образцов, проведение экспериментов, написание статьи.

П. А. Тимофеев – научное руководство, участие в обсуждении результатов.

D. V. Tsytsarkina – defined the research objectives, prepared samples, conducted experiments, and authored the article.

P. A. Timofeev – provided scientific guidance and participated in the discussion of the results.

Статья поступила 24.11.2023 г.
Доработана 03.06.2024 г.
Принята к публикации 05.06.2024 г.

Received 24.11.2023
Revised 03.06.2024
Accepted 05.06.2024



УДК 621.793

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-5-37-43>Научная статья
Research article

Исследование эрозионной стойкости защитных покрытий ZrBN, осажденных методом реакционного импульсного магнетронного распыления

А. Д. Чертова¹, А. В. Леванов², Б. Б. Мешков³,
Е. А. Левашов¹, Ф. В. Кирюханцев-Корнеев¹

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

² Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
Россия, 119991, г. Москва, Ломоносовский пр-т, 27, к. 4

³ АО «Научно-исследовательский институт технического стекла им. В. Ф. Солинова»
Россия, 117218, г. Москва, ул. Кржижановского, 29, к. 5

kiruhancev-korneev@yandex.ru

Аннотация. Покрытия ZrBN были получены методом реакционного импульсного магнетронного распыления с использованием мишени ZrB₂ при варьировании длительности импульса. Состав и структуру покрытий исследовали методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии, оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда и спектроскопии комбинационного рассеяния света, а также рентгенофазового анализа. Оптические свойства изучали методом спектрофотометрии. Эрозионную стойкость определяли при лазерном воздействии. Покрытия ZrBN были аморфными и характеризовались плотной бездефектной структурой и равномерным распределением элементов по толщине. По данным спектроскопии комбинационного рассеяния света, покрытия содержали связи B–N и Zr–N. Покрытия характеризовались высоким оптическим коэффициентом пропускания 70–90 % в диапазоне длин волн 450–1300 нм. Коэффициент отражения покрытий составлял 9–26 %. Значение показателя преломления повышалось от 1,7 до 3,0 при увеличении длины волны от 200 до 1200 нм. Эрозионные испытания показали, что подложка из стекла хрупко разрушается при воздействии лазера мощностью 20–60 Вт. Все покрытия успешно защищают стеклянную подложку от эрозионного износа: ширина и глубина зоны эрозии стеклянной подложки уменьшаются в 1,3 и 4,5 раза соответственно. Покрытие, полученное при оптимальной длительности импульса, обладает лучшей эрозионной стойкостью, что может быть обусловлено его более высокой адгезионной прочностью.

Ключевые слова: импульсное магнетронное распыление, аморфные покрытия, ZrBN, оптические свойства, эрозионная стойкость

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-13-00085).

Для цитирования: Чертова А.Д., Леванов А.В., Мешков Б.Б., Левашов Е.А., Кирюханцев-Корнеев Ф.В. Исследование эрозионной стойкости защитных покрытий ZrBN, осажденных методом реакционного импульсного магнетронного распыления. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2024;18(5):37–43.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-5-37-43>

Erosion resistance of ZrBN protective coatings deposited by reactive pulsed magnetron sputtering

A. D. Chertova¹, A. V. Levanov², B. B. Meshkov³,
E. A. Levashov¹, Ph. V. Kiryukhantsev-Korneev¹ 

¹ National University of Science and Technology “MISIS”

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

² M.V. Lomonosov Moscow State University

4 Bld, 27 Lomonosovskiy Prosp., Moscow 119991, Russia

³ JSC “Research Institute of Technical Glass n.a. V.F. Solinov”

5 Bld, 29 Krzhizhanovskiy Str., Moscow 117218, Russia

 kiruhancev-korneev@yandex.ru

Abstract. ZrBN coatings were deposited by reactive pulsed magnetron sputtering using a ZrB₂ target while varying the pulse duration. The composition and structure of the coatings were studied using scanning and transmission electron microscopy, energy dispersive, optical emission and glow discharge Raman spectroscopy, as well as X-ray diffraction. Optical properties were studied by spectrophotometry. Erosion resistance was determined under laser exposure. All coatings were amorphous, had a dense, defect-free structure and a uniform distribution of elements throughout the thickness. According to Raman spectroscopy, the coatings contain B–N and Zr–N bonds. The coatings were characterized by high optical transmittance of 70–90 % in the wavelength range 450–1300 nm. The reflectivity of coatings was 9–26 %. The refractive index value increases from 1.7 to 3.0 as the wavelength increases from 200 to 1200 nm. The glass substrate is fragile destroyed during erosion at a power of 20–60 W. All coatings successfully protect the glass substrate from erosive wear: the application of ZrBN coatings leads to a reduction in the width and depth of the erosion zone of the glass substrate by 1.3 and 4.5 times, respectively. The coating obtained at the optimal pulse duration has better erosion resistance, which may be due to its higher adhesive strength.

Keywords: pulsed magnetron sputtering, ZrBN, amorphous films, optical properties, erosion resistance

Acknowledgements: This work was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation (project No. 24-13-00085).

For citation: Chertova A.D., Levanov A.V., Meshkov B.B., Levashov E.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. Erosion resistance of ZrBN protective coatings deposited by reactive pulsed magnetron sputtering. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(5):37–43. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-5-37-43>

Введение

Одной из актуальных проблем при эксплуатации элементов оптической техники (линзы, призмы, зеркала, интерферометры и т.д.) является износ в результате эрозионного воздействия, что оказывает сильное влияние на их срок службы. Поэтому важным направлением при разработке новых устройств точной оптики можно считать разработку оптических покрытий [1]. Оптические покрытия должны обладать не только высоким коэффициентом пропускания, хорошей отражательной способностью, но и повышенной эрозионной стойкостью [2].

Для защиты деталей оптических устройств, подверженных износу, наиболее часто применяются оксидные покрытия ZrO₂, Ta₂O₅ и др., обладающие достаточно широкой прозрачной областью спектра и высокими показателями преломления [3; 4]. Однако оксидные покрытия обладают низкой твердостью, ГПа: 7 (Nb₂O₅) [5], 8 (TiO₂) [6], 10 (SiO₂) [7] и 13 (In₂O₃) [8], а также имеют плохую стойкость к образованию царапин и характеризуются структурой с повышенной дефектностью, что оказывает негативное влияние

на износостойкость [9]. В последнее время все большее внимание уделяется исследованию нитридов переходных металлов – таких, как Ti, Zr, Cr, Nb, Mo, Ta и т.д., которые обладают удовлетворительными оптическими свойствами в комбинации с хорошей износостойкостью [10]. Сравнительное исследование твердых покрытий TiN и TiAlN показало, что легирование алюминием способствует росту износостойкости в условиях теплового воздействия [11]. Среди TiN, HfN и ZrN покрытие из нитрида циркония обладает более высокими оптическими характеристиками [12]. Введение бора в состав покрытий ZrN позволяет повысить твердость и износостойкость, а также улучшить оптические характеристики покрытий.

Ранее нами были разработаны износостойкие покрытия ZrBN с высокой термической стабильностью и высоким оптическим коэффициентом пропускания (до 90 %) [13], что было связано с высокой объемной долей фазы BN. Установлены закономерности влияния частоты и длительности импульсов при осаждении покрытий ZrBN методом импульсного магнетронного распыления (PMS) на их структуру, оптические свойства, твердость, упруго-пла-

стические характеристики, износостойкость в условиях трения–скольжения и абразивного воздействия [14; 15]. Защитные свойства покрытий ZrBN в условиях эрозионного воздействия требуют дополнительного изучения. Важно отметить, что покрытие ZrBN является хорошей модельной композицией, на базе которой могут быть разработаны в дальнейшем более сложные многокомпонентные структуры на основе перспективной гетерофазной керамики [16].

Целью настоящей работы являлось исследование структуры, оптических характеристик и стойкости к эрозионному воздействию покрытий ZrBN, полученных методом PMS.

Материалы и методы исследований

Покрытия Zr–B–N были нанесены методом реакционного импульсного магнетронного распыления (PMS) с использованием мишени ZrB₂. Для осаждения покрытий применялась установка на базе откачивающей системы УВН-2М, принципиальная схема которой представлена в работе [17]. В качестве рабочей газовой среды использовался азот (99,999 %), давление которого составляло 0,1–0,2 Па.

Электропитание магнетрона осуществлялось с помощью блока «Pinnacle Plus 5×5» (Advanced Energy, USA). Его мощность составляла 1 кВт, сила тока и напряжение находились на уровне 2 А и 400–500 В соответственно, частота была равна 350 кГц, а длительность импульсов составляла, мкс: 0,4 (покрытие 1), 0,7 (покрытие 2) и 1,1 (покрытие 3). Распыление проводилось в течение 40 мин.

В качестве подложек применялись пластины из бесцветного оптического стекла К8. Перед нанесением покрытий подложки подвергались очистке в ультразвуковой установке в течение 5 мин в среде изопропилового спирта. Ионная очистка подложек проводилась потоком ионов Ar⁺ с использованием ионного источника щелевого типа при ускоряющем напряжении 2,5 кВ в течение 20 мин. Время осаждения покрытий составляло 40 мин.

Структурные исследования покрытий выполняли с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) на микроскопе «Hitachi S-3400N», оснащенный прибором «NORAN 7 Thermo», просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа JEM-2100 (Jeol), а также оптической спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР) на установке PROFILER-2 (Horiba Jobin Yvon) [18]. Ламели покрытий для ПЭМ-исследований были подготовлены методом ионного травления на высокоточной двухлучевой ионно-травящей установке PIPS II (Gatan Inc., США). Спектры комбинационного рассеяния света были получены с помощью

прибора «LabRam HR800» (Horiba JY), оснащенного источником зеленого (514 нм) лазерного луча. Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли в CuK_α-излучении ($\lambda = 0,154$ нм) на дифрактометре «Phaser D2» (Bruker). Оптические характеристики определялись в диапазоне длин волн 380–1300 нм с помощью спектрофотометра «Photon-RT».

Исследование стойкости покрытий к эрозионному воздействию проводилось на лабораторной установке «LaserPRO Spirit». Мощность CO₂-лазера устанавливалась на уровне 20, 40 и 60 Вт. Отрезок и время воздействия составляли 10 мм и 2 с соответственно. Дорожки были исследованы с помощью оптического микроскопа «Axiovert 25» (Carl Zeiss) и оптического профилометра «WYKO-NT1100 Veeco».

Результаты и их обсуждение

Все элементы в покрытиях были равномерно распределены по глубине, уровень примесей (С и О) находился в пределах 0,7–1,8 ат. %. Все покрытия, независимо от длительности импульсов, имели близкий элементный состав, ат. %: 14 ± 2 Zr, 46 ± 2 В, 40 ± 2 N. Толщина и скорость роста покрытий составляли 1,3–1,5 мкм и 32–39 нм/мин соответственно. Покрытия Zr–B–N обладали плотной однородной структурой без выраженных столбчатых элементов, характерных для азотсодержащих ионно-плазменных покрытий [19].

На рис. 1 представлены типичные электронограмма и светлопольное изображение структуры, рентгенограмма и спектр комбинационного рассеяния света для покрытия 2.

На электронограммах (рис. 1, а) наблюдалось широкое кольцо, что свидетельствует о наличии аморфной фазы. На рентгенограмме (рис. 1, б) отмечено гало в диапазоне $2\theta = 20 \div 40^\circ$, что также подтверждает аморфное состояние покрытий. Для уточнения фазового состава покрытий использовалась спектроскопия комбинационного рассеяния света (рис. 1, в). На спектре присутствуют выраженные пики в положениях 1360 и 1490 см⁻¹, которые можно отнести к фазе BN [20]. В диапазоне длин волн $\lambda = 600 \div 1200$ см⁻¹ наблюдаются пики, соответствующие фазе ZrN [21].

На рис. 2, а, б представлены спектрально-угловые зависимости коэффициентов пропускания (T) и отражения (R) от длины волны (λ) для покрытия 2. Спектры T и R имеют колебательный характер, что связано с эффектом интерференции. Покрытия ZrBN характеризовались показателем $T = 70 \div 87$ % в диапазоне длин волн 450–1300 нм (рис. 2, а). При этом значения R находились в пределах 9–26 % в зависимости от длины волны. Стоит отметить, что коэффициент пропускания покрытий ZrBN сравним с его значениями для традиционных оксидных покрытий Zr–O,

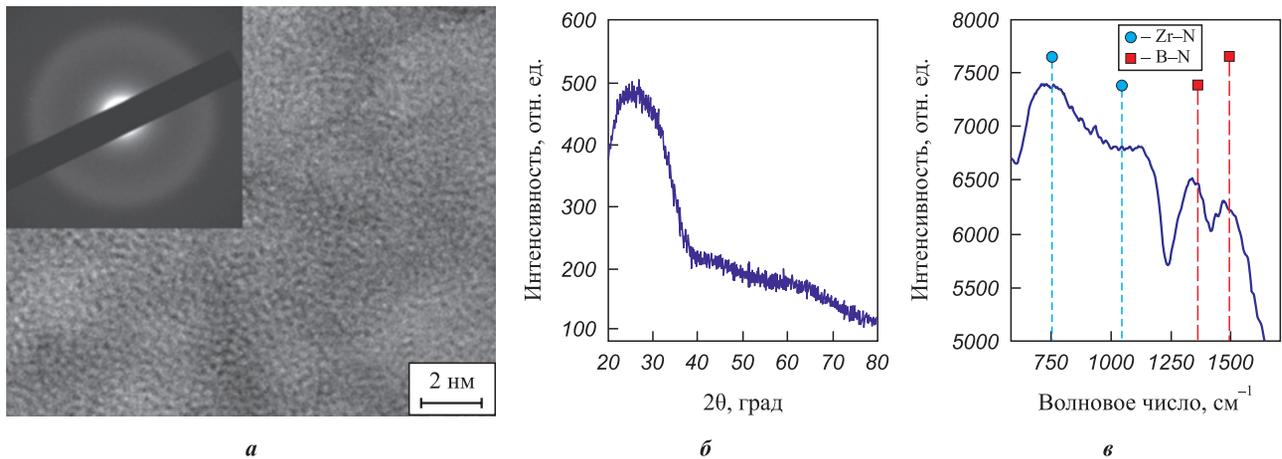


Рис. 1. Светлопольное изображение структуры и электронограмма (а), рентгенограмма (б) и спектр комбинационного рассеяния света (в) для покрытия 2

Fig. 1. BF TEM image, SAED (a), XRD pattern (b), and Raman spectra (c) for coating 2

Zr–Al–O и нитридных цирконийсодержащих покрытий ZrSiN ($T = 70\div 90\%$) [22; 23].

Интерференционный характер кривых пропускания и отражения позволил определить дисперсионные зависимости показателя преломления (n) (рис. 2, в). По мере увеличения длины волны от 400 до 900 нм показатель преломления постепенно снижался с 2,29 до 2,06, что указывает на сильное поглощение видимого света за счет свободных электронов и более слабое поглощение инфракрасного излучения. Можно отметить, что покрытия ZrN характеризуются более слабым поглощением видимого света: значение показателя преломления возрастает с 1,7 до 3,0 при увеличении длины волны от 200 до 1200 нм [19].

СЭМ-изображения поверхности образцов непокрытой подложки и покрытий 1–3 после эрозионного воздействия мощностью 20 Вт представлены на рис. 3, а. Ширина дорожки для непокрытой подложки составляла 222 мкм. Нанесение покрытий 1, 2 и 3 привело к снижению ширины дорожки на 5, 7 и 21 % соответственно. При увеличении мощности до 40 и 60 Вт (рис. 3, б, в) на поверхности подложки

наблюдалось образование трещин и сколов по границе дорожек, в то время как для покрытий, испытанных в аналогичных условиях, трещины и отслоения отсутствовали. Минимальной шириной дорожки 222 и 237 мкм при мощностях 40 и 60 Вт характеризовалось покрытие 3, при этом для подложки фиксировались значения 292 и 296 мкм (рис. 3).

Таким образом, за счет осаждения покрытия 3 ширина дорожки снизилась в 1,3 раза по сравнению с подложкой из стекла.

Дорожки после эрозионного воздействия также были исследованы методом оптической профилометрии. Наиболее яркие результаты представлены на рис. 4. Из двухмерных профилей видно, что непокрытая подложка из стекла разрушается неравномерно. Более интенсивное разрушение материала происходит в заключительный момент сканирования (рис. 4, а, область отмечена стрелкой). Данный эффект может быть обусловлен повышенной хрупкостью, низкими термостойкостью и теплопроводностью стеклянной подложки. Максимальная глубина в центральной части дорожки составляла ~9 мкм (рис. 4, а).

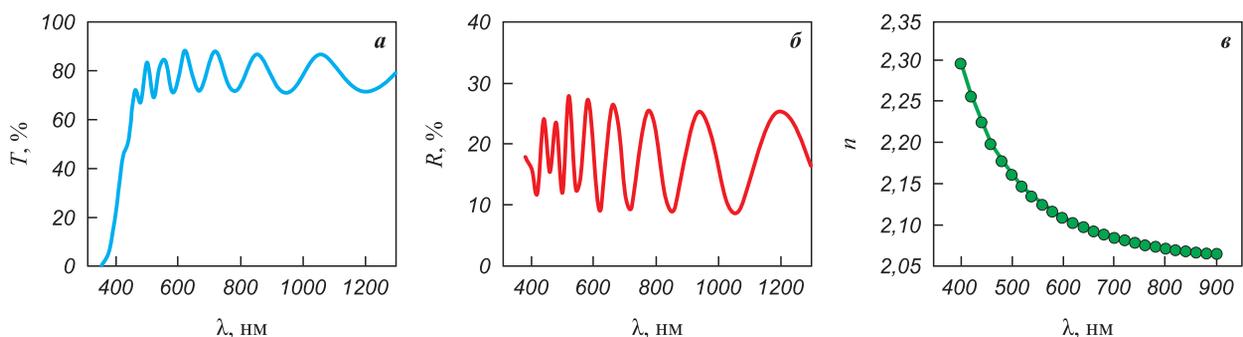


Рис. 2. Коэффициенты оптического пропускания (а) и отражения (б), показатель преломления (в) для покрытия 2

Fig. 2. Transmittance (a), reflection (b), and the refractive index (c) of coating 2

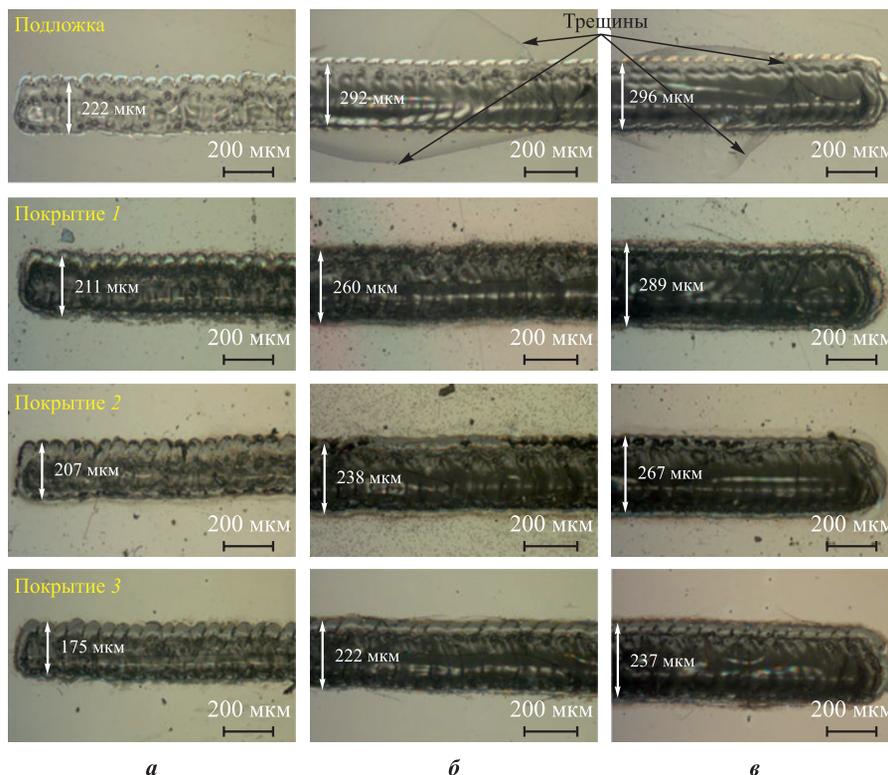


Рис. 3. СЭМ-изображения дорожек после эрозионных испытаний для непокрытой подложки и покрытий ZrBN 1, 2, 3 при мощности эрозионного воздействия 20 (а), 40 (б) и 60 (в) Вт

Fig. 3. SEM-images of tracks after erosion test for uncoated substrate and ZrBN coatings 1, 2, 3 for 20 (a), 40 (b) and 60 (c) W

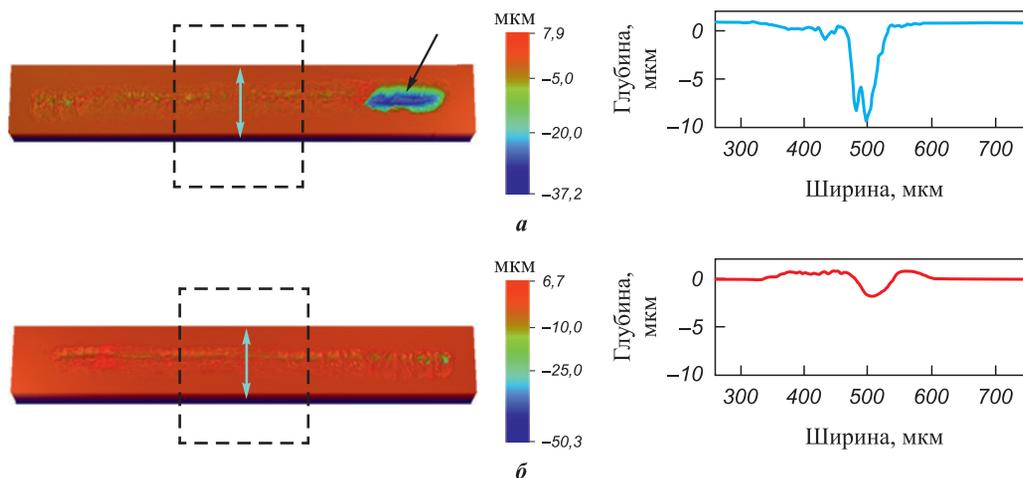


Fig. 4. 3D и 2D-профили дорожек после эрозионных испытаний для непокрытой подложки (а) и покрытия 3 (б)

Fig. 4. 3D and 2D track profiles after erosion test for uncoated substrate (a) and coating 3 (b)

Для покрытий ZrBN, на примере образца 3 (рис. 4, б), хрупкого разрушения не наблюдалось, дорожка была равномерной.

Максимальная глубина по центру дорожки для всех покрытий составляла около 2 мкм, что в 4,5 раза ниже данных, полученных для непокрытой подложки из стекла.

Таким образом, все покрытия успешно защищают стеклянную подложку от эрозионного воздействия.

Наилучшей стойкостью обладает покрытие 3, что может быть связано с его более высокими трещиностойкостью и адгезионной прочностью [15].

Заклучение

Методом импульсного магнетронного распыления при варьировании длительности импульсов были получены аморфные покрытия ZrBN тол-

щиной 1,3–1,5 мкм. Покрытия характеризовались плотной однородной структурой. Коэффициенты пропускания и отражения в диапазоне длин волн 450–1300 нм составили 70–87 % и 9–26 % соответственно. Показатель преломления находился в интервале от 2,29 до 2,06 в диапазоне $\lambda = 400\div 900$ нм. Эксперименты по определению эрозионной стойкости показали, что подложка из стекла растрескивается и интенсивно разрушается в процессе эксперимента. Нанесение покрытий ZrBN препятствует растрескиванию подложки, а также снижает ширину и глубину зоны эрозии в 1,3 и 4,5 раза соответственно.

Список литературы / References

- Hu C., Guo K., Li Y., Gu Z., Quan J., Zhang S., Zheng W. Optical coatings of durability based on transition metal nitrides. *Thin Solid Films*. 2019;688:137339. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.05.058>
- Mishra S.K., Kumar V., Tiwari S.K., Mishra T., Angula G., Adhikari S. Development and degradation behavior of protective multilayer coatings for aluminum reflectors for solar thermal applications. *Thin Solid Films*. 2016;619:202–207. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.10.067>
- Zhu Y., Ma M., Zhang P., Cai W., Li D., Xu C. Preparation of sol-gel ZrO₂ films with high laser-induced damage threshold under high temperature. *Optics Express*. 2019;27(26):37568–37578. <https://doi.org/10.1364/OE.27.037568>
- Zhang P., Lin D., Zhu Y., Cai W., Li D., Xu C. *In-situ* high temperature laser-induced damage of sol-gel Ta₂O₅ films with different dual additives. *Thin Solid Films*. 2020;693:137723. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.137723>
- Mazur M., Szymańska M., Kaczmarek D., Kalisz M., Wojcieszak D., Domaradzki J., Placido F. Determination of optical and mechanical properties of Nb₂O₅ thin films for solar cells application. *Applied Surface Science*. 2014;301:63–69. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.01.144>
- Krishna D.S.R., Sun Y., Chen Z. Magnetron sputtered TiO₂ films on a stainless steel substrate: selective rutile phase formation and its tribological and anti-corrosion performance. *Thin Solid Films*. 2011;519(15):4860–4864. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.01.042>
- Mazur M., Wojcieszak D., Kaczmarek D., Domaradzki J., Song S., Gibson D., Placido F., Mazur P., Kalisz M., Poniedzialek A. Functional photocatalytically active and scratch resistant antireflective coating based on TiO₂ and SiO₂. *Applied Surface Science*. 2016;380:165–171. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.226>
- Yang L., Zhu J., Bai J., Zhu Y., Dai B., Yu H., Jia Z., Han J. Plasma exposure inducing crystallization of indium oxide film with improved electrical and mechanical properties at room temperature. *Journal of Materials Science*. 2014;49:5955–5960. <https://doi.org/10.1007/S10853-014-8314-0>
- Fryauf D.M., Phillips A.C., Kobayashi N.P. Corrosion barriers for silver-based telescope mirrors: comparative study of plasma-enhanced atomic layer deposition and reactive evaporation of aluminum oxide. *Journal of Astronomical Telescopes, Instruments, and Systems*. 2015;1(4):044002. <https://doi.org/10.1117/1.JATIS.1.4.044002>
- Gaković B.M., Trtica M., Nenadović T., Gredić T. Transversely excited atmospheric CO₂ laser-induced damage of TiN and (Ti,Al)N coatings. *Applied Surface Science*. 1999;143(1-4):78–84. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(98\)00903-9](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(98)00903-9)
- Jafari M., Rogström L., Andersson J.M., Birch J., Gibmeier J., Jöesaar M.J., Kiefer D., Odén M. Thermal degradation of TiN and TiAlN coatings during rapid laser treatment. *Surface and Coatings Technology*. 2021;422:127517. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127517>
- Patsalas P. Zirconium nitride: A viable candidate for photonics and plasmonics? *Thin Solid Films*. 2019;688:137438. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.137438>
- Kiryukhantsev-Korneev P.V., Sytchenko A.D., Kozlova N.S., Zabelina E.V., Skryleva E.A., Kaplansky Y.Y., Vakhrushev R.A., Levashov E.A. Structure and properties of protective amorphous ZrBN coating. *Surface and Coatings Technology*. 2022;448:128849. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128849>
- Kiryukhantsev-Korneev P.V., Levashov E.A. Transparency effect in Zr–B–N coatings obtained by magnetron sputtering of ZrB₂ target. *Technical Physics Letters*. 2020;46(2):179–181. <https://doi.org/10.1134/S1063785020020224>
- Kiryukhantsev-Korneev P.V., Sytchenko A.D., Levashov E.A. The effect of pulse duration on the structure and mechanical, tribotechnical, and optical characteristics of Zr–B–N coatings obtained by the PMS method. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2021;57(6):1222–1230. <https://doi.org/10.1134/S2070205121060125>
- Houska J., Steidl P., Vlcek J., Martan J. Thermal, mechanical and electrical properties of hard B₄C, BCN, ZrBC and ZrBCN ceramics. *Ceramics International*. 2016;42(3):4361–4369. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.115>
- Kiryukhantsev-Korneev P.V., Sytchenko A.D., Sviridova T.A., Sidorenko D.A., Andreev N.V., Klechkovskaya V.V., Polčák J., Levashov E.A., Effects of doping with Zr and Hf on the structure and properties of Mo–Si–B coatings obtained by magnetron sputtering of composite targets. *Surface and Coatings Technology*. 2022;442:128141. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128141>
- Кирюханцев-Корнеев Ф.В. Анализ элементного состава покрытий с использованием высокочастотной оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2012;48(5):488–494. <https://doi.org/10.1134/S207020511205005X>

19. Pilloud D., Dehlinger A.S., Pierson J.F., Roman A., Pichon L. Reactively sputtered zirconium nitride coatings: structural, mechanical, optical and electrical characteristics. *Surface and Coatings Technology*. 2003; 174–175:338–344.
[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00613-3](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00613-3)
20. Chang J., Zhang H., Cao J. Ultrahigh sensitive and selective triethylamine sensor based on h-BN modified MoO₃ nanowires. *Advanced Powder Technology*. 2022;33(2): 103432. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2022.103432>
21. Rizzo A., Valerini D., Capodici L., Mirengi L., Di Benedetto F., Protopapa M.L. Reactive bipolar pulsed dual magnetron sputtering of ZrN films: the effect of duty cycle. *Applied Surface Science*. 2018;427(A):994–1002.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.032>
22. Musil J., Sklenka J., Cerstvy R. Transparent Zr–Al–O oxide coatings with enhanced resistance to cracking. *Surface and Coatings Technology*. 2012;206(8-9):2105–2109.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.09.035>
23. Pilloud D. Influence of the silicon concentration on the optical and electrical properties of reactively sputtered Zr–Si–N nanocomposite coatings. *Materials Science and Engineering: B*. 2006;131(1-3):36–39.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2006.03.017>

Сведения об авторах



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

Александр Владимирович Леванов – к.х.н, доцент химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

 **ORCID:** 0000-0003-1529-717X

 **E-mail:** chem.alexander@yandex.ru

Борис Борисович Мешков – к.т.н., начальник лаборатории оптических покрытий АО «Научно-исследовательский институт технического стекла им. В. Ф. Солинова»

 **E-mail:** meshkov-bb@yandex.ru

Евгений Александрович Левашов – д.т.н., проф., акад. РАЕН, зав. кафедрой порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) 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., профессор кафедры ПМиФП НИТУ МИСИС, зав. лабораторией «*In situ* диагностика структурных превращений» НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН

 **ORCID:** 0000-0003-1635-4746

 **E-mail:** kiruhancev-korneev@yandex.ru

Information about the Authors

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

 **ORCID:** 0000-0002-8668-5877

 **E-mail:** alina-sytchenko@yandex.ru

Alexander V. Levanov – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the Department of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University

 **ORCID:** 0000-0003-1529-717X

 **E-mail:** chem.alexander@yandex.ru

Boris B. Meshkov – Cand. Sci. (Eng.), Head of the Optical Coatings Laboratory, JSC “Research Institute of Technical Glass n. a. V. F. Solinov”

 **E-mail:** meshkov-bb@yandex.ru

Evgeniy A. Levashov – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Acad. of the Russian Academy of Natural Science, Head of the Department of Powder Metallurgy and Functional Coatings (PM&FC) NUST “MISIS”, Director 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 PM&FC of NUST “MISIS”, Head of the Laboratory “*In situ* Diagnostics of Structural Transformations” of SHS-Center of MISIS–ISMAN

 **ORCID:** 0000-0003-1635-4746

 **E-mail:** kiruhancev-korneev@yandex.ru

Вклад авторов



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

А. В. Леванов – проведение исследований методом комбинационного рассеяния света.

Б. Б. Мешков – исследование оптических свойств.

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

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

Contribution of the Authors

A. D. Chertova – conducting structural studies, analysis of research results, preparation of the text, formulation of conclusions.

A. V. Levanov – Raman study.

B. B. Meshkov – study of optical properties.

E. A. Levashov – tasks establishing, correction of manuscript and conclusions.

Ph. V. Kiryukhantsev-Korneev – coating deposition by magnetron sputtering, correction of manuscript, discussion of the results, general management.

Статья поступила 05.09.2024 г.
 Доработана 24.09.2024 г.
 Принята к публикации 26.09.2024 г.

Received 05.09.2024
 Revised 24.09.2024
 Accepted 26.09.2024



УДК 621.791.927.5 + 620.178.165

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-5-44-54>

Научная статья
Research article



Формирование износостойких покрытий в процессе электродуговой наплавки с ультразвуковыми колебаниями

Д. В. Прияткин [✉], А. А. Артемьев, В. И. Лысак

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

[✉ priyatkin.dv@mail.ru](mailto:priyatkin.dv@mail.ru)

Аннотация. Исследование посвящено изучению влияния ультразвуковых колебаний, вводимых в кристаллизующийся металл сварочной ванны через присадочную проволоку в процессе автоматической электродуговой наплавки порошковой проволокой, на особенности формирования износостойкого покрытия из сплава 280X14Г6Н6МЗТ2Б2. Выявлено влияние ультразвуковых колебаний на структурно-фазовый состав и твердость наплавленного покрытия, а также его износостойкость при нормальной и повышенной до 600 °С температурах в условиях воздействия газообразного потока. Изучен характер разрушения тонких поверхностных слоев изношенных покрытий. Установлено, что микроструктура покрытия состоит из карбидной эвтектики на основе аустенита, обладающего повышенной пластичностью и достаточно высокой прочностью за счет легирования хромом и молибденом, что способствует надежному закреплению в нем упрочняющих фаз, представленных карбидами Mo_2C , $(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Mo})_x\text{C}_y$ и Me_xC_y . Показано, что под действием высокочастотных акустических колебаний в структуре сплава исчезают крупные первичные карбиды Me_xC_y , на 25 % увеличивается объемная доля аустенита при снижении доли карбидов типа Me_xC_y , а также наблюдается перераспределение легирующих элементов между аустенитом и карбидной фазой. Установлено, что формирование тонкопластинчатой эвтектики обуславливает изменения в механизме изнашивания сплава: прослойки твердого раствора демпфируют сдвиговые деформации при ударах абразивных частиц, а пластическое течение аустенитной матрицы формирует вокруг образующихся обломков карбидов металлическую связку, снижая вероятность их выкрашивания. Это способствует повышению на 18 % стойкости сплава к высокотемпературному газообразному изнашиванию, которая превосходит показатель зарубежного промышленного аналога.

Ключевые слова: износостойкие покрытия, карбиды, аустенит, электродуговая наплавка, ультразвуковые колебания, присадочная проволока, высокотемпературное газообразное изнашивание

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-13-00354, <https://rscf.ru/project/23-13-00354>.

Для цитирования: Прияткин Д.В., Артемьев А.А., Лысак В.И. Формирование износостойких покрытий в процессе электродуговой наплавки с ультразвуковыми колебаниями. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2024;18(5):44–54. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-5-44-54>

Formation of wear-resistant coatings during electric arc surfacing with ultrasonic vibrations

D. V. Priyatkin , A. A. Artem'ev, V. I. Lysak

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

 priyatkin.dv@mail.ru

Abstract. The study focuses on investigating the influence of ultrasonic vibrations introduced into the crystallizing metal of the weld pool through filler wire during automated electric arc surfacing with flux-cored wire, on the formation characteristics of a wear-resistant coating made from the 280Cr14Mn6Ni6Mo3Ti2Nb2 alloy. The effect of ultrasonic vibrations on the structural-phase composition, hardness, and wear resistance of the surfaced coating is analyzed, particularly under normal and elevated temperatures up to 600 °C in conditions of exposure to a gas-abrasive flow. The failure pattern of the thin surface layers of the worn coatings is also studied. It was established that the microstructure of the coating consists of a carbide eutectic based on austenite, which possesses increased ductility and sufficiently high strength due to alloying with chromium and molybdenum. This ensures reliable retention of reinforcing phases represented by Mo_2C , $(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Mo})_x\text{C}_y$, and Me_xC_y carbides. It is shown that under the influence of high-frequency acoustic vibrations, large primary Me_xC_y carbides disappear from the alloy structure, the volume fraction of austenite increases by 25 %, and the proportion of Me_xC_y -type carbides decreases. Additionally, a redistribution of alloying elements between the austenite and carbide phases is observed. The formation of a fine lamellar eutectic leads to changes in the wear mechanism of the alloy: hard solution layers dampen shear deformations caused by impacts of abrasive particles, while the plastic flow of the austenitic matrix forms a metallic binder around the broken carbide fragments, reducing the likelihood of their detachment. This results in an 18 % increase in the alloy's resistance to high-temperature gas-abrasive wear, surpassing the performance of an international industrial counterpart.

Keywords: wear-resistant coatings, carbides, austenite, electric arc surfacing, ultrasonic vibrations, filler wire, high-temperature gas-abrasive wear

Acknowledgements: This research was supported by a grant from the Russian Science Foundation No. 23-13-00354, <https://rscf.ru/project/23-13-00354>.

For citation: Priyatkin D.V., Artem'ev A.A., Lysak V.I. Formation of wear-resistant coatings during electric arc surfacing with ultrasonic vibrations. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(5):44–54. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-5-44-54>

Введение

Промышленное оборудование при эксплуатации подвергается абразивному изнашиванию, резко снижающему его ресурс за счет изменения размеров, формы и состояния рабочих поверхностей деталей [1; 2]. Так, например, детали промышленных вентиляторов, тягодутьевых машин, твердотопливных котлов, газотурбинных установок подвергаются воздействию абразивных частиц, переносимых высокоскоростным потоком нагретых газов. Необходимость замены изношенных деталей обуславливает значительные экономические потери из-за длительных простоев оборудования при проведении ремонтных работ [2–4]. Повысить срок службы деталей рационально путем упрочнения их поверхности износостойкими сплавами [4; 5].

Одним из основных кинематических параметров, определяющим характер и интенсивность разрушения изнашиваемой поверхности, является угол ее атаки газоабразивным потоком [6; 7]. При малых углах атаки (20–30°) и температурах до 600 °C, характерных для работы тягодутьевых машин, в механизме деструкции поверхности доминирует пластическое отеснение металла, а также его микрорезание, что

обуславливает низкую износостойкость пластичных материалов [8–10]. Более предпочтительны в этих условиях сплавы на основе железа с композиционной структурой, состоящей как из крупных, так и дисперсных твердых карбидов, распределенных в объеме пластичной матрицы [11; 12].

Задача получения на поверхности деталей износостойких покрытий большой толщины наиболее универсально и эффективно решается электродуговой наплавкой порошковой проволокой [1; 13]. Применение порошковой проволоки дает возможность получать покрытия практически любого химического состава, обеспечивающего им требуемые эксплуатационные свойства [14; 15]. При этом динамическое воздействие колебаниями ультразвукового диапазона (от 18 кГц) на кристаллизующиеся в процессе наплавки сплавы – один из известных технологических приемов, позволяющих изменить их структурно-фазовый состав, повысить износостойкость, снизить вероятность образования внутренних дефектов и др. [16–18]. Такие изменения обусловлены образованием в расплаве стоячих волн, характеризующихся наличием чередующихся областей сжатия и разрежения. Генерация в данных областях высоких плотностей энергии проявляется в возникновении

вторичных эффектов (кавитации, акустических потоков, радиационного давления, сил вязкого трения), создающих специфические условия кристаллизации металлического расплава [19; 20]. Данные эффекты способствуют интенсификации физико-химических процессов: дегазации, диффузии, диспергирования структуры металла, коагуляции различных фаз и др. [21; 22].

Из всех известных способов передачи ультразвуковых колебаний (УЗК) кристаллизующемуся расплаву сварочной ванны применение с этой целью присадочной (волноводной) проволоки представляет наибольший практический интерес [23]. В этом случае появляется возможность воздействовать на расплав вблизи фронта кристаллизации, где наблюдается наиболее заметный эффект от акустической обработки. Использование в качестве волновода порошковой проволоки дает возможность легировать, а также армировать и модифицировать наплавленный металл тугоплавкими частицами, при этом УЗК могут способствовать более равномерному их распределению в объеме расплава [24; 25]. Вместе с тем необходимо отметить, что в научно-технических публикациях недостаточно полно раскрыты взаимосвязи влияния УЗК на структуру и свойства наплавленных абразивостойких сплавов.

Цель работы заключается в исследовании влияния УЗК на структурно-фазовый состав и стойкость к газоабразивному изнашиванию при температурах до 600 °С покрытия из опытного сплава 280X14Г6Н6МЗТ2Б2, наплавленного электродуговым способом.

Применяемые материалы и методы исследования

При формировании износостойкого покрытия электродуговой наплавкой в защитном газе в качестве электродной использовали экспериментальную порошковую проволоку (ПП) диаметром 2,8 мм. В качестве оболочки ПП применяли ленту из стали 08кп толщиной 0,25 мм, а наполнителем проволоки служили металлические порошки хрома, никеля, молибдена, ниобия, титана, железа, а также порошок графита. Компонентный состав наполнителя рассчитывали исходя из условия получения в наплавленном сплаве эвтектической структуры с вязкой и пластичной аустенитной матрицей, стабилизированной углеродом, никелем и марганцем, способной надежно удерживать твердые фазы в виде карбидов хрома, титана, ниобия и молибдена [26].

На поверхности пластин из стали СтЗсп в один слой толщиной 6–7 мм формировали износостойкое покрытие, химический состав которого был следующий, мас. %:

C	2,7–2,9	Mo	3,0–3,14
Cr	13,5–15,0	Nb	2,0–2,1
Ni	5,7–6,0	Ti	2,0–2,15
Mn	6,0–6,2	Fe	основа

Для защиты расплавленного металла от атмосферного воздуха использовали газообразный аргон. Для сравнения износостойкости экспериментального покрытия с показателями промышленных аналогов изготавливали способом электродуговой наплавки покрытиями электродами Weartrode 65T (ESAB) образцы из сплава 600X23Б7М7С2В2Ф.

В качестве присадочной (волноводной) проволоки применяли порошковую проволоку диаметром 2 мм, изготовленную с оболочкой из стальной ленты толщиной 0,5 мм и наполнителем в виде железного порошка.

Химический состав наплавленного покрытия определяли с использованием оптико-эмиссионного спектрометра «Oxford Instruments PMI-MASTER PRO». Металлографические исследования проводили с помощью оптической (микроскоп «Carl Zeiss Axiovert 40 MAT») и электронной (растровый электронно-ионный микроскоп «FEI Versa 3D») микроскопии. Шлифы для металлографических исследований подготавливали на шлифовальном станке «MP-1B Time Group Inc.».

Для выполнения микрорентгеноспектрального анализа структурных составляющих покрытия и построения карт распределения легирующих элементов по поверхности микрошлифов применяли энергодисперсионный рентгеновский детектор «Apollo X-SDD», установленный на микроскопе «Versa 3D». Определение объемных долей структурных составляющих покрытия выполняли путем совместного анализа в программе «Image J» карт распределения химических элементов по поверхности микрошлифов путем вычисления занимаемой ими площади.

Рентгенофазовый анализ наплавленных покрытий проводили на рентгеновском дифрактометре «Bruker D8 Advance Eco» с вертикальным θ - θ гониометром. Съемку исследуемых образцов выполняли в излучении медного анода ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) при следующем режиме: напряжение на рентгеновской трубке – 40 кВ; ток накала – 25 мА; время экспозиции – 1 с; шаг сканирования – $0,02^\circ$. Идентификацию фаз в покрытиях осуществляли с использованием программного обеспечения Diffrac.EVA, снабженного лицензионной базой данных «Powder Diffraction File-2» (The International Center for Diffraction Data).

ДюрOMETрические испытания наплавленного покрытия производили по методу Роквелла (шкала С) с использованием твердомера «ТН-500 Time Group Inc.».

Сопротивление наплавленного покрытия газоабразивному изнашиванию при нормальной и повы-

шенной до 600 °С температурах оценивали по методике экспресс-испытаний, изложенной в работе [27]. Образец покрытия, представляющий собой пластину размером 40×16×3,5 мм, нагревали проходящим током и воздействовали на него струей разогретого сжатого воздуха, смешанного с абразивными частицами кварцевого песка со средним размером 260 мкм. Стабильность температурного режима испытаний обеспечивали контролем температуры образца с помощью термопары ВР5/20, подключенной к аналого-цифровому преобразователю ЛА-20 USB, обеспечивающему вывод показаний на экран персонального компьютера посредством программного обеспечения «PowerGraph». Параметры испытаний были следующие: время испытаний – 120 с, давление воздуха в системе – 3 атм, угол атаки поверхности образца газоабразивным потоком – 30°.

В качестве критерия износостойкости использовали величину удельного износа (ξ , г/кг), определяемую по формуле

$$\xi = \Delta m / \Delta m_a,$$

где Δm – потеря массы испытанного образца, г; m_a – масса затраченного в процессе испытания абразива,

кг. Потерю массы образцов измеряли с точностью до 0,0001 г на аналитических весах «Shinko Denshi VIBRA HT-124RC».

Изучение характера пластической деформации тонких поверхностных слоев изношенных покрытий выполняли с помощью электронно-ионного микроскопа путем изготовления методом ионного травления микросечений поверхности с предварительным нанесением на нее слоя платины.

Техника формирования наплавленных покрытий

Электродуговую наплавку покрытия (рис. 1) экспериментальной ПП выполняли с использованием сварочного автомата «A2 Mini Master» (ESAB), снабженного устройством для ввода УЗК в сварочную ванну посредством волноводной проволоки.

В электронейтральной волноводной проволоке, которая постоянно погружена в сварочную ванну и подается в нее с постоянной скоростью, генерируются изгибные колебания частотой 20,6 кГц с помощью совершающего продольные колебания ультразвукового пьезоэлектрического преобразователя. Расплавление проволоки происходит как за счет

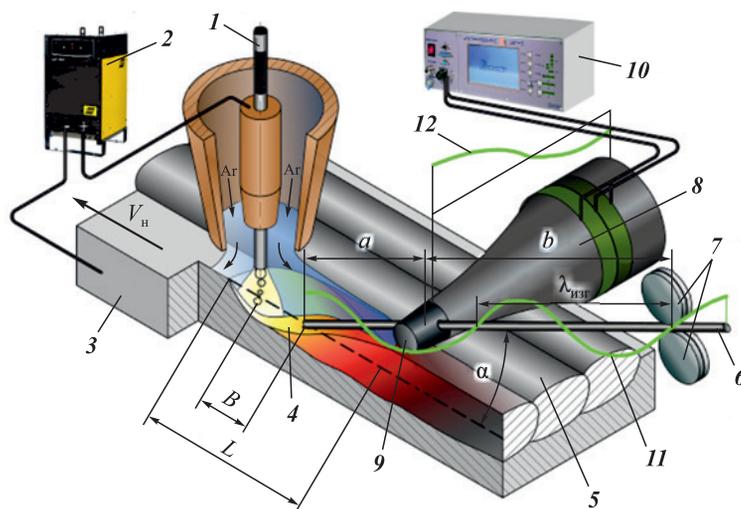


Рис. 1. Принципиальная схема формирования наплавленного покрытия с воздействием УЗК

- 1 – электродная проволока; 2 – сварочный источник тока; 3 – наплавляемая пластина; 4 – сварочная ванна; 5 – наплавленное покрытие; 6 – волноводная проволока; 7 – ролики подающего механизма; 8 – ультразвуковой преобразователь; 9 – узел передачи колебаний волноводной проволоке; 10 – ультразвуковой генератор; 11, 12 – распределение амплитуды изгибных и продольных колебаний соответственно; $\lambda_{изг}$ – длина изгибной волны; B – расстояние между волноводной и электродной проволоками; a – вылет волноводной проволоки; b – расстояние от места подвода УЗК до роликов подающего механизма; α – угол наклона волноводной проволоки; L – длина сварочной ванны; $V_{н}$ – скорость наплавки

Fig. 1. Schematic diagram of the formation of the surfaced coating with the influence of USV

- 1 – electrode wire; 2 – welding power source; 3 – plate to be surfaced; 4 – weld pool; 5 – surfaced coating; 6 – waveguide wire; 7 – rollers of the feeding mechanism; 8 – ultrasonic transducer; 9 – vibration transmission node to the waveguide wire; 10 – ultrasonic generator; 11, 12 – distribution of the amplitude of bending and longitudinal vibrations, respectively; $\lambda_{изг}$ – bending wavelength; B – distance between the waveguide and electrode wires; a – extension of the waveguide wire; b – distance from the point of USV input to the feeding mechanism rollers; α – inclination angle of the waveguide wire; L – length of the weld pool; $V_{н}$ – surfacing speed

Технологические параметры режима наплавки

Surfacing process parameters

Сварочный ток $I_{св}$, А	Напряжение на дуге U_d , В	Скорость наплавки V_n , м/ч	Расстояние между проволоками B , мм	Скорость подачи волноводной проволоки $V_{пд}$, м/ч	Угол ввода волноводной проволоки α , град	Частота УЗК f , кГц	Амплитуда УЗК ζ , мкм	Расход защитного газа (Ar), л/мин
290–330	25–26	14–15	17	28–29	30	20,6	11	14–16

тепла, выделяющегося в реакционной зоне сварки, так и благодаря теплу, генерируемому в самой проволоке при прохождении через нее УЗК [28]. Для достижения максимальной амплитуды колебаний конца волноводной проволоки в сварочной ванне ее вылет (a) должен быть кратен половине длины изгибных волн ($\lambda_{изг}$), а ролики подающего механизма должны контактировать с проволокой в узле колебаний на расстоянии b от торца преобразователя (рис. 1). Это способствует снижению потерь энергии колебаний в процессе наплавки, так как система получается акустически замкнутой.

Источником питания ультразвукового преобразователя служил ультразвуковой генератор УЗГ 4-2 компании «Ультразвук-резонанс» (г. Екатеринбург). Электрическая мощность, потребляемая преобразователем в процессе наплавки, составляла 200 Вт. Контроль амплитуды и частоты акустических колебаний осуществляли способом бесконтактной лазерной виброметрии с использованием вибromетра «Polytec VibroFlex Neo».

Наплавку выполняли на стальные пластины размером $200 \times 150 \times 12$ мм с перекрытием валиков, равным 30 % от их ширины. Для предотвращения образования трещин в наплавленном покрытии производили предварительный подогрев пластин до температуры 300 ± 20 °С и обеспечивали их замедленное охлаждение после наплавки. Температуру перед наплавкой контролировали инфракрасным пирометром ТЕХНОАС С-20.4.

Источником сварочного тока (ток постоянный, «+» на электроде) служил тиристорный выпрямитель ESAB LAF 1001. Технологические и акустические параметры режима наплавки (см. таблицу) подбирали экспериментально, исходя из задачи получения хорошо сформированного, бездефектного наплавленного покрытия при минимальной величине проплавления основного металла. Основные параметры режима наплавки покрытий с воздействием ультразвуковых колебаний и без них не отличались.

Расстояние (B) между электродной и присадочной проволоками, зависящее от длины сварочной ванны (L), – один из наиболее важных технологических параметров данного процесса, от которого зависит качество формирования наплавленного покрытия,

равномерность расплавления присадочной проволоки и стабильность ультразвуковой обработки сварочной ванны. При использовании волноводной ПП диаметром 2 мм и скорости ее подачи в сварочную ванну 28–29 м/ч расстояние B должно находиться в диапазоне 0,37–0,57 от длины ванны L [28]. При введении проволоки в ванну за верхней границей данного диапазона наблюдаются дефекты формирования наплавленного покрытия, а при ее подаче в непосредственной близости к электрической дуге ультразвуковая обработка невозможна, поскольку волноводная проволока расплавляется над сварочной ванной.

Введение проволоки в сварочную ванну под углом 30° к наплавляемой поверхности позволяет обеспечить полное ее расплавление в широком диапазоне скоростей подачи.

Результаты и их обсуждение

Экспериментально установлено, что воздействие УЗК при наплавке покрытия из сплава 280X14Г6Н6М3Т2Б2 приводит к значительным структурным изменениям в нем (рис. 2). Микроструктура покрытия, сформированного без акустического воздействия на кристаллизующийся сплав – заэвтектическая с крупными первичными карбидами иглообразной и пластинчатой формы (рис. 2, а, б). Совместный микрорентгеноспектральный и рентгенофазовый анализ покрытий показал, что твердый раствор карбидной эвтектики состоит из легированного γ -Fe, а основная часть упрочняющей фазы представлена карбидами типа Me_7C_3 и Me_3C_2 , где Me – хром, железо, марганец и молибден (рис. 3). В структуре также присутствуют относительно равномерно распределенные по объему дисперсные твердые фазы, представленные комплексными карбидами $(Ti, Nb, Mo)_x C_y$ и монокарбидами Mo_2C со средним размером частиц 3,5 мкм и 1,6 мкм соответственно. Дефектов типа трещин, отслоений от основного металла, пор и т.д. в наплавленном покрытии не обнаружено.

Воздействие высокочастотных акустических колебаний приводит к исчезновению в структуре покрытия крупных кристаллов первичных карбидов $Me_x C_y$

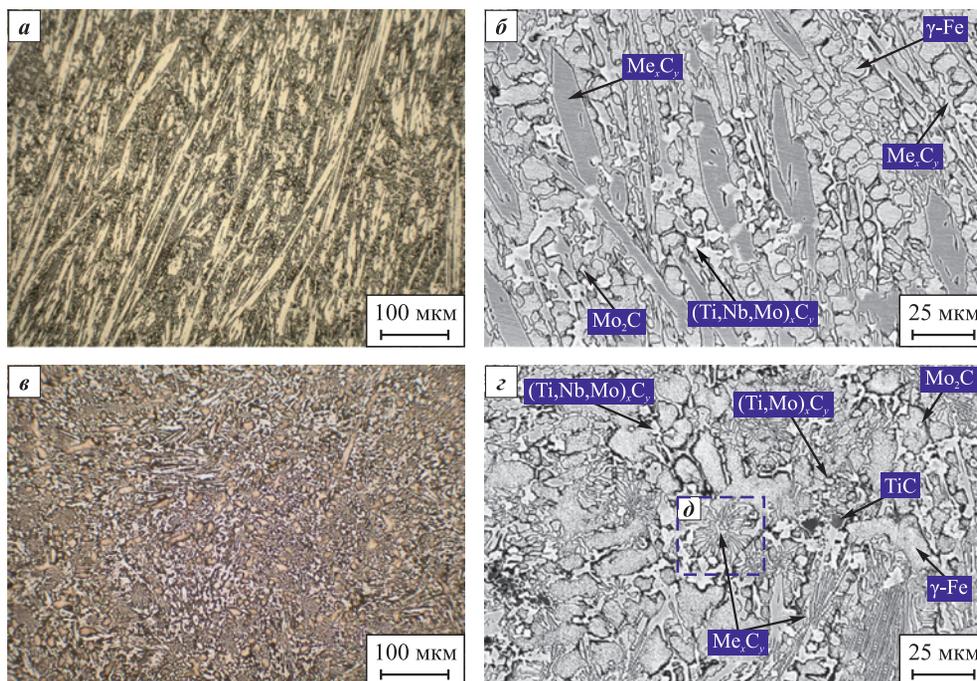


Рис. 2. Микроструктура покрытия, наплавленного без УЗК (а, б) и с воздействием УЗК (в, г)
 а, в – оптическое изображение; б, г – электронное изображение; д – «розетка» карбида Me_xC_y

Fig. 2. Microstructure of the coating surfaced without USV (a, б) and with USV (в, г):
 а, в – optical image; б, г – electron image; д – “rosette” of Me_xC_y carbide

и некоторому диспергированию аустенитно-карбидной эвтектики (рис. 2, в, г), что сопровождается появлением характерных «розеток», состоящих из пластинчатых карбидов, разделенных прослойками твердого раствора. Помимо карбидов $(Ti,Nb,Mo)_x C_y$

и Mo_2C в сплаве появляется небольшое количество карбидов $(Ti, Mo)_x C_y$ и TiC .

Установлено, что высокочастотные колебания присадочной проволоки обуславливают ее дополнительный подогрев. Это способствует снижению эффекта «захолаживания» сварочной ванны, проявляющегося в классических процессах наплавки с «холодной» присадкой в уменьшении ее длины. В исследуемом процессе при скорости подачи проволоки 28–29 м/ч длина ванны уменьшается на величину не более 4 %. При этом доля присадочного металла в наплавленном очень мала и составляет 1,0–1,2 мас. %. Таким образом, изменения в структуре исследуемого сплава связаны именно с воздействием на процесс его кристаллизации акустических колебаний, а не с переохлаждением расплава сварочной ванны или изменением его химического состава.

Механизм трансформации микроструктуры наплавленного покрытия под воздействием УЗК заключается в следующем. В отсутствие акустического воздействия из расплава сварочной ванны кристаллизуются крупные первичные карбиды $Me_x C_y$, между которыми формируется аустенитно-карбидная эвтектика. При возбуждении в расплаве высокочастотных акустических колебаний процесс кристаллизации происходит в условиях механического воздействия ударных волн, образующихся при возникновении в расплаве кавитации, которые разрушают расту-

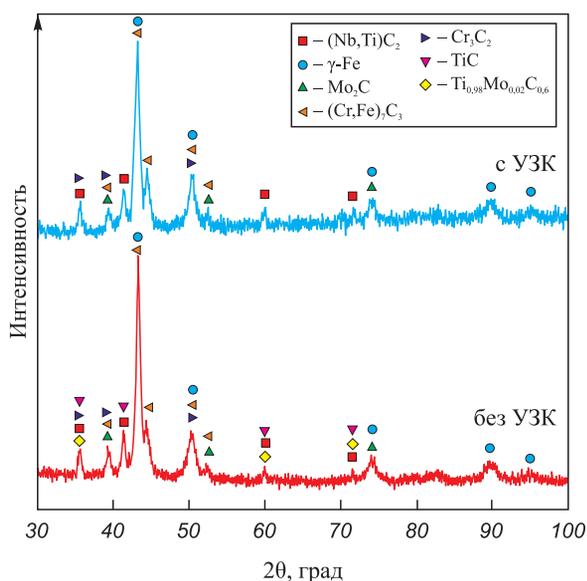


Рис. 3. Результаты рентгенофазового анализа покрытий, наплавленных с воздействием УЗК и без них

Fig. 3. Results of X-ray phase analysis of coatings surfaced with and without USV

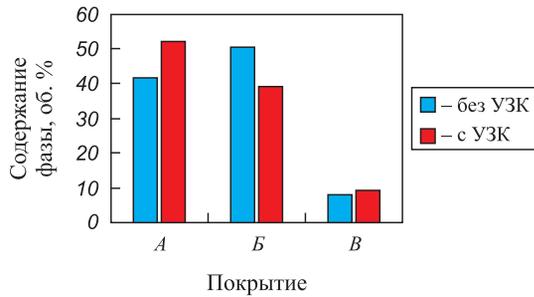


Рис. 4. Количественное распределение фаз в структуре покрытия, наплавленного с воздействием УЗК и без него
А – аустенит, Б – карбиды типа Me_xC_y ,
В – карбиды типа $(Ti,Nb,Mo)_x C_y$, $(Ti, Mo)_x C_y$, Mo_2C и TiC

Fig. 4. Volume fraction of structural components in the surfaced alloy with and without USV

А – austenite, Б – Me_xC_y , carbides,
В – $(Ti,Nb,Mo)_x C_y$, $(Ti, Mo)_x C_y$, Mo_2C , and TiC carbides

щие кристаллы карбидов. Формирующиеся обломки карбидов переносятся акустическими потоками по фронту кристаллизации и служат дополнительными центрами кристаллизации. Зарождению упрочняющих фаз на этих обломках в расплаве может способствовать пониженное под воздействием УЗК поверхностное натяжение на межфазных границах.

Изменение кинетики кристаллизации наплавленного сплава под воздействием акустической обработки приводит к росту на 25 % объемной доли аустенита (рис. 4), при этом содержание карбидов Me_xC_y пропорционально снижается, а содержание дисперсных карбидов $(Ti,Nb,Mo)_x C_y$ и Mo_2C изменяется незначительно.

Изменение объемной доли структурных составляющих в наплавленном сплаве сопровождается перераспределением между ними легирующих элементов (рис. 5), что влияет на их механические свойства. Установлено, что содержание молибдена в аустените снижается в 2 раза, а содержание хрома, наоборот, увеличивается на 20 %, что может способствовать повышению жаропрочности матрицы сплава. Это сопровождается пропорциональным падением доли хрома в карбидах Me_xC_y и ростом содержания в них железа, марганца и молибдена, что может снижать их микротвердость. Содержание молибдена в карбидах $(Ti,Nb,Mo)_x C_y$ сокращается практически в 5 раз, а соотношение в них Ti/Nb (в ат. %) увеличивается с 1,05 до 1,2, что, согласно [29], может способствовать повышению микротвердости данных карбидов.

Установлено, что структурные изменения в наплавленном покрытии, происходящие под воздействием УЗК, не оказывают влияния на его твердость, но обуславливают повышение в среднем на 18 % его стойкости к высокотемпературному газоабразивному изнашиванию (рис. 6). При этом износостойкость

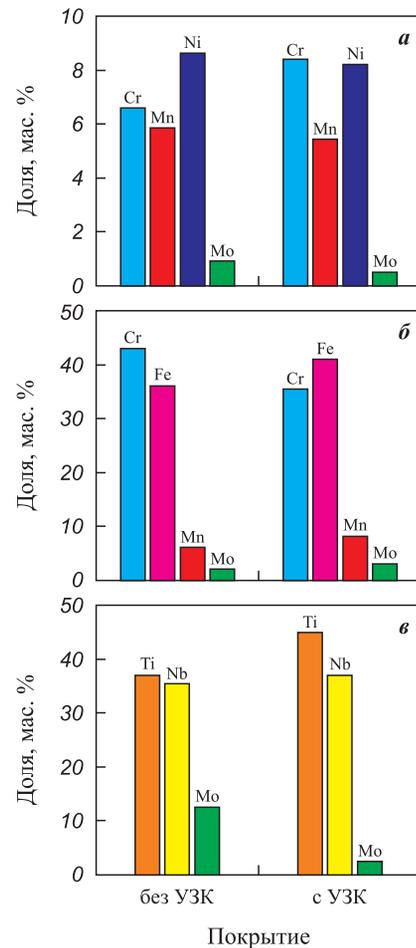


Рис. 5. Химический состав аустенита (а), карбидов Me_xC_y (б) и $(Ti,Nb,Mo)_x C_y$ (в) в покрытии, наплавленном с УЗК и без них

Fig. 5. Chemical composition of austenite (a), Me_xC_y carbides (b), and $(Ti,Nb,Mo)_x C_y$ (v) in the coating surfaced with and without USV

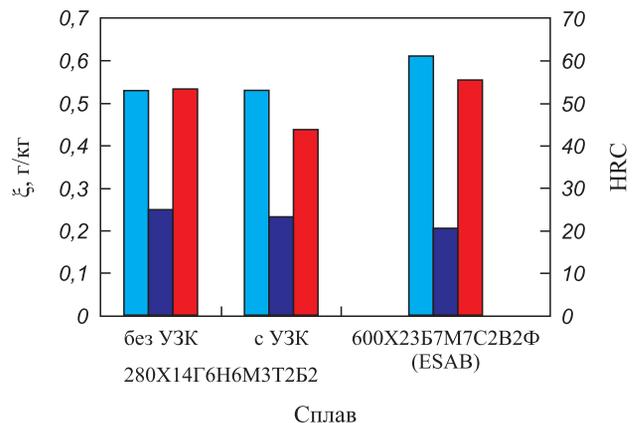


Рис. 6. Твердость (HRC) и удельный износ (ξ) экспериментального и промышленного сплавов
■ – твердость HRC; ■ – ξ при 20 °С; ■ – ξ при 600 °С

Fig. 6. Hardness (HRC) and specific wear (ξ) of the experimental and industrial alloys

■ – HRC hardness; ■ – ξ at 20 °C; ■ – ξ at 600 °C

экспериментального сплава 280X14Г6Н6М3Т2Б2, модифицированного воздействием УЗК, на 26 % превосходит показатель более легированного зарубежного промышленного аналога 600X23Б7М7С2В2Ф (ESAB). Высокая износостойкость разработанного покрытия обусловлена формированием в нем композиционной структуры, сочетающей прочную и пластичную матрицу из никель-марганцевого аустенита, легированного хромом и молибденом, а также упрочняющую фазу в виде пластинчатых карбидов Me_xC_y и высокотвердых дисперсных карбидов $(Ti,Nb,Mo)_x C_y$ и Mo_2C .

Выявлено (рис. 7), что в результате воздействия высокотемпературного газобразивного потока на

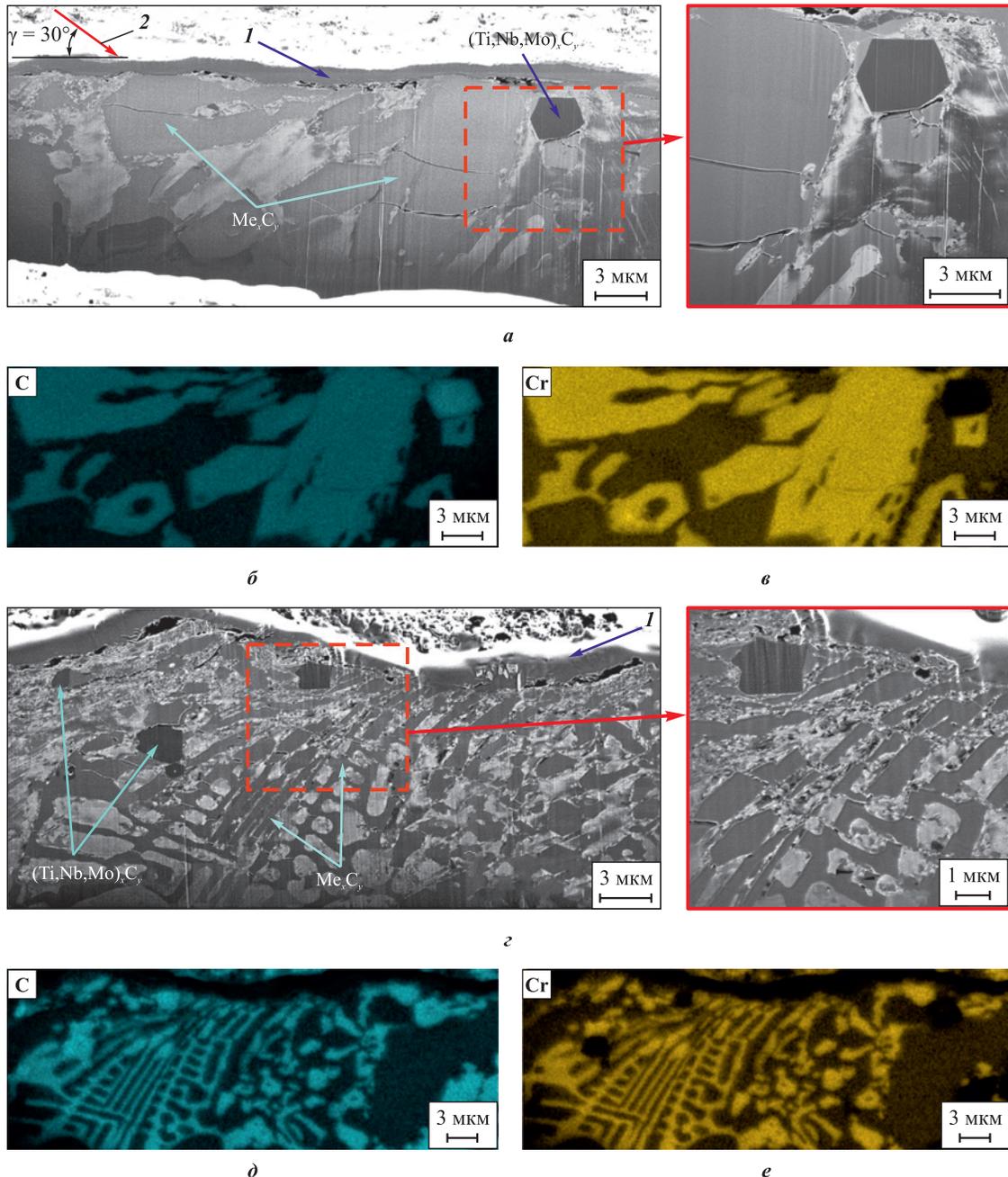


Рис. 7. Сечения поверхностного слоя покрытий, наплавленных без воздействия УЗК (а) и с УЗК (з), после испытаний на газобразивное изнашивание при температуре 600 °С; карты распределения углерода (б, д) и хрома (в, е) по сечению покрытий

1 – слой платины; 2 – направление газобразивного потока

Fig. 7. Cross sections of the surface layer of coatings surfaced without USV (a) and with USV (z), after gas-abrasive wear testing at 600 °C; carbon (б, д) and chromium (в, е) distribution maps across the cross-sections

1 – platinum layer; 2 – direction of the gas-abrasive flow

поверхности покрытий формируется деформированный слой, идентифицируемый на сечениях изношенных образцов, полученных ионным травлением. Под ударами абразивных частиц происходит частичное разрушение крупных пластинчатых карбидов Me_xC_y , что сопровождается появлением в них трещин, раскрывающихся в направлении воздействия газоабразивного потока (рис. 7, а–в). Мелкие и более прочные карбиды $(Ti,Nb,Mo)_x C_y$ компактной формы смещаются вместе с матричным материалом без разрушения, ограничивая его пластическую деформацию и снижая скорость изнашивания покрытия. Основным механизмом изнашивания является, по всей видимости, выкрашивание относительно крупных осколков карбидов Me_xC_y с последующим срезанием микрообъемов аустенита.

Изучение поперечного сечения изношенного покрытия, наплавленного с использованием УЗК, показало (рис. 7, г), что процессы интенсивной пластической деформации в сплаве распространяются на глубину около 10 мкм. Под воздействием абразивных частиц тонкие пластинки карбидов Me_xC_y растрескиваются, а обломки смещаются в направлении удара. Вместе с тем прослойки твердого раствора демпфируют сдвиговые деформации, а пластическое течение аустенитной матрицы формирует вокруг образующихся обломков карбидов металлическую связку, снижая возможность их выкрашивания. Вероятно, этому также способствует увеличение объема аустенита в структуре модифицированного покрытия, а также повышение его жаропрочности в результате увеличения содержания хрома.

Выводы

1. Установлено, что ультразвуковая обработка сварочной ванны в процессе электродуговой наплавки влияет на процессы кристаллизации износостойкого покрытия, способствуя уменьшению объемной доли и измельчению первичных и эвтектических карбидов типа Me_xC_y , увеличению на 25 % объема аустенитной матрицы, а также появлению в структуре карбидов $(Ti,Mo)_x C_y$ и TiC. Это сопровождается перераспределением легирующих элементов между упрочняющими фазами и аустенитом, что влияет на их механические свойства. Содержание хрома в аустените повышается на 20 %, а в карбидах Me_xC_y – снижается, при этом концентрации молибдена и марганца в аустените уменьшаются, а в карбидах Me_xC_y , наоборот, растут. Наряду с этим в карбидах $(Ti,Nb,Mo)_x C_y$ увеличивается содержание титана, а молибдена – многократно снижается.

2. Структурные изменения в покрытии, протекающие под воздействием УЗК, обуславливают повышение на 18 % его стойкости к газоабразивному изнаши-

ванию при температуре 600 °С, которая превышает показатели зарубежных промышленных аналогов. Это объясняется формированием тонкопластинчатой карбидной эвтектики, упрочненной высокопрочными карбидами $(Ti,Nb,Mo)_x C_y$, которая сдерживает интенсивную пластическую деформацию сплава в процессе изнашивания, ограничивая ее глубиной 10 мкм. При этом негативный эффект от растрескивания карбидов Me_xC_y под ударами абразивных частиц нивелируется увеличением объема и жаропрочности аустенита, пластическое течение которого образует вокруг обломков карбидов металлическую связку, снижающую вероятность их выкрашивания.

Список литературы / References

1. Соколов Г.Н., Лысак В.И. Наплавка износостойких сплавов на пресовые штампы и инструмент для горячего деформирования сталей. Волгоград: Политехник, 2005. 284 с.
2. Pawar S., Jha A.K., Mukhopadhyay G. Effect of different carbides on the wear resistance of Fe-based hardfacing alloys. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2019;78:288–295. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.10.014>
3. Jindal C., Sidhu B.S., Kumar P., Sidhu H.S. Performance of hardfaced/heat treated materials under solid particle erosion: A systematic literature review. *Materials Today: Proceedings*. 2022;50(5):629–639. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.03.441>
4. Kleis I., Kulu P. Solid particle erosion: occurrence, prediction and control. London: Springer, 2008. 206 p. <https://doi.org/10.1016/10.1007/978-1-84800-029-2>
5. Fortini A., Suman A., Zanini N. An experimental and numerical study of the solid particle erosion damage in an industrial cement large-sized fan. *Engineering Failure Analysis*. 2023;146:107058. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2023.107058>
6. Roy M. Elevated temperature erosive wear of metallic materials. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2006;39(6): 101–124. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/6/R01>
7. Ricardo G.A.N., Sommerfeld M. Comprehensive Euler/Lagrange modelling including particle erosion for confined gas-solid flows. *Particology*. 2024; 84:209–235. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2023.06.010>
8. Zhou L., Li T., Liu Z., Ma H., Xu C., Dong Y., Zhao Y. An impact energy erosion model with an energy allocation rule for the discrete element method. *Wear*. 2024;540–541: 205233. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2023.205233>
9. Tarodiya R., Levy A. Surface erosion due to particle-surface interactions – A review. *Powder Technology*. 2021;387:527–559. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.04.055>
10. Крунич Б., Тарасюк В., Барсуков В.Г., Свириденко А.И. Экспериментальная оценка влияния механических свойств контактирующих материалов на газоабразивное изнашивание сталей в системах пескоструйного типа. *Трение и износ*. 2020;41(1):5–11.

- Krupicz B., Tarasiuk W., Barsukov V.G., Sviridenok A.I. Experimental evaluation of the influence of mechanical properties of contacting materials on gas abrasive wear of steels in sandblasting systems. *Journal of Friction and Wear*. 2020; 41(1):5–11.
<https://doi.org/10.3103/S1068366620010110>
11. Varga M. High temperature abrasive wear of metallic materials. *Wear*. 2017; 376–377(A):443–451.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2016.12.042>
 12. Прияткин Д.В., Артемьев А.А., Лысак В.И., Лойко П.В. Анализ наплавочных сплавов для работы в условиях газоабразивного изнашивания при повышенных температурах. *Известия Волгоградского государственного технического университета*. 2020;10(245):49–55.
<https://doi.org/10.35211/1990-5297-2020-10-245-49-55>
 Priyatkin D.V., Artem'ev A.A., Lysak V.I., Loiko P.V. Analysis of hardfacing alloys for work in conditions of gas-abrasive wear at elevated temperatures. *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2020; 10(245):49–55. (In Russ.).
<https://doi.org/10.35211/1990-5297-2020-10-245-49-55>
 13. Qin Z., He D., Ma L., He C., Wu X., Wang, G. Influence of Ni additions on microstructure, non-magnetic properties, and wear resistance of Fe–Mn–Cr alloy deposited by metal-cored arc welding. *Welding in the World*. 2024; 68:699–714. <https://doi.org/10.1007/s40194-024-01694-9>
 14. Чернышов Г.Г., Коберник Н.В., Орлик А.Г., Чернышова Т.А. Влияние структуры наплавочных покрытий на стойкость к абразивному износу. *Физика и химия обработки материалов*. 2011;(5):44–50.
 Chernyshov G.G., Kobernik N.V., Orlik A.G., Chernyshova T.A. The influence of the structure of the deposited coatings on the resistance to abrasive wear. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*. 2011;(5):44–50. (In Russ.).
 15. Еремин Е.Н., Лосев А.С., Бородин С.А., Маталасова А.Е., Пономарев И.А. Порошковая проволока для наплавки коррозионно-стойкой и износостойкой стали. *Вестник машиностроения*. 2018;(7):66–68.
 Eremin E.N., Losev A.S., Borodikhin S.A., Matalasova A.E., Ponomarev I.A. Powder wire for surfacing corrosion-resistant and wear-resistant steel. *Vestnik mashinostroeniya*. 2018;(7):66–68. (In Russ.).
 16. Сараев Ю.Н., Лебедев В.А., Новиков С.В. Анализ существующих методов управления структурой металла сварного шва. *Машиностроение: сетевой электронный научный журнал*. 2016;4(1):16–26.
 Saraev Yu.N., Lebedev V.A., Novikov S.V. Analysis of existing methods for controlling the structure of the weld metal. *Russian Internet Journal of Industrial Engineering*. 2016;4(1):16–26. (In Russ.).
 17. Fan Z., Bai K., Chen C. The application of ultrasound in Joining: Principles, processes and properties. *Journal of Manufacturing Processes*. 2023;101:269–299.
<https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2023.05.094>
 18. Mohsan A.U.H., Zhang M., Wang D., Zhao S., Wang Y., Chen C., Zhang J. State-of-the-art review on the Ultrasonic Vibration Assisted Laser Cladding (UVALC). *Journal of Manufacturing Processes*. 2023;107:422–446.
<https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2023.10.066>
 19. Zhang K., Gao G., Zhao C., Wang Y., Wang Y., Li, J. Review of the design of power ultrasonic generator for piezoelectric transducer. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2023;96:106438.
<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2023.106438>
 20. Chang L., Yanpeng Y., Zhaotai L., Xin H., Tenghui J. Differential analysis of the influence mechanism of ultrasonic vibrations on laser cladding. *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*. 2022;38:16–37.
<https://doi.org/10.1016/j.cirpj.2022.03.009>
 21. Кудина А.В., Кураш В.В., Редин И.В., Хроленок В.В. Получение износостойких металлопокрытий электродуговой наплавкой плавящимся электродом при воздействии на него ультразвуком. *Агропанорама*. 2013;3(97):34–38.
 Kudina A.V., Kurash V.V., Redin I.V., Khrolenok V.V. Obtaining wear-resistant metal coatings by electric arc surfacing with a melting electrode when exposed to ultrasound. *Agropanorama*. 2013;3(97):34–38. (In Russ.).
 22. Минин С.И., Трофимов А.И., Трофимов М.А. Технология термической сварки циркуляционных трубопроводов АЭС с воздействием ультразвука. *Известия вузов. Ядерная энергетика*. 2016;(4):5–11.
<https://doi.org/10.26583/npe.2016.4.01>
 Minin S.I., Trofimov A.I., Trofimov M.A. The technology of thermal welding of the circulation piping of NPPS containing the influence of ultrasound. *Izvestiya vuzov. Yadernaya energetika*. 2016;(4):5–11. (In Russ.).
<https://doi.org/10.26583/npe.2016.4.01>
 23. Прияткин Д.В., Артемьев А.А., Соколов Г.Н., Лысак В.И., Одногулов Р.М., Лойко П.В. Анализ способов введения в сварочную ванну ультразвуковых колебаний в процессе дуговой наплавки и разработка устройства для его осуществления. *Известия Волгоградского государственного технического университета*. 2019;4(227):68–75.
 Priyatkin D.V., Artem'ev A.A., Sokolov G.N., Lysak V.I., Odnogulov R.M., Loiko P.V. Analysis of the methods of introducing the ultrasonic vibrations in the weld pool in the process of arc surface and development devices for its implementation. *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2019;4(227):68–75. (In Russ.).
 24. Wang Y., Yu C., Lu H., Chen J. Research status and future perspectives on ultrasonic arc welding technique. *Journal of Manufacturing Processes*. 2020;58:936–954.
<https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2020.09.005>
 25. Fattahi M., Ghaheri A., Arabian N., Amirkhanlu F., Moayedi H. Applying the ultrasonic vibration during TIG welding as a promising approach for the development of nanoparticle dispersion strengthened aluminum weldments. *Journal of Materials Processing Technology*. 2020;282:116672.
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2020.116672>
 26. Прияткин Д.В., Артемьев А.А., Лысак В.И. Исследование наплавочного металла системы Fe–Cr–Ni–Mn–Mo–Ti–Nb–C для работы в условиях высокотемпературного газоабразивного изнашивания. *Вопросы материаловедения*. 2022;3(111):17–28.
<https://doi.org/10.22349/1994-6716-2022-111-3-17-28>

Priyatkin D.V., Artemyev A.A., Lysak V.I. Investigation of the surfaced metal of the Fe–Cr–Ni–Mn–Mo–Ti–Nb–C system for operation under high-temperature gas-abrasive wear. *Voprosy Materialovedeniya*. 2022;3(111):17–28. (In Russ.).

<https://doi.org/10.22349/1994-6716-2022-111-3-17-28>

27. Артемьев А.А., Соколов Г.Н., Зорин И.В., Лысак В.И., Рыков М.А., Крутенко А.В., Шнипко М.В. Методика испытаний наплавленного металла на газоабразивное изнашивание. *Известия Волгоградского государственного технического университета*. 2018;3(213):112–116.

Artem'ev A.A., Sokolov G.N., Zorin I.V., Lysak V.I., Rykov M.A., Krutenko A.V., Shnipko M.V. Method of tested weld metal for gas-abrasive wearing. *Izvestiya Vol-*

gogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. 2018;3(213):112–116. (In Russ.).

28. Прияткин Д.В., Артемьев А.А., Лысак В.И., Цыганок С.Н. Электродуговая наплавка износостойких сплавов с ультразвуковым воздействием на сварочную ванну. *Сварка и диагностика*. 2023;(5):20–26.

Priyatkin D.V., Artemyev A.A., Lysak V.I., Tsyganok S.N. Electric arc cladding of wear-resistant alloys with ultrasonic action on the weld pool. *Svarka i diagnostika*. 2023;(5):20–26. (In Russ.).

29. Sun S., Fu H., Ping X., Guo X., Lin J., Lei Y., Zhou J. Formation mechanism and mechanical properties of titanium-doped NbC reinforced Ni-based composite coatings. *Applied Surface Science*. 2019;476:914–927.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.171>

Сведения об авторах



Information about the Authors

Дмитрий Вячеславович Прияткин – к.т.н., ст. преподаватель кафедры «Оборудование и технология сварочного производства» Волгоградского государственного технического университета (ВолгГТУ)

 ORCID: 0000-0003-0001-8019

 E-mail: priyatkin.dv@mail.ru

Александр Алексеевич Артемьев – к.т.н., доцент кафедры «Оборудование и технология сварочного производства» ВолгГТУ

 ORCID: 0000-0001-6616-0427

 E-mail: artspace7@ya.ru

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

 ORCID: 0000-0003-3066-058X

 E-mail: lysak@vstu.ru

Dmitriy V. Priyatkin – Cand. Sci. (Eng.), Senior Lecturer, Department of Equipment and Welding Production, Volgograd State Technical University (VSTU)

 ORCID: 0000-0003-0001-8019

 E-mail: priyatkin.dv@mail.ru

Aleksandr A. Artem'ev – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Equipment and Welding Production, VSTU

 ORCID: 0000-0001-6616-0427

 E-mail: artspace7@ya.ru

Vladimir I. Lysak – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Academician of the Russian Academy of Sciences, Head of the Department of Equipment and Welding Production, Scientific Director, VSTU

 ORCID: 0000-0003-3066-058X

 E-mail: lysak@vstu.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

Д. В. Прияткин – изготовление порошковых проволок для наплавки, эксперименты по электродуговой наплавке покрытий с воздействием ультразвуковых колебаний, дюрометрические испытания, металлографические исследования.

А. А. Артемьев – проведение испытаний образцов на газоабразивное изнашивание, изучение механизмов изнашивания покрытий, анализ изменений химического и структурно-фазового состава покрытий под воздействием ультразвуковых колебаний.

В. И. Лысак – определение целей и задач исследования, анализ полученных результатов, научное редактирование статьи.

D. V. Priyatkin – responsible for the production of powder wires for surfacing, conducting experiments on electric arc surfacing of coatings with ultrasonic vibrations, durometric testing, and metallographic studies.

A. A. Artem'ev – conducted tests on samples for gas-abrasive wear, studied the mechanisms of coating wear, and analyzed changes in the chemical and structural-phase composition of coatings under the influence of ultrasonic vibrations.

V. I. Lysak – defined the goals and objectives of the research, analyzed the results obtained, and provided scientific editing of the article.

Статья поступила 31.05.2024 г.

Доработана 01.08.2024 г.

Принята к публикации 12.08.2024 г.

Received 31.05.2024

Revised 01.08.2024

Accepted 12.08.2024



УДК 621.762

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-5-55-65>Научная статья
Research article

Исследование характеристик режущих пластин из твердого сплава WC–5TiC–10Co, полученных с применением пластиковой формы, изготовленной методом 3D-печати

М. И. Дворник, Е. А. Михайленко , А. А. Бурков, Е. В. ЧерняковИнститут материаловедения Хабаровского федерального исследовательского центра
Дальневосточного отделения РАН

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

 mea80@list.ru

Аннотация. Были изготовлены режущие пластины из твердого сплава WC–5TiC–10Co спеканием заготовок, спрессованных в пластиковой форме, полученной из полилактида на 3D-принтере методом послойной наплавки. Исследовано влияние давления прессования и содержания пластификатора (каучука) в порошковой смеси на плотность заготовок. С повышением давления прессования от 50 до 200 МПа плотность заготовок возрастает только на 2–6 %. При увеличении концентрации пластификатора в порошковой смеси с 1 до 6 % происходит повышение плотности заготовок на 28–32 %. Установлено, что значения плотности заготовок режущих пластин, получаемых в пластиковой пресс-форме, незначительно отличаются от плотности стандартных заготовок, получаемых в стальной пресс-форме. После спекания в вакуумной печи при температуре 1450 °С были исследованы плотность, содержание углерода, пористость, микроструктура, шероховатость поверхности, твердость и вязкость разрушения всех спеченных режущих пластин, стандартных образцов и коммерческого аналога. Показано, что формирование свободного углерода в результате разложения каучука приводит к снижению плотности готовых изделий, а следовательно, и их твердости. Относительная плотность (98,7 %) режущей пластины, полученной в пластиковой пресс-форме при давлении прессования 50 МПа из порошка, содержащего 1 % каучука, превышает плотность коммерческой режущей пластины (98,5 %). Полученная режущая пластина имеет высокие твердость (1400 HV) и вязкость разрушения (13,5 МПа·м^{1/2}). Изготовленная режущая пластина из сплава WC–5TiC–10Co не уступает по скорости износа по задней грани коммерческой пластине из твердого сплава T5K10 при точении стальной заготовки.

Ключевые слова: режущая пластина, прессование, твердый сплав, 3D-печать, пресс-форма, полилактид

Благодарности: Исследование проведено при поддержке гранта РФФ № 23-29-00063.

Для цитирования: Дворник М.И., Михайленко Е.А., Бурков А.А., Черняков Е.В. Исследование характеристик режущих пластин из твердого сплава WC–5TiC–10Co, полученных с применением пластиковой формы, изготовленной методом 3D-печати. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2024;18(5):55–65.

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-5-55-65>

Investigation of the properties of WC–5TiC–10Co cutting inserts produced using a 3D-printed plastic mold

M. I. Dvornik, E. A. Mikhailenko , A. A. Burkov, E. V. Chernyakov

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

✉ me80@list.ru

Abstract. Cutting inserts made from the WC–5TiC–10Co hard alloy were produced by sintering blanks that were pressed in a plastic mold made from polylactide on a 3D printer using a layer-by-layer deposition method. The effect of pressing pressure and plasticizer (rubber) content in the powder mixture on the density of the blanks was studied. As the pressing pressure increased from 50 to 200 MPa, the density of the blanks rose by only 2–6 %. When the plasticizer concentration in the powder mixture increased from 1 to 6 %, the blank density increased by 28–32 %. It was found that the density values of the cutting insert blanks obtained in a plastic mold differed only slightly from those of standard blanks produced in a steel mold. After sintering in a vacuum furnace at 1450 °C, the density, carbon content, porosity, microstructure, surface roughness, hardness, and fracture toughness of all the sintered cutting inserts, standard samples, and the commercial equivalent were investigated. It was shown that the formation of free carbon as a result of rubber decomposition leads to a decrease in the density of the finished products, and therefore, their hardness. The relative density (98.7 %) of the cutting insert produced in the plastic mold at a pressing pressure of 50 MPa from powder containing 1 % rubber exceeded the density of the commercial cutting insert (98.5 %). The obtained cutting insert demonstrated high hardness (1400 HV) and fracture toughness (13.5 MPa·m^{1/2}). The cutting insert made from the WC–5TiC–10Co alloy is not inferior to the commercial T5K10 hard alloy insert in terms of flank wear rate during turning of a steel workpiece.

Keywords: cutting insert, pressing, hard alloy, 3D printing, mold, polylactide

Acknowledgements: This research was supported by the Russian Science Foundation grant No. 23-29-00063.

For citation: Dvornik M.I., Mikhailenko E.A., Burkov A.A., Chernyakov E.V. Investigation of the properties of WC–5TiC–10Co cutting inserts produced using a 3D-printed plastic mold. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(5):55–65. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-5-55-65>

Введение

Для металлообработки широко применяют твердые сплавы на основе WC и TiC [1]. Получение твердосплавных изделий в промышленности основано на спекании заготовок, полученных холодным прессованием в стальных или твердосплавных пресс-формах, которые обеспечивают необходимую плотность и высокую точность, обладают высокой производительностью и большим ресурсом, но ограничены в форме получаемых изделий и требуют высоких затрат на свое изготовление. Для получения твердосплавных изделий сложной формы из конструкционных материалов в последнее время используют аддитивные технологии [2–4], однако связанные с ними проблемы требуют решения. Так, получение твердосплавных изделий с высокой плотностью методом селективного лазерного спекания осложняется изменением химического состава [4–15], а заготовки для спекания, полученные струйной 3D-печатью (BJ) [4; 16–23], методом послойного наплавления (FFF) [24] и гелевой 3D-печатью (3DGP) [25; 26], обладают пониженной плотностью из-за отсутствия давления.

Альтернативным методом является применение пластиковых форм, изготовленных на 3D-принтере, для шликерного литья заготовок деталей из твердого сплава и керамики, спекаемых в дальнейшем обычными методами [27; 28]. При использовании этих методов нужно значительно увеличивать объемную долю пластификатора (выше 50 об. %). При удалении пластификатора из заготовок возникают поры, что снижает плотность получаемых описанными методами изделий. Исследования показали, что твердосплавные заготовки образцов WC–15Co можно получать прессованием при давлении до 120 МПа в пластиковые формы, изготовленные методом послойного наплавления [29]. Полученные образцы сплава по плотности и характеристикам не отличаются от образцов, получаемых прессованием в обычных стальных пресс-формах. Для расширения возможностей применения метода необходимо увеличить круг применяемых материалов и условий прессования.

Цель работы состояла в исследовании влияния концентрации пластификатора и давления прессования (до 200 МПа) в пластиковых формах на плотность, микроструктуру, твердость и вязкость разрушения получаемых режущих пластин из твердого

сплава WC–5TiC–10Co и сравнении эксплуатационной износостойкости полученного образца и коммерческого аналога.

Методика исследования

Для определения влияния концентрации пластификатора и давления прессования на свойства изготовленных опытных образцов было получено 200 г порошка WC–5TiC–10Co путем смешивания порошков производства Кировградского завода твердых сплавов (КЗТС) – WC (73,3 %, WC3), (Ti, W)C (16,7 %, TWC3) и Co (10 %, ПК1У) в мельнице РМ-400 (Retsch, Германия) в течение 120 мин при скорости 350 об/мин. Соотношение масс шаров и порошка составило 3:1. После смешивания порошок разделили на 4 равные части, в каждую из которых добавили 1, 2, 4 и 6 мас. % каучука в виде раствора. Полученные смеси прессовали после сушки и гранулирования.

Пластиковая форма для прессования заготовок режущей пластины SNUM-120408 (рис. 1, в) изготовлена из полилактида (PLA, производство компании

«Bestfilament», г. Томск) по технологии послойного наплавления на 3D-принтере (Flash Forge Dreamer, Китай). Заполнение составило 100 %, толщина первого слоя – 0,27 мм, а остальных слоев – 0,1 мм. Температура печати равна 200 °С. Прочность при сжатии, модуль Юнга и коэффициент Пуассона пластика по результатам испытаний составляли 70 МПа, 1,54 ГПа и 0,38 соответственно [29; 30]. Были изготовлены пластиковая матрица, толкатели и 16 одноразовых тонких пуансонов и подкладок толщиной 2 мм, которые относительно легко отделяются от заготовок при небольшом подогреве. Для обеспечения в пресс-форме высокого (до 200 МПа) давления прессования использовали стальную оболочку, стальной стержень и стальной толкатель (рис. 1, б, в).

Из каждой партии порошка были спрессованы в пластиковых пресс-формах по 4 образца массой 8 г каждый при давлениях 50, 100, 150 и 200 МПа и по одной прямоугольной заготовке размерами 24×8×8 мм в стальной пресс-форме при давлении 200 МПа для сравнения характеристик. Всего было получено 20 различных образцов (рис. 1, д). После прессования определяли плотность полученных

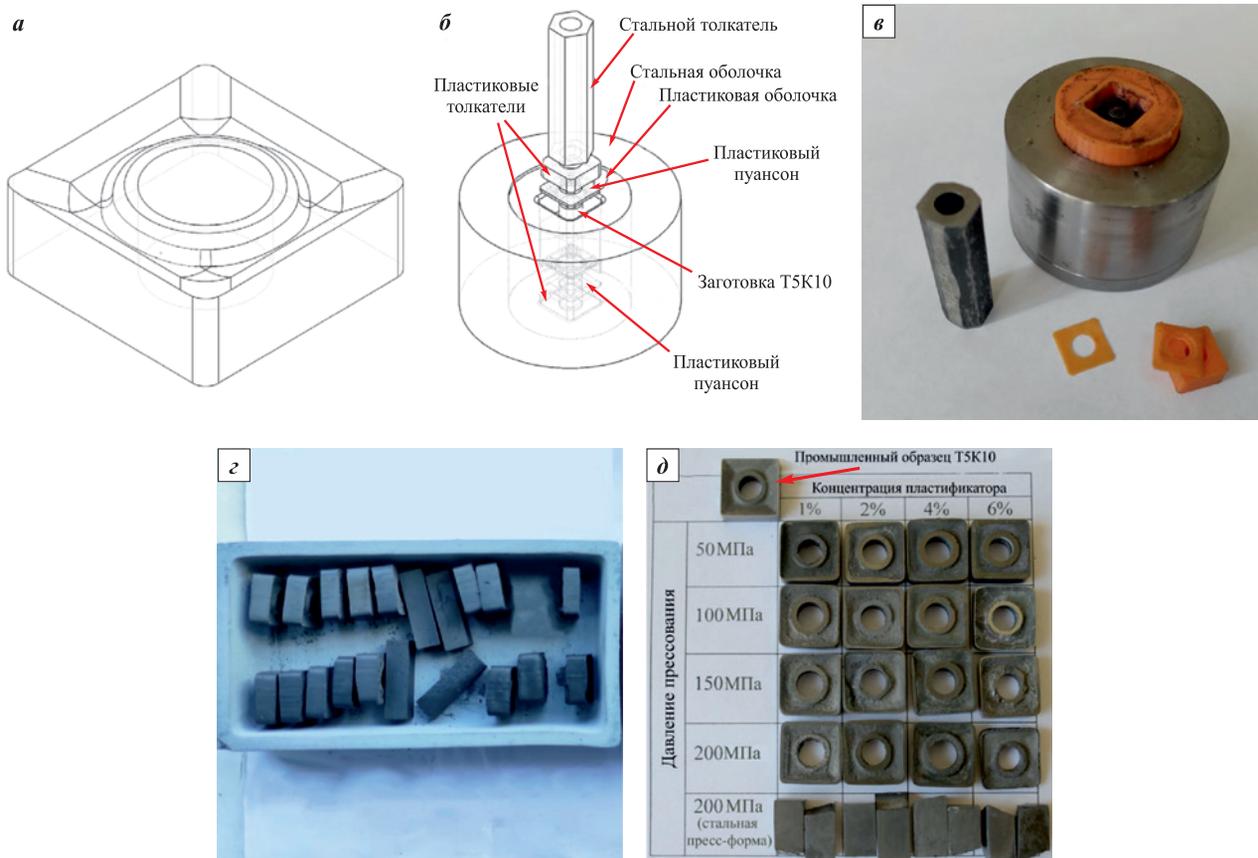


Рис. 1. 3D-модель реза (а), схема пресс-формы (б), пресс-форма (в), заготовки после прессования (з), спеченные образцы и коммерческая режущая пластина T5K10 (д)

Fig. 1. 3D model of the cutter (a), mold diagram (b), mold (v), blanks after pressing (z), sintered samples and commercial T5K10 cutting insert (d)

заготовок. Спекали заготовки после удаления пластификатора (рис. 1, *з*) при максимальной температуре 1450 °С. После спекания образцы шлифовали и полировали для исследования их микроструктуры. Определяли твердость, вязкость разрушения, прочность (только прямоугольных образцов) и проводили испытания эксплуатационной износостойкости при точении стали 45 режущей пластины, полученной при давлении прессования 50 МПа из смеси порошка с 1 % каучука, и коммерческой пластины SNUM-120408 из сплава T5K10 производства КЗТС.

Прессование и испытание пуансонов и спеченных образцов проводили на испытательном прессе ИП-250М (ООО «ЗИПО», г. Армавир) при скорости нагружения 0,5 кН/с. Усилие прессования для достижения давлений 50, 100, 150 и 200 МПа рассчитывали с учетом площади пуансона (191 мм²) и силы трения о стенки матрицы (11 % от усилия). Плотность порошковых прессовок и спеченных образцов определяли гидростатическим взвешиванием на весах «Vibra» (Shinko, Япония). Относительные плотности порошковых прессовок и спеченных образцов рассчитывали исходя из известных значений плотности сплава WC–5TiC–10Co (12,95 г/см³) и каучука (0,9 г/см³). Удаление пластификатора и спекание проводили в вакуумной печи «Carbolite STF» (Carbolite gero, Великобритания). Испытания на прочность прямоугольных образцов осуществляли по стандартной методике (ISO 3327:2009). Концентрацию углерода в порошках определяли на анализаторе EMIА 320V2 (Horiba Ltd., Япония) после удаления из них пластификатора при нагревании вместе с другими образцами. Исследовали микроструктуру спеченных твердосплавных изделий на микроскопах: оптическом (Альтами, г. Санкт-Петербург) и сканирующем электронном (Tescan Orsay Holding, Чехия). Средний диаметр зерен рассчитывали по стандартной методике (ASTM E112-13). Твердость по Виккерсу всех образцов определяли на твердомере HVS-50 (Time Group Inc., Китай) (погрешность 2 %) при нагрузке $P = 294$ Н. Вязкость разрушения (K_{Ic}) рассчитывали по общей длине трещин (Σl) от индентора твердомера по схеме Палмквиста (ISO 28079) при нагрузке $P = 294$ Н по уравнению Шетти:

$$K_{Ic} = 0,0028 \sqrt{HV \frac{P}{\Sigma l}}. \quad (1)$$

Эксплуатационные характеристики полученной режущей пластины (1 % каучука, давление 50 МПа) и коммерческой вставки определяли при черновом точении (скорость резания 100 ± 10 м/мин, глубина 1,5 мм, подача 0,2 мм/об, время 3,5 мин, путь 330 м) и чистовом (скорость резания 125 ± 15 м/мин, глубина 0,2 мм, подача 0,05 мм/об, время 10,5 мин, путь

1320 м) цилиндрической заготовки диаметром от 50 до 60 мм из стали 45 на токарном станке 16К20 (завод «Красный пролетарий», г. Москва). Профиль задних поверхностей режущих вставок и стальных заготовок исследовали с помощью профилометра Tr-200 (Time Group Inc., Китай).

Результаты и их обсуждение

Выявленная способность пуансонов из полилактида выдерживать при прессовании давление 70 МПа, превышающее предел прочности данного материала, объясняется тем, что, согласно критерию Мизеса, под такой нагрузкой результирующее эквивалентное напряжение уменьшается из-за наличия второго и третьего главных напряжений внутри стальной оболочки (рис. 1, *б*, *в*). К тому же трение о стенки матрицы пуансона и толкателя приводит к снижению (на 11 ± 5 %) давления на заготовку. Зависимости относительной плотности заготовок (ρ) от давления (P) (рис. 2, *а*) хорошо описываются известной закономерностью [31]:

$$\rho = A + B \ln P. \quad (2)$$

Параметр B характеризует скорость роста плотности при увеличении давления. Так, с ростом давления прессования от 50 до 200 МПа плотность заготовок повышается на 2–6 % для разных концентраций пластификатора (рис. 2, *а*) в полном согласии с закономерностью (2). Относительно маленький прирост плотности при увеличении давления должен предотвращать неравномерное распределение плотности при прессовании заготовок. Коэффициент A в уравнении (2) показывает величину плотности, получаемую на начальной стадии прессования при относительно маленьком давлении, которая зависит от содержания пластификатора и других параметров смеси. Относительная плотность заготовок, получаемых при давлении 50 МПа, возрастает с 62 до 95 % при повышении концентрации пластификатора с 1 до 6 % (рис. 2, *б*).

Увеличение доли пластификатора с 1 до 6 % приводит к росту плотности заготовок на 28–32 % при различных давлениях прессования (рис. 2, *б*), что значительно больше, чем прирост плотности при повышении давления прессования (рис. 2, *а*). Плотность всех полученных заготовок превысила (на 20–45 %) плотность заготовок, изготовленных 3D-печатью другими методами [19; 21–23; 28; 32]. Это связано, в первую очередь, с тем, что при 3D-печати прямую уплотнение происходит под воздействием только гравитации и силы поверхностного натяжения. На рис. 2, *а*, *б* видно, что плотность заготовок, получаемых в стальной пресс-форме при давлении

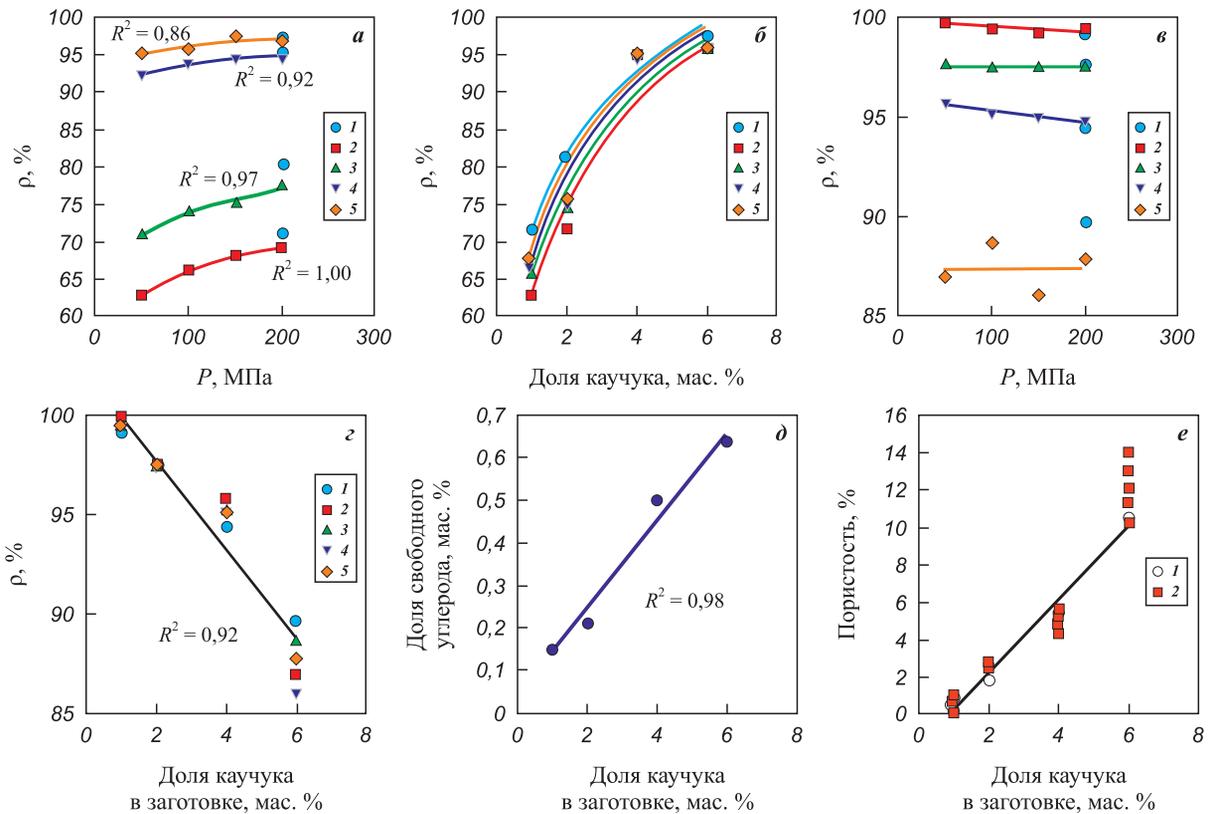


Рис. 2. Зависимость плотности прессовок (а, б) и спеченных образцов (в, з) от давления (а, в) и концентрации каучука (б, з).
 Зависимость концентрации свободного углерода (д) и пористости (е) спеченных образцов от концентрации каучука в заготовке

а, в: 1 – стальная пресс-форма; 2–5 – PLA-форма; 2 – 1 % каучука, 3 – 2 %, 4 – 4 %, 5 – 6 %
 б, з: 1 – стальная пресс-форма, 2–5 – PLA-форма; P, МПа – 50 (2), 100 (3), 150 (4), 200 (1, 5)
 е: 1 – расчетное значение, 2 – анализ микроструктуры

Fig. 2. Dependence of the density of compacts (а, б) and sintered samples (в, з) on pressure (а, в) and rubber concentration (б, з).
 Dependence of free carbon concentration (д) and porosity (е) of sintered samples on the rubber concentration of in the blank

а, в: 1 – stell mold; 2–5 – PLA mold; 2 – 1 % rubber, 3 – 2 %, 4 – 4 %, 5 – 6 %
 б, з: 1 – stell mold, 2–5 – PLA mold; P, МПа – 50 (2), 100 (3), 150 (4), 200 (1, 5)
 е: 1 – calculated value, 2 – microstructure analysis

200 МПа, не отличается от плотности заготовок, получаемых в пластиковой пресс-форме при тех же значениях давления и содержания пластификатора.

Для спеченных образцов установлено, что изменение давления прессования практически не влияет на их плотность (рис. 2, в). Повышение концентрации каучука от 1 до 6 % приводит к снижению плотности получаемых изделий с 99,3–99,8 до 86,0–88,6 % (рис. 2, з), что обусловлено увеличением концентрации свободного углерода, который образуется при разложении каучука. Анализы показали, что доля свободного углерода в спеченных образцах линейно возрастает с 0,15 до 0,64 % при повышении концентрации каучука в заготовках от 1 до 6 % (рис. 2, д) – это соответствует образованию ~0,1 % свободного углерода на 1 % каучука. Рост пористости полученных образцов хорошо коррелирует с увеличением содержания свободного углерода (рис. 2, е), т.е. поры, обнаруживаемые в микроструктуре, на самом

деле являются включениями свободного углерода. Значения пористости, полученные в результате анализа их доли в площади поверхности микроструктур (рис. 3, а–д), точно так же укладываются в данную закономерность (рис. 2, е). Следует отметить, что относительная плотность (99,8 %) образца, полученного при давлении прессования 50 МПа порошка, содержащего 1 % каучука, равна плотности коммерческой режущей пластины (99,8 %).

Спеченные образцы также не уступают по относительной плотности наилучшим образцам сплавов WC–Co с содержанием кобальта до 15 %, получаемым методами SLM и SLS напрямую (плотности, %: 96 [5], 96,1 [11], 97,3 [16], 92,4 [17], 98 [33], 97,4 [34]). Наблюдается некоторое отставание по относительной плотности от образцов, получаемых спеканием заготовок, изготовленных методами BJ (100 % [23], 100 % [24]) и FFF (>99 % [35]). Учитывая, что плотность заготовок, получаемых методами BJ и FFF

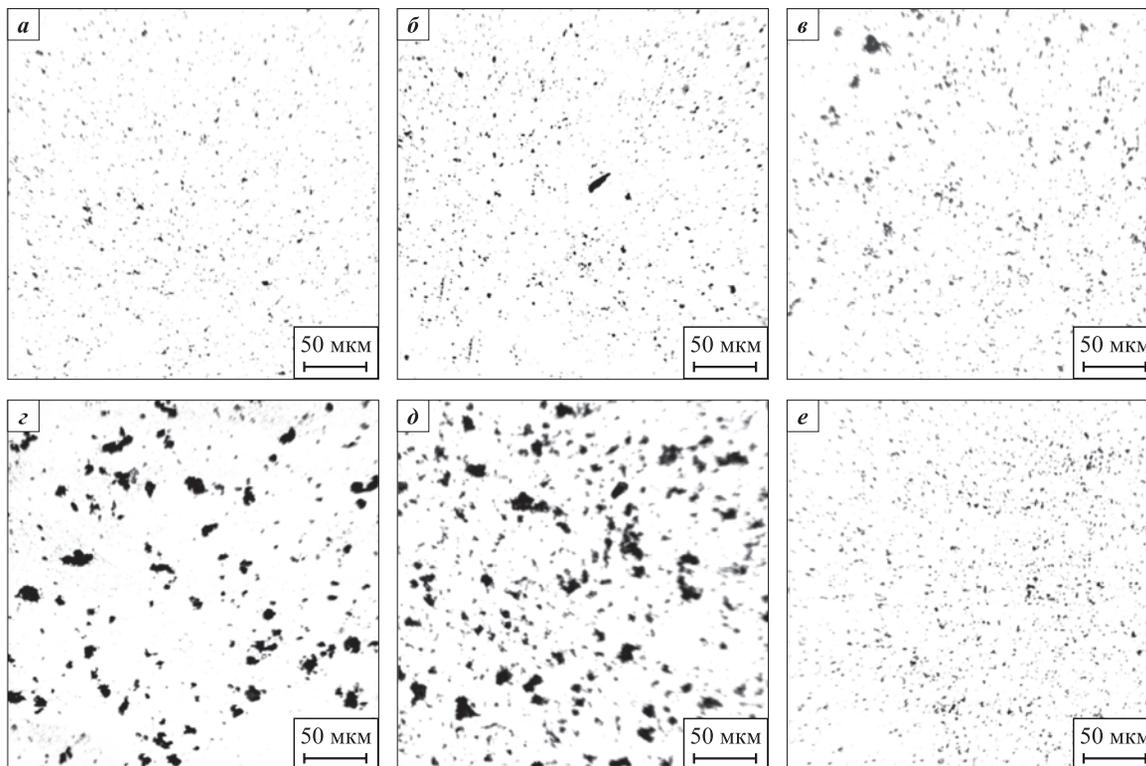


Рис. 3. Микроструктуры образцов, спеченных после прессования при давлении 50 МПа (*a, c–d*) и 200 МПа (*b*) при различном содержании пластификатора и микроструктура коммерческого образца (*e*)

Доля каучука, мас. % – 1 (*a, b*), 2 (*c*), 4 (*d*), 6 (*e*)

Fig. 3. Microstructures of samples sintered after pressing at pressing at 50 MPa (*a, c–d*) and 200 MPa (*b*) with varying plasticizer content, and the microstructure of the commercial sample (*e*)

Rubber content, wt. % – 1 (*a, b*), 2 (*c*), 4 (*d*), 6 (*e*)

(20–45 %), значительно ниже плотности заготовок, полученных в данном исследовании (65–95 %) (рис. 2, *a, б*), то можно предположить, что причинами небольшого отставания по плотности у полученных спеченных образцов (1 %) являются меньшая спекаемость сплава WC–TiC–Co по сравнению со сплавами WC–Co и менее прогрессивная методика спекания (LPS).

Проекция полученной и коммерческой режущих вставок похожи друг на друга (рис. 4, *a, z*). Поверхность пластины, спеченной после прессования в пластиковой пресс-форме, отличается наличием характерных следов слоев, полученных при 3D-печати. Кроме того, на микроструктуре полученного образца имеются дефекты, образованные при отделении пластикового пуансона от заготовки. Боковая поверхность не содержит таких дефектов. На шлифе не видно крупных дефектов, которые отличали бы полученный образец (рис. 4, *б*) от коммерческого аналога (рис. 4, *д*). Анализ микроструктур показал, что полученный образец (рис. 4, *в*) отличается большим размером карбидных зерен (средний диаметр зерен WC $d_{cp} = 1,26$ мкм) по сравнению с коммерческим аналогом (рис. 4, *е*) ($d_{cp} = 0,88$ мкм).

Можно ожидать, что и остальные образцы отличаются большим средним диаметром зерен.

Твердость полученных после прессования в пластиковой пресс-форме образцов увеличивается с 1010 до 1400 HV при повышении их плотности с 85,0 до 98,7 % (рис. 5, *a*). Измерения показали, что вязкость разрушения этих образцов мало зависит от их плотности (рис. 5, *б*). На представленных зависимостях (рис. 5, *a, б*) видно, что коммерческая режущая пластина обладает более высокой твердостью (1450 ± 10 HV) и меньшей вязкостью разрушения ($12,1 \pm 0,4$ МПа·м^{1/2}). По результатам анализа спеченных образцов, полученных прессованием в стальной пресс-форме, их прочность возрастает при увеличении плотности (рис. 5, *в*).

Измерения профиля режущих вставок (рис. 6) показали, что шероховатость экспериментального резца оказалась ожидаемо выше, чем коммерческой режущей пластины (см. таблицу), из-за наличия на поверхности заготовки микронеровностей, полученных в процессе прессования. Такие неровности образуются из-за адгезии пластика к заготовке и в результате копирования неровностей пластиковых деталей пресс-формы, образованных после 3D-печати.

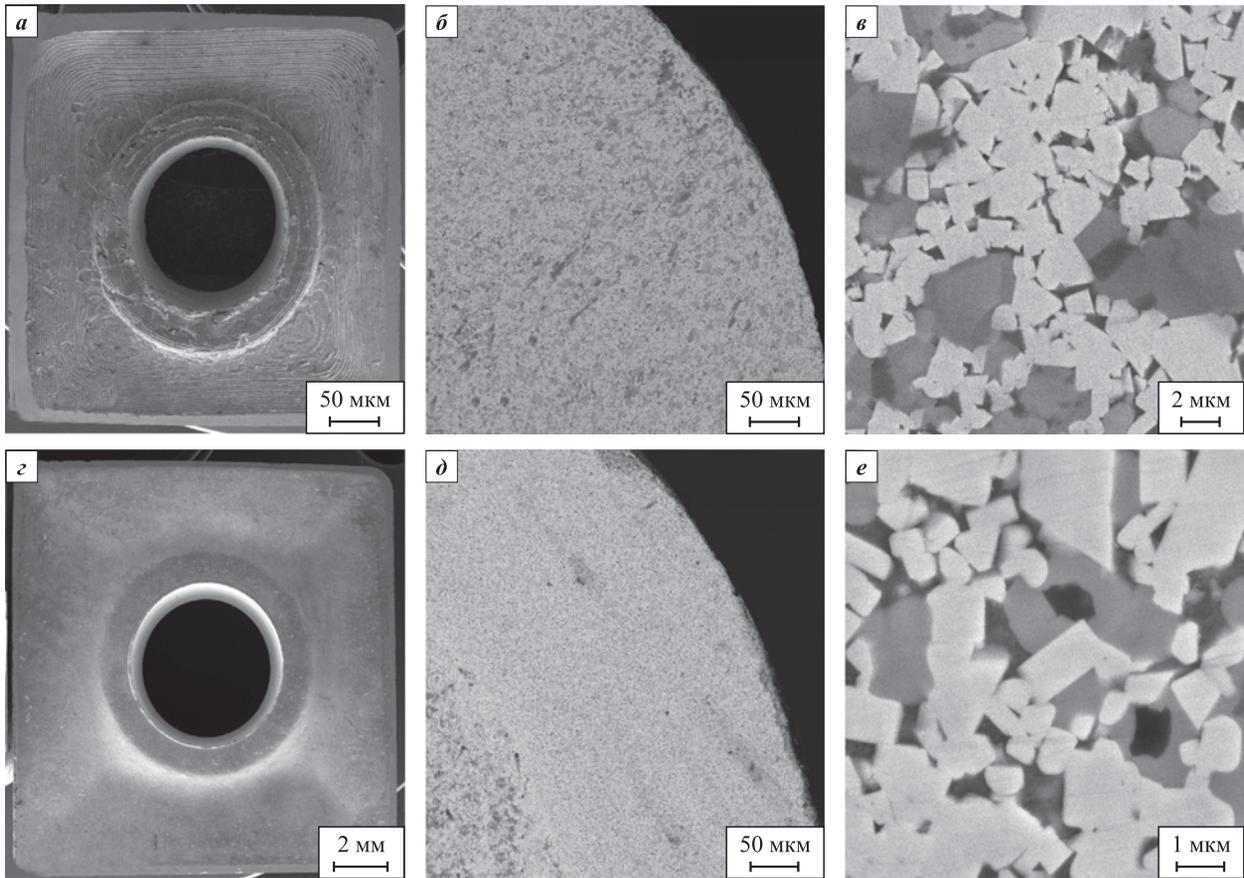


Рис. 4. Макроструктуры (а, з) и микроструктуры (б, в, д, е) твердосплавной вставки WC–5TiC–10Co (а–в), спеченной после прессования порошка в пластиковой пресс-форме ($P = 50$ МПа, 1 % каучука), и коммерческой режущей пластины SNUM 120408 из сплава T5K10 (з–е)

Fig. 4. Macrostructures (a, z) and microstructures (b, v, d, e) of the WC–5TiC–10Co hard alloy insert (a–v) sintered after pressing the powder in a plastic mold ($P = 50$ MPa, 1 % rubber), and the commercial cutting insert SNUM 120408 made from T5K10 alloy (z–e)

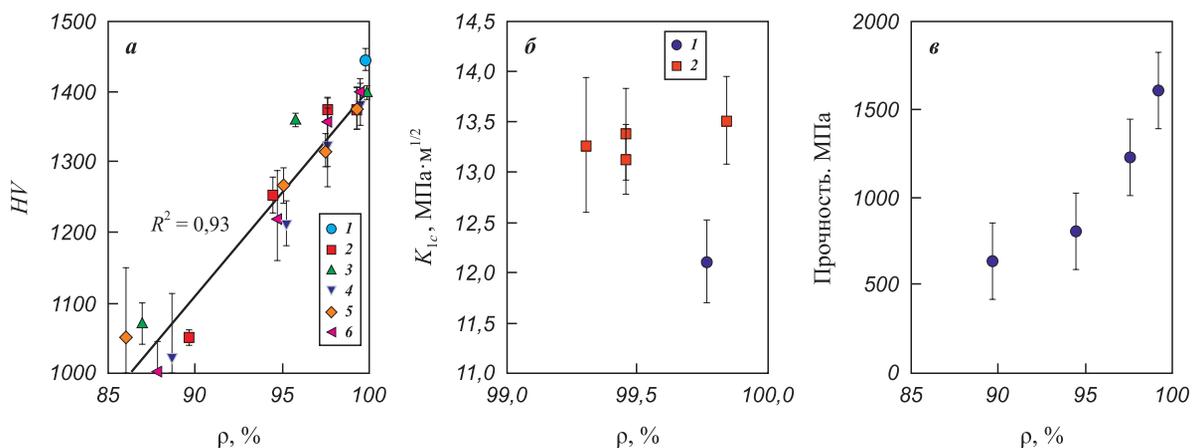


Рис. 5. Зависимость твердости (а), вязкости разрушения (б) и прочности (в) полученных образцов от их плотности
 а: 1 – коммерческая пластина T5K10; 2 – стальная пресс-форма; 3–6 – PLA-форма
 P , МПа: 200 (2), 50 (3), 100 (4), 150 (5), 200 (6)

б: 1 – коммерческая пластина T5K10; 2 – экспериментальные образцы

Fig. 5. Dependence of hardness (a), fracture toughness (b), and strength (v) of the obtained samples on their density
 а: 1 – commercial T5K10 insert; 2 – steel mold; 3–6 – PLA form
 P , MPa: 200 (2), 50 (3), 100 (4), 150 (5), 200 (6)
 б: 1 – commercial T5K10 insert; 2 – experimental samples

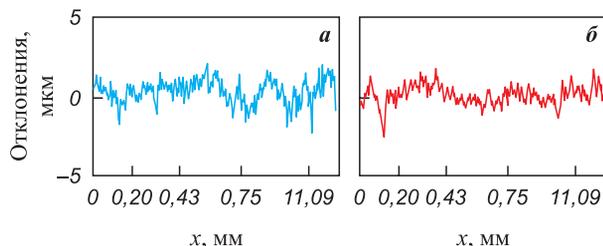


Рис. 6. Профиль боковой поверхности экспериментальной (б) и коммерческой (а) режущих пластин

Fig. 6. Profile of the side surface of the experimental (b) and the commercial (a) cutting inserts

Твердость и шероховатость оказывают основное влияние на эксплуатационные характеристики экспериментальной (рис. 7, а, б) и коммерческой (рис. 7, в, г) режущих вставок из материалов одного и того же состава при черновом (рис. 7, а, в) и чистовом (рис. 7, б, г) точении. Из-за повышенной шероховатости и пониженной твердости экспериментальной режущей вставки шероховатость деталей после чернового и чистового точения экспериментальным резцом оказалась на 5–7 % больше, чем в случае обработки коммерческой вставкой (см. таблицу).

Результаты испытания режущих пластин при точении стали 45

Results of testing cutting inserts when turning steel 45

Образец	Шероховатость задней поверхности вставки R_a , мкм	Шероховатость детали, R_a , мкм		Износ по задней границе, мкм	
		после чернового точения	после чистового точения	после чернового точения	после чистового точения
Экспериментальный	$0,64 \pm 0,08$	$3,90 \pm 0,43$	$2,34 \pm 0,23$	101	149
Коммерческий	$0,55 \pm 0,10$	$3,68 \pm 0,18$	$2,19 \pm 0,19$	96	141

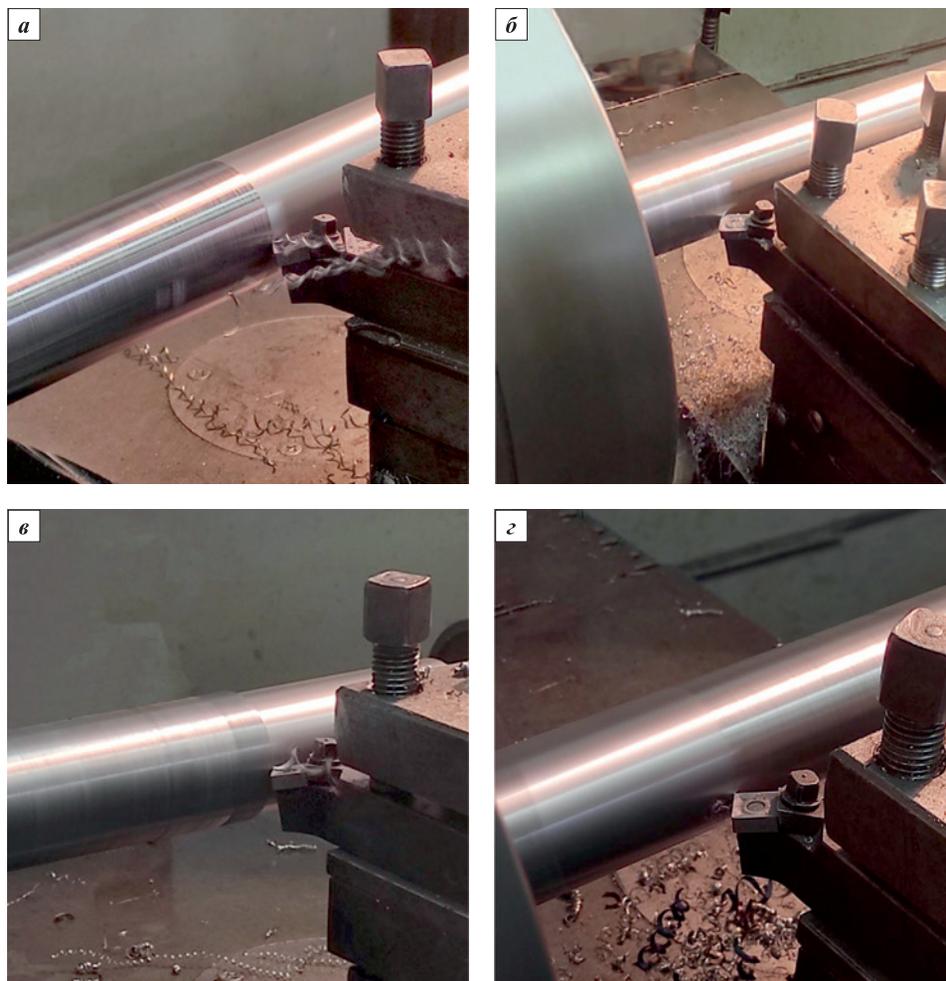


Рис. 7. Черновое (а, в) и чистовое (б, г) точение экспериментальной (а, б) и коммерческой (в, г) режущих пластин

Fig. 7. Rough (a, в) and finishing (б, г) turning using the experimental (a, б) and a commercial (в, г) cutting insert

Адгезионный износ режущих пластин из сплава WC–5TiC–10Co при точении углеродистой стали, когда образуется сливная стружка (рис. 7, а, в), превалирует над остальными видами износа. При таком износе основное влияние оказывает состав режущих пластин, который в данном случае одинаков, поэтому отличия в твердости имеют меньшее значение. Величина износа экспериментальной режущей вставки по задней грани при черновом и чистовом точении оказалась на 5–6 % больше, чем при точении коммерческим аналогом. В данном случае основной причиной являлось отличие в твердости.

Заключение

Экспериментально подтверждено, что использование пресс-формы из полилактида, изготовленной аддитивным методом и дополненной стальными оболочкой и толкателем, позволяет прессовать твердосплавные заготовки при давлении до 200 МПа. Плотность полученных прессованием в таких формах заготовок режущих вставок из WC–5TiC–10Co мало отличается от плотности заготовок, полученных в стальных пресс-формах при том же давлении. При увеличении давления прессования рост плотности заготовок незначителен (2–6 %) по сравнению с ростом их плотности (28–32 %) при повышении концентрации пластификатора в исходной порошковой смеси.

На плотность спеченных режущих пластин давление прессования заготовок не оказывает заметного влияния. При увеличении концентрации пластификатора (с 1 до 6 %) происходит повышение концентрации свободного углерода (с 0,15 до 0,64 %), обуславливающее снижение относительной плотности образцов, их твердости и прочности. Режущие пластины, полученные из порошка WC–5TiC–10Co, содержащего 1 % пластификатора, не отличаются по плотности и пористости от коммерческих вставок T5K10. Они обладают меньшей твердостью (1400 ± 10 HV) и большей вязкостью разрушения ($13,5 \pm 0,4$ МПа·м^{1/2}) по сравнению с коммерческими образцами (1447 ± 15 HV и $12,1 \pm 0,4$ МПа·м^{1/2}) из такого же сплава из-за большего среднего диаметра зерен WC. Скорость износа экспериментальной режущей вставки на 5–7 % выше, чем у коммерческого резца из-за меньшей твердости и большей шероховатости.

Список литературы / References

1. Анисименко Г.Е., Лопатин Ю.М. Новые твердые сплавы для сменных многогранных пластин. *Обработка металлов (Технология, оборудование, инструменты)*. 2008;4(41):25–33.
2. Anisimenko G.E., Lopatin Yu.M. New hard alloys for indexable multifaceted inserts. *Obrabotka metallov (Tekhnologii, oborudovanie, instrumenty)*. 2008;4(41):25–33. (In Russ.).
3. Aramian A., Razavi N., Sadeghian Z., Berto F. A review of additive manufacturing of cermets. *Additive Manufacturing*. 2020;33:101130. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101130>
4. Yang Y., Zhang C., Wang D., Nie L., Wellmann D., Tian Y. Additive manufacturing of WC–Co hardmetals: A review. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2020;108:1653–1673. <https://doi.org/10.1007/s00170-020-05389-5>
5. Chen C., Huang B., Liu Z., Li Y., Zou D., Liu T., Chang Y., Chen L. Additive manufacturing of WC–Co cemented carbides: Process, microstructure, and mechanical properties. *Additive Manufacturing*. 2023:10341. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2023.103410>
6. Chen J., Huang M., Fang Z.Z., Koopman M., Liu W., Deng X., Zhao Z., Chen S., Wu S., Liu J., Qi W., Wang Z. Microstructure analysis of high density WC–Co composite prepared by one step selective laser melting. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2019;84:104980. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.104980>
7. Li C.W., Chang K.C., Yeh A.C. On the microstructure and properties of an advanced cemented carbide system processed by selective laser melting. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019;782:440–450. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.187>
8. Gu D., Meiners W. Microstructure characteristics and formation mechanisms of in situ WC cemented carbide based hardmetals prepared by Selective Laser Melting. *Materials Science and Engineering: A*. 2010;527(29–30):7585–7592. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.08.075>
9. Domashenkov A., Borbély A., Smurov I. Structural modifications of WC/Co nanophased and conventional powders processed by selective laser melting. *Materials and Manufacturing Processes*. 2017;32(1):93–100. <https://doi.org/10.1080/10426914.2016.1176195>
10. Fortunato A., Valli G., Liverani E., Ascari A. Additive manufacturing of WC–Co cutting tools for gear production. *Lasers in Manufacturing and Materials Processing*. 2019;6:247–262. <https://doi.org/10.1007/s40516-019-00092-0>
11. Khmyrov R.S., Shevchukov A.P., Gusarov A.V., Tarasova T.V. Phase composition and microstructure of WC–Co alloys obtained by selective laser melting. *Mechanics & Industry*. 2017;18(7):714. <https://doi.org/10.1051/meca/2017059>
12. Ku N., Pittari III J.J., Kilczewski S., Kudzal A. Additive manufacturing of cemented tungsten carbide with a cobalt-free alloy binder by selective laser melting for high-hardness applications. *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society (JOM)*. 2019;71(4):1535–1542. <https://doi.org/10.1007/s11837-019-03366-2>
13. Zhang L., Hu C., Yang Y., Misra R.D.K., Kondoh K., Lu Y. Laser powder bed fusion of cemented carbides by developing a new type of Co coated WC composite powder. *Additive Manufacturing*. 2022;55:102820. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.102820>

13. Suzuki A., Shiba Y., Ibe H., Takata N., Kobashi M. Machine-learning assisted optimization of process parameters for controlling the microstructure in a laser powder bed fused WC/Co cemented carbide. *Additive Manufacturing*. 2022;59:103089. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.103089>
14. Maurya H.S., Kosiba K., Juhani K., Sergejev F., Prashanth K.G. Effect of powder bed preheating on the crack formation and microstructure in ceramic matrix composites fabricated by laser powder-bed fusion process. *Additive Manufacturing*. 2022;58:103013. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.103013>
15. Padmakumar M. Additive manufacturing of tungsten carbide hardmetal parts by selective laser melting (SLM), selective laser sintering (SLS) and binder jet 3D printing (BJ3DP) techniques. *Lasers in Manufacturing and Materials Processing*. 2020;7(3):338–371. <https://doi.org/10.1007/s40516-020-00124-0>
16. Mostafaei A., De Vecchis P.R., Kimes K.A., Elhassid D., Chmielus M. Effect of binder saturation and drying time on microstructure and resulting properties of sinter-HIP binder-jet 3D-printed WC–Co composites. *Additive Manufacturing*. 2021;46:102128. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102128>
17. Mariani M., Goncharov I., Mariani D., De Gaudenzi G.P., Popovich A., Lecis N., Vedani M. Mechanical and microstructural characterization of WC–Co consolidated by binder jetting additive manufacturing. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2021;100:105639. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2021.105639>
18. Cramer C.L., Wieber N.R., Aguirre T.G., Lowden R.A., Elliott A.M. Shape retention and infiltration height in complex WC–Co parts made via binder jet of WC with subsequent Co melt infiltration. *Additive Manufacturing*. 2019;29:100828. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100828>
19. Cramer C.L., Nandwana P., Lowden R.A., Elliott A.M. Infiltration studies of additive manufacture of WC with Co using binder jetting and pressureless melt method. *Additive Manufacturing*. 2019;28:333–343. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.04.009>
20. Enneti R.K., Prough K.C., Wolfe T.A., Klein A., Studley N., Trasorras J.L. Sintering of WC–12%Co processed by binder jet 3D printing (BJ3DP) technology. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2018;71:28–35. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2017.10.023>
21. Kim H., Kim J.I., Do Kim Y., Jeong H., Ryu S.S. Material extrusion-based three-dimensional printing of WC–Co alloy with a paste prepared by powder coating. *Additive Manufacturing*. 2022;52:102679. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.102679>
22. Tang J.Y., Lu L.M., Li Z., Za X., Wu Y.C. Shape retention of cemented carbide prepared by Co melt infiltration into un-sintered WC green parts made via BJ3DP. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2022;107:105904. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2022.105904>
23. Wolfe T., Shah R., Prough K., Trasorras J.L. Coarse cemented carbide produced via binder jetting 3D printing. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2023;110:106016. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2022.106016>
24. Lengauer W., Duretek I., Fürst M., Schwarz V., Gonzalez-Gutierrez J., Schuschnigg S., Kukla C., Kitzmantel M., Neubauer E., Lieberwirth C., Morrison V. Fabrication and properties of extrusion-based 3D-printed hardmetal and cermet components. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2019;82:141–149. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.04.011>
25. Carreño-Morelli E., Alveen P., Moseley S., Rodriguez-Arbaizar M., Cardoso K. Three-dimensional printing of hard materials. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2020;87:105110. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.105110>
26. Zhang X., Guo Z., Chen C., Yang W. Additive manufacturing of WC–20Co components by 3D gel-printing. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2018;70:215–223. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2017.10.005>
27. Kim H., Kim J.I., Ryu S.S., Jeong H. Cast WC–Co alloy-based tool manufacturing using a polymeric mold prepared via digital light processing 3D printing. *Materials Letters*. 2022;306:130979. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130979>
28. Liu K., Zhou C., Chen F., Sun H., Zhang K. Fabrication of complicated ceramic parts by gelcasting based on additive manufactured acetone-soluble plastic mold. *Ceramics International*. 2020;46(16):25220–25229. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.313>
29. Dvornik M.I., Mikhailenko E.A., Burkov A.A., Koltzun D.A., Shichalin O.O. 3D printed plastic molds utilization for WC–15Co cemented carbide cold pressing. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2023;106312. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2023.106312>
30. Дворник М.И., Михайленко Е.А., Бурков А.А., Кользун Д.А. Зависимость плотности, твердости, прочности и размеров образцов твердого сплава WC–15Co от содержания пластификатора в заготовках, полученных при использовании пластиковой пресс-формы, изготовленной методом 3D-печати. *Перспективные материалы*. 2024;(3):33–44. <https://doi.org/10.30791/1028-978X-2024-3-33-44>
 Dvornik M.I., Mikhailenko E.A., Burkov A.A., Koltzun D.A. Dependence of the density, hardness, strength and sizes of WC–15Co hard alloy samples on the plasticizer content in samples got using a 3D printed mold. *Perspektivnye materialy*. 2024;(3):33–44. (In Russ.). <https://doi.org/10.30791/1028-978X-2024-3-33-44>
31. Niesz D.E. A review of ceramic powder compaction. *KONA Powder and Particle Journal*. 1996;14:44–51. <https://doi.org/10.14356/kona.1996009>
32. Xu Z.K., Meenashisundaram G.K., Ng F.L. High-density WC–45Cr–18Ni cemented hard metal fabricated with binder jetting additive manufacturing. *Virtual and Physical Prototyping*. 2022;17(1):92–104. <https://doi.org/10.1080/17452759.2021.1997006>
33. Konyashin I., Hinnens H., Ries B., Kirchner A., Kloeden B., Kieback B., Nilen R.W.N., Sidorenko D. Addi-

tive manufacturing of WC–13%Co by selective electron beam melting: Achievements and challenges. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2019;84:105028.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.105028>

34. Fries S., Vogelpoth A., Kaletsch A., Broeckmann C. Influence of post heat treatment on microstructure and fracture strength of cemented carbides manufactured using laser-

based additive manufacturing. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2023;111:106085.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2022.106085>

35. Zhao Z., Liu R., Chen J., Xiong X. Additive manufacturing of cemented carbide using analogous powder injection molding feedstock. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2023;111:106095.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2022.106095>

Сведения об авторах



Information about the Authors

Максим Иванович Дворник – к.т.н., ст. науч. сотрудник, заведующий лабораторией порошковой металлургии, Институт материаловедения Хабаровского федерального исследовательского центра Дальневосточного отделения РАН (ИМ ХФИЦ ДВО РАН)

 **ORCID:** 0000-0002-1216-4438

 **E-mail:** maxxxx80@mail.ru

Елена Альбертовна Михайленко – к.ф.-м.н., ст. науч. сотрудник лаборатории порошковой металлургии ИМ ХФИЦ ДВО РАН

 **ORCID:** 0000-0002-4515-9109

 **E-mail:** mea80@list.ru

Александр Анатольевич Бурков – к.ф.-м.н., ст. науч. сотрудник, заведующий лабораторией «Физико-химические основы материалов» ИМ ХФИЦ ДВО РАН

 **ORCID:** 0000-0002-5636-4669

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

Евгений Витальевич Черняков – лаборант лаборатории порошковой металлургии ИМ ХФИЦ ДВО РАН

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

Maksim I. Dvornik – Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Head of the Laboratory of Powder Metallurgy, Institute of Materials Science, Khabarovsk Federal Research Center, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences (IMS KhFRC of FEB RAS)

 **ORCID:** 0000-0002-1216-4438

 **E-mail:** maxxxx80@mail.ru

Elena A. Mikhailenko – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Laboratory of Powder Metallurgy, IMS KhFRC FEB RAS

 **ORCID:** 0000-0002-4515-9109

 **E-mail:** mea80@list.ru

Aleksandr A. Burkov – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Head of the Laboratory “Physical and Chemical Bases of Materials”, IMS KhFRC FEB RAS

 **ORCID:** 0000-0002-5636-4669

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

Evgeny V. Chernyakov – Laboratory Assistant, Laboratory of Powder Metallurgy, IMS KhFRC FEB RAS

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

Вклад авторов



Contribution of the Authors

М. И. Дворник – определение цели работы, разработка пластиковых пресс-форм, проведение экспериментов, анализ результатов, написание статьи, формулировка выводов исследования.

Е. А. Михайленко – приготовление смесей и исходных образцов, участие в обсуждении результатов, написание статьи.

А. А. Бурков – проведение экспериментов, участие в обсуждении результатов.

Е. В. Черняков – приготовление смесей и исходных образцов, прессование режущих пластин.

M. I. Dvornik – defined the research objectives, conducted experiments, developed the plastic molds, authored the article, and formulated the study's conclusions.

E. A. Mikhailenko – prepared the mixtures and initial samples, participated in the discussion of the results, and contributed to writing the article.

A. A. Burkov – conducted experiments and contributed to the discussion of the results.

E. V. Chernyakov – prepared the mixtures and initial samples, and pressed the cutting inserts.

Статья поступила 11.03.2024 г.
 Доработана 27.04.2024 г.
 Принята к публикации 30.04.2024 г.

Received 11.03.2024
 Revised 27.04.2024
 Accepted 30.04.2024



УДК 669.13

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-5-66-74>

Научная статья
Research article



Перспективы применения графитсодержащего шлама для изготовления композиционных покрытий

С. А. Худонов

Сибирский федеральный университет
Россия, 660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79

shudonogov@sfu-kras.ru

Аннотация. Современные технологии должны соответствовать критериям устойчивого развития, учитывающим экономические, экологические и социальные показатели. Поэтому в работе исследовали возможность вовлечения графитсодержащего шлама из аспирационной системы очистки газов при производстве скрытокристаллического графита в состав композиционных противопригарных покрытий для чугунного литья. Графитсодержащий шлам представлен углеродом, серой, натрием, алюминием и кремнием, фазовый состав – графитом, кальцитом, пиритом, кварцем, галитом и др. Шлам – дисперсный материал со средним размером частиц 3,64 мкм, общей поверхностью 36 506 см²/см³ и основной фракцией 1–8 мкм. Для частиц шлама характерны различные формы – от неправильных до изометрических. Размеры крупных частиц изометрической формы могут достигать 1 мм и более. На поверхности крупных частиц присутствуют более мелкие дисперсные частицы. Параметры структуры шлама соответствуют параметрам гексагональной формы графита. Анализ состава и свойств графитсодержащего шлама позволяет рекомендовать его применение в составах композиционных противопригарных покрытий. Однако из-за наличия в составе шлама крупных агрегатов графита и примесей игольчатого характера его перед использованием необходимо просеивать. Полная замена природного графита на шлам позволяет повысить плотность покрытия с 1220 до 1750 кг/м³, вязкость – с 34 до 105 с и прочность к истиранию – с 175 до 245 г/мм. Из-за высокой дисперсности покрытие на основе шлама практически полностью проникает в поры формы из песчано-смоляной смеси, не образуя при этом покровного слоя. Это не обеспечивает стабильного снижения пригара на поверхности отливок. Поэтому полная замена графита на графитсодержащий шлам в составах композиционных покрытий не рекомендуется.

Ключевые слова: самовысыхающее покрытие, графитсодержащий шлам, чугун, пригар, плотность, вязкость, толщина покровного слоя, глубина проникающего слоя, прочность к истиранию

Для цитирования: Худонов С.А. Перспективы применения графитсодержащего шлама для изготовления композиционных покрытий. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2024;18(5):66–74.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-5-66-74>

Prospects for the use of graphite-containing sludge for the production of composite coatings

S. A. Khudonogov

Siberian Federal University
79 Svobodny Prosp., Krasnoyarsk 660041, Russia

shudonogov@sfu-kras.ru

Abstract. Modern technologies must meet the criteria of sustainable development, taking into account economic, environmental, and social indicators. In this study, the potential use of graphite-containing sludge from the gas purification aspiration system during cryptocrystalline graphite production was investigated for its inclusion in composite anti-burn coatings for cast iron casting. The graphite-containing sludge consists of carbon, sulfur, sodium, aluminum, and silicon, with a phase composition that includes graphite, calcite, pyrite, quartz, halite, and others. The sludge is a dispersed material with an average particle size of 3.64 μm, a total surface area of 36,506 cm²/cm³, and

a main fraction size of 1–8 μm . Sludge particles exhibit various shapes, ranging from irregular to isometric. Larger isometric particles can reach sizes of 1 mm or more. On the surfaces of larger particles, smaller dispersed particles are present. The structural parameters of the sludge correspond to those of hexagonal graphite. The analysis of the composition and properties of graphite-containing sludge suggests its suitability for use in composite anti-burn coating formulations. However, due to the presence of large graphite aggregates and acicular impurities in the sludge, sieving is required before use. Complete replacement of natural graphite with sludge increases the coating density from 1220 to 1750 kg/m^3 , viscosity from 34 to 105 s, and abrasion resistance from 175 to 245 g/mm . Due to its high dispersity, the sludge-based coating nearly completely penetrates the pores of the sand-resin mixture mold without forming a cover layer. This does not ensure consistent reduction of burn-on defects on casting surfaces. Therefore, the full substitution of graphite with graphite-containing sludge in composite coating formulations is not recommended.

Keywords: self-drying coating, graphite-containing sludge, cast iron, burn-on, density, viscosity, thickness of the coating layer, depth of the penetrating layer, abrasion resistance

For citation: Khudonogov S.A. Prospects for the use of graphite-containing sludge for the production of composite coatings. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(5):66–74. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-5-66-74>

Введение

В последнее десятилетие изменяются критерии качества продукции, так как современные технологии должны соответствовать критериям устойчивого развития, которые учитывают экономические, экологические и социальные показатели [1–4]. Поэтому все большее внимание уделяется возможности вовлечения порошковых отходов производств в различные области промышленности [5–13].

Опыт применения углеродсодержащих шлаков различных производств в составах различных изделий описан в работах [14–16]. Преимущества использования углеродсодержащих отходов позволяют не только повышать качество изделий на их основе, но и уменьшать объемы шламовых полей вокруг предприятий, т.е. способствуют сохранению окружающей среды. Например, переработка графитсодержащей пыли металлургических производств дает возможность получить высококачественное сырье широкого спектра назначения, а также ведет к извлечению дополнительной прибыли за счет снижения себестоимости продукции. С другой стороны, переменный состав отходов, определяющий характер их термической деструкции и недостаточный уровень проработанности технологий, приводит к тому, что большая часть отходов в настоящее время отправляется на полигоны.

На территории Красноярского края находится предприятие по переработке графита Курейского месторождения, основной продукцией которого являются скрытокристаллический графит марки ГЛС, науглероживатель марки НСГК и сорбент марки СГН-30 [17]. После переработки графита остается шлам, который складывается на территории предприятия с последующей его утилизацией и частичным использованием в рециклинге.

Цель работы заключалась в исследовании состава и свойств графитсодержащего шлама и разработке на его основе графитсодержащих покрытий для литейных форм.

Методика исследований

Для исследований был выбран графитсодержащий шлам из аспирационной системы очистки газов при производстве скрытокристаллического графита (рис. 1).

Элементный и фазовый составы шлама оценивали при помощи рентгеновского дифрактометра XRD-7000 (Shimadzu, Япония) [18]. Также элементный состав частиц шлама определяли методом энергодисперсионного микроанализа с использованием энергодисперсионного спектрометра фирмы «Oxford Instruments» (Великобритания), смонтированного на колонне сканирующего электронного микроскопа JSM-7001F (JEOL, Япония) [19]. Спектры характе-

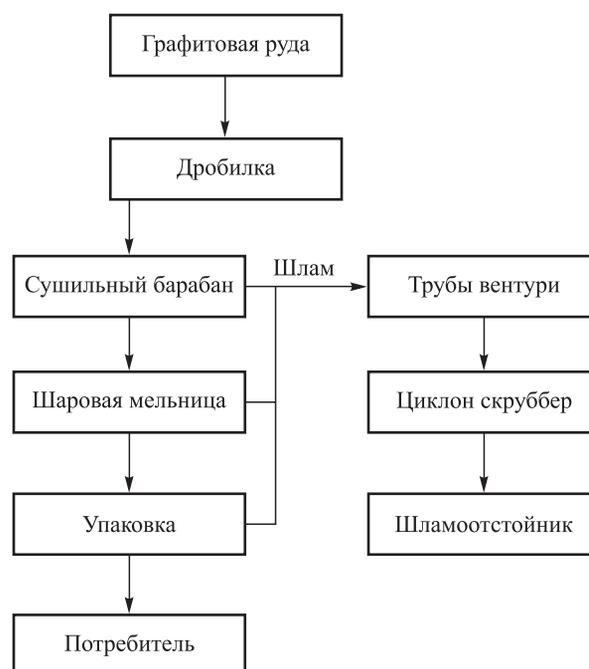


Рис. 1. Схема производства скрытокристаллического графита на предприятии «АО Красноярскграфит»

Fig. 1. Schematic of cryptocrystalline graphite production at JSC “Krasnoyarskgraphit”

ристического рентгеновского излучения химических элементов, входящих в состав порошков, определяли точно.

Размер и общую поверхность частиц шлама, их распределение по фракциям определяли методом светового рассеяния на лазерном анализаторе размеров частиц «Fritsch Analysette 22 MicroTec PLUS» (Германия).

Графитсодержащий шлам опробовали в составе самовысыхающего композиционного покрытия [20; 21].

Свойства покрытий определяли по ГОСТ 17022–78, толщину покровного и глубину проникающего слоев – при помощи микроскопа «Observer.D1m» (Carl Zeiss, Германия), величину пригара – по ступенчатой пробе, описанной в работе [22].

Результаты и их обсуждение

Элементный состав шлама (мас. %), который оценивали при помощи рентгеновского дифрактометра XRD-7000, представлен ниже:

O	26,00	S	1,95
C	45,85	Si	13,10
H	0,24	Mg	4,51
Na	0,61	Ca	5,10
Cl	0,94	Fe	1,70

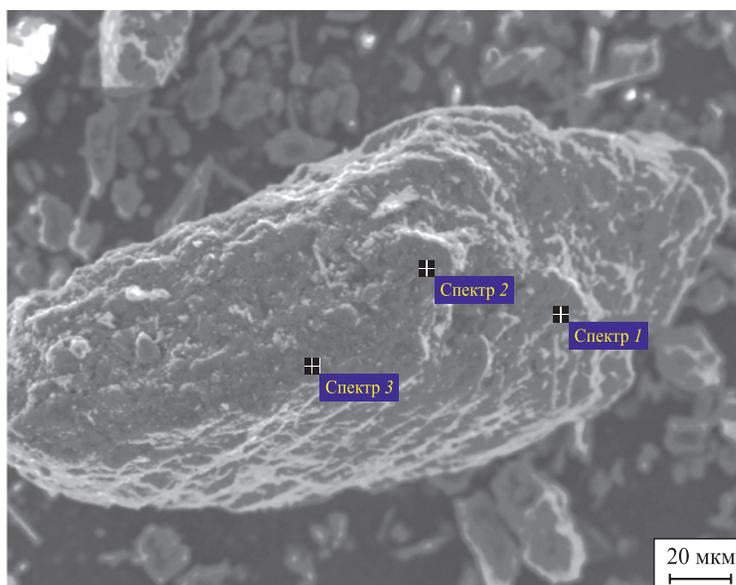
Элементный состав частиц шлама определяли с использованием электронного микроскопа JSM-7001F – результаты приведены на рис. 2.

Полученные данные показывают, что элементный состав шлама представлен в основном углеродом, серой, натрием, алюминием и кремнием.

Фазовый состав шлама (табл. 1) включает графит (до 47 %), кальцит (до 13 %), пирит (до 4 %), кварц (до 21 %), галит (до 2 %), на другие примеси приходится до 17 %.

Пониженное содержание пирита, по сравнению с природным графитом, будет способствовать снижению образования пригара на поверхности отливок, что подробно описано в работе [23]. Кальцит, галит и кварц – материалы, наличие которых повышает огнеупорность покрытия (так как они имеют высокую температуру плавления) и предотвращает процесс взаимодействия расплава и формовочной смеси. Глинистые минералы (каолинит, монтмориллонит и др.), присутствующие в шламе в числе прочих фаз, будут выступать в качестве связующих материалов, обеспечивающих покрытиям более высокую прочность.

Шлам представляет собой дисперсный материал со средним размером частиц 3,64 мкм и общей поверхностью 36 506 см²/см³. Исследование распределения частиц по фракциям показало, что большая часть частиц находится в интервале 1–8 мкм (рис. 3).



Спектр	C	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Fe
1	80,82	8,77	2,27	0,19	0,65	0,84	4,41	0,63	0,96	0,46
2	75,27	15,45	1,21	0,57	1,09	1,72	2,10	0,36	0,56	1,22
3	85,47	6,70	0,72	–	1,92	2,30	1,32	0,25	1,32	–

Рис. 2. Элементный состав (мас. %) частиц шлама

Fig. 2. Elemental composition (wt. %) of sludge particles

Таблица 1. Фазовый состав графита ГЛС-2 и графитсодержащего шлама
 Table 1. Phase composition of GLS-2 graphite and graphite-containing sludge

Фаза	Содержание фазы, мас. %	
	Графит ГЛС-2	Графитсодержащий шлам
Графит	67,23	43,0–46,56
Кварц	9,99	20,12–21,05
Кальцит	10,60	11,70–12,70
Пирит	4,72	3,65–3,79
Галит	4,37	1,56–1,57
Прочие включения (каолинит, монтмориллонит и др.)	3,09	17,10–17,20

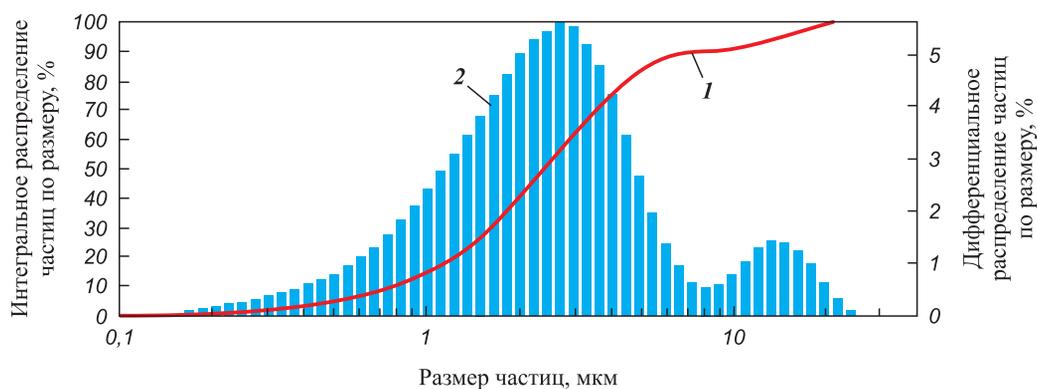


Рис. 3. Фракционный состав шлама

1 – интегральное распределение частиц; 2 – дифференциальное

Fig. 3. Fractional composition of the sludge

1 – integral particle distribution; 2 – differential particle distribution

При анализе морфологии частиц (рис. 4) установлено, что для шлама характерны частицы разнообразных размеров и форм – от неправильной до изометрической.

Большая часть материала равномерная, но присутствуют крупные агрегаты графита и цилиндри-

ческие включения. На поверхности крупных частиц наблюдаются более мелкие дисперсные частицы. Крупные включения могут достигать размера ≥ 1 мм. Цилиндрические включения – примесные фазы.

Анализ структуры шлама показал, что его параметры соответствуют параметрам гексагональной

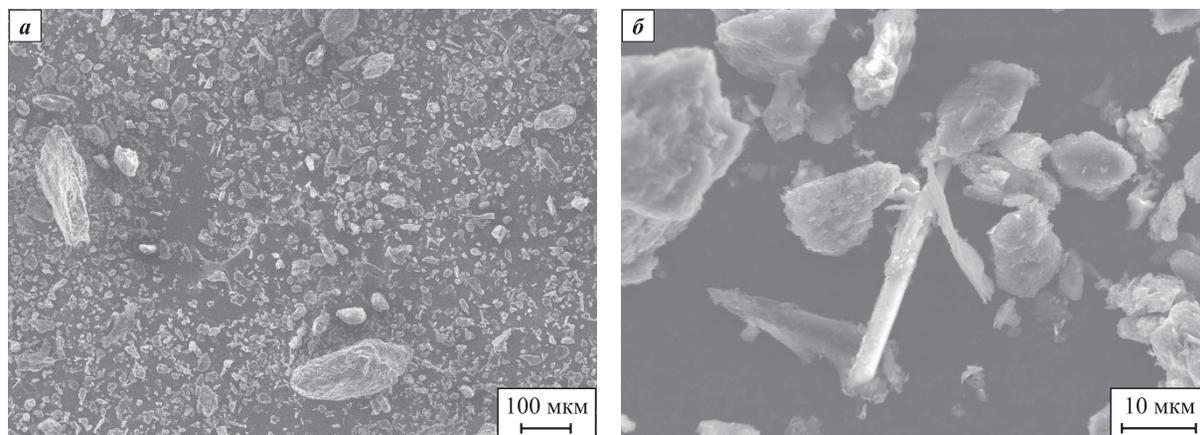


Рис. 4. Съемки шлама на микроскопе JSM-7001F

Fig. 4. Sludge images from the JSM-7001F microscope

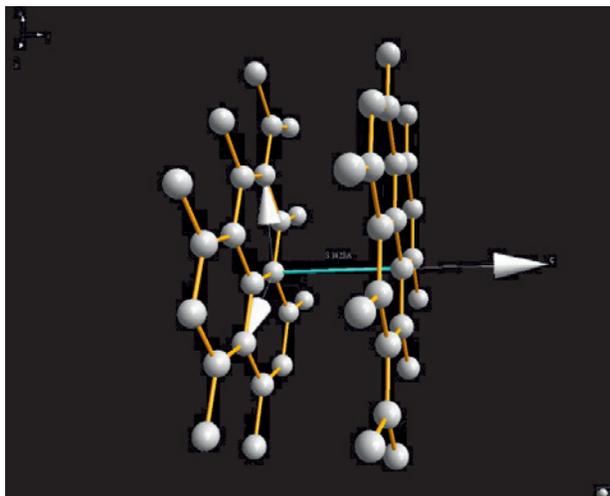


Рис. 5. Смоделированная структура графита в программе TOPAS 3

Fig. 5. Simulated graphite structure in the TOPAS 3 program

формы графита. Это позволяет рекомендовать использование шлама в составе композиционных покрытий при условии удаления из него крупных агрегатов графита и цилиндрических примесей путем просеивания. На рис. 5 представлена 3D-модель структуры графита, смоделированная в программе TOPAS 3.

В работе были проведены исследования возможности применения графитсодержащего шлама в составе композиционного противопопригарного покрытия для чугунного литья.

Для изучения толщины покровного и глубины проникающего слоев покрытия использовали холоднотвердеющую смесь состава, мас. %: 97,2 – кварцевый песок $2K_1O_3,03$; 2,4 – смола альфабонд; 0,4 – отвердитель Т-01. Живучесть данной смеси составляет 3,2 мин, прочность на разрыв (через 1 ч) – 0,19 МПа.

Свойства композиционных противопопригарных покрытий на основе графитсодержащего шлама приведены на рис. 6.

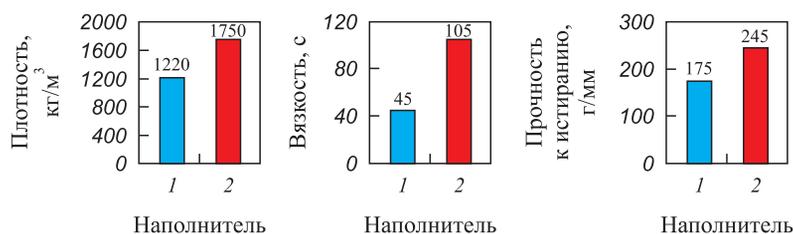


Рис. 6. Свойства противопопригарных покрытий на основе графита ГЛС-2 (1) и графитсодержащего шлама (2)

Fig. 6. Properties of anti-burn coatings based on GLS-2 graphite (1) and graphite-containing sludge (2)

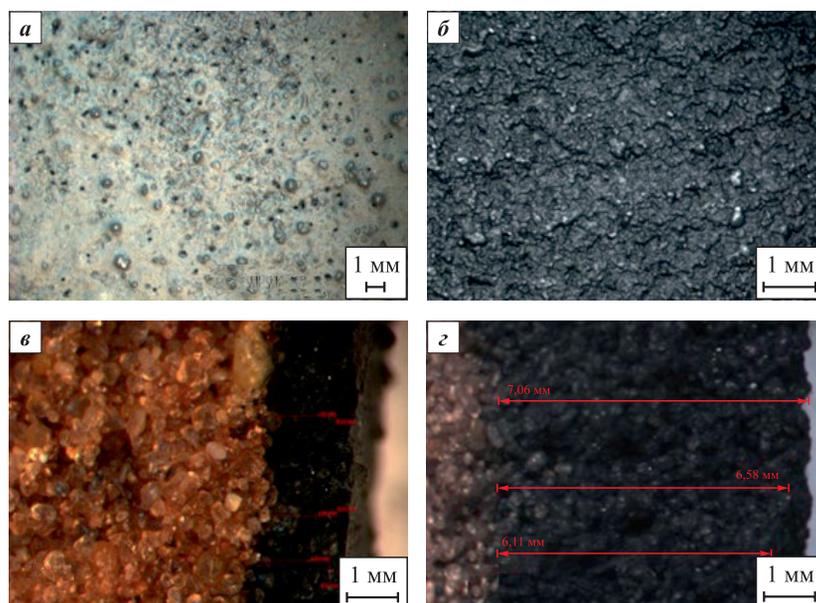


Рис. 7. Покровный (а, б) и проникающий (в, г) слои покрытия
а, в – природный графит ГЛС-2; б, г – графитсодержащий шлам

Fig. 7. Covering (a, б) and penetrating (в, г) layers of the coating
а, в – natural GLS-2-graphite; б, г – graphite-containing sludge

Композиционное покрытие на основе графитсодержащего шлама обладает большой плотностью и требует дополнительного разбавления ПВБ-лаком, что может привести к уменьшению содержания шлама.

Толщина покровного и глубина проникающего слоев покрытия показаны на рис. 7, 8.

Композиционное покрытие на основе графитсодержащего шлама не образует покровного слоя, при этом глубина проникающего слоя может достигать 6,0–6,5 мм. Это связано с тем, что частицы шлама по размеру значительно меньше (~3,6 мкм), чем поры формы (~230 мкм, рис. 9).

При изучении величины пригара на поверхности отливок использовали ступенчатую пробу. Для исследований была выбрана холоднотвердеющая смесь.

В ходе испытаний при температуре 1400 °С заливали серый чугун марки СЧ20, состав которого приведен ниже, мас. %:

C	2,90–2,97	Ni	0,084–0,086
Mn	0,92–0,93	Cu	0,12–0,13
P	0,019–0,021	V	0,049–0,052
S	0,042–0,044	Ti	0,021–0,024
Cr	0,10–0,11	Sn	<0,01
Si	2,41–2,60		

Влияние толщины стенки отливки на величину пригара показано в табл. 2, 3.

При замене в покрытии графита на графитсодержащий шлам среднее значение величины пригара на поверхности отливок снижается, что обусловлено изменениями фазового состава и меньшим размером частиц шлама, которые быстрее окисляются в процессе прогрева поверхностных слоев формы с образованием восстановительной атмосферы.

Однако разброс значений пригара в случае графитсодержащего шлама значительно выше. Это связано с тем, что в его составе содержится больше серы в виде пирита, способствующего увеличению толщины пригара.

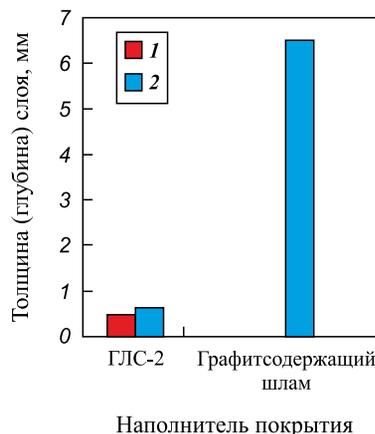


Рис. 8. Толщина покровного (1) и глубина проникающего (2) слоев противопригарного покрытия

Fig. 8. Thickness of the covering (1) and depth of the penetrating (2) layers of anti-burn coating

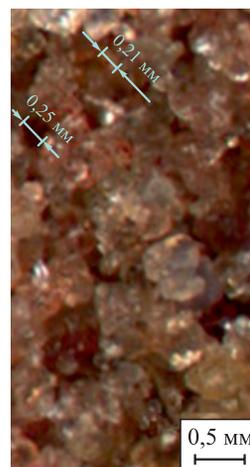


Рис. 9. Поры формы

Fig. 9. Pores of the mold

Таким образом, полученные результаты показали, что полностью заменить природный графит в составе композиционного покрытия на графитсодержащий

Таблица 2. Значение толщины пригара на поверхности отливок, полученных с применением покрытий на основе графита ГЛС-2

Table 2. Burn-on thickness on the surface of castings obtained using coatings based on GLS-2 graphite

Толщина стенки отливки, мм	Сторона отливки	Толщина пригара, мкм			
		минимальная	максимальная	средняя	среднеквадратическое отклонение
25	Боковая	40,77	66,31	53,54	9,09
	Нижняя	39,88	171,71	105,80	42,55
50	Боковая	60,77	170,81	115,79	49,98
	Нижняя	64,71	265,97	165,34	70,04
75	Боковая	78,77	223,83	151,30	55,44
	Нижняя	82,56	276,84	179,70	82,07

Таблица 3. Значение толщины пригара на поверхности отливок, полученных с применением покрытий на основе графитсодержащего шлама

Table 3. Burn-on thickness on the surface of castings obtained using coatings based on graphite-containing sludge

Толщина стенки отливки, мм	Сторона отливки	Толщина пригара, мкм			
		минимальная	максимальная	средняя	среднеквадратическое отклонение
25	Боковая	1,20	69,10	15,98	26,28
	Нижняя	10,37	180,03	66,80	51,85
50	Боковая	4,02	190,72	49,83	66,21
	Нижняя	13,02	270,01	64,97	91,03
75	Боковая	15,46	353,83	95,36	118,63
	Нижняя	32,58	420,25	128,94	132,17

шлам нельзя. Поэтому требуются дополнительные исследования по замене части природного графита на графитсодержащий шлам.

Заключение

В работе доказана перспективность использования графитсодержащего шлама из аспирационной системы очистки газов при производстве скрытокристаллического графита в составе композиционных противопригарных покрытий. Результаты исследований элементного состава шлама показали, что в него входят углерод, сера, натрий, алюминий и кремний. Фазовый состав шлама представлен графитом (до 47 %), кальцитом (до 13 %), пиритом (до 4 %), кварцем (до 21 %), галитом (до 2 %), на другие примеси приходится до 17 %. Шлам является дисперсным материалом со средним размером частиц 3,64 мкм (общая поверхность – 36 506 см²/см³); основная часть частиц находится в интервале 1–8 мкм. В шламе наблюдаются частицы различных конфигураций: их основная масса имеет размер от 1 до 8 мкм, а формы изменяются от неправильных до изометрических. Размеры крупных частиц изометрической формы могут достигать 1 мм и более. На поверхности крупных частиц присутствуют более мелкие дисперсные частицы. В составе шлама есть примесные фазы игольчатой формы. Исследование параметров шлама позволяет сделать вывод, что его можно использовать в составе композиционных покрытий, предварительно просеивая для удаления крупных агрегатов графита и цилиндрических примесей. В композиционном противопригарном покрытии с заменой в его составе природного графита на шлам возможно повысить плотность с 1220 до 1750 кг/м³, вязкость – с 34 до 105 с и приведенную прочность – с 175 до 245 г/мм. Однако ввиду высокой дисперсности шлама покрытие полностью проникает в поры

формы из песчано-смоляной смеси, не образуя при этом слоя на ее поверхности. При полной замене графита на графитсодержащий шлам в составе покрытия среднее значение величины пригара на поверхности отливок уменьшается в зависимости от толщины стенки с 53,54–151,30 до 15,98–95,36 мкм (на боковой поверхности отливок) и с 105,80–179,70 до 66,80–128,94 мкм (на нижней поверхности отливок). При этом разброс значений пригара значительно выше, что связано с наличием в составе графитсодержащего шлама большего количества серы, способствующей увеличению толщины пригара. Таким образом, дальнейшие исследования должны быть направлены на частичную замену графита на графитсодержащий шлам, что позволит сократить стоимость самих покрытий и повысить качество чугунных отливок.

Список литературы / References

1. Яковлева Е.А. Возможности и барьеры циклической экономики в государственном регулировании. В сб.: *Механизмы развития социально-экономических систем региона*: Сб. статей 12 междунар. науч.-практ. конференции (18 апреля 2019 г.). Воронеж: Волми, 2019. С. 57–61.
2. Романова О.А., Сиротин Д.В. Методы определения эколого-экономической эффективности переработки техногенных образований Урала. *Экономика региона*. 2021;17(1):59–71. <https://doi.org/10.17059/ekon.reg.2021-1-5>
Romanova O.A., Sirotin D.V. Environmental and economic efficiency of recycling industrial waste in the Urals. *Economy of Regions*. 2021;17(1):59–71. (In Russ.). <https://doi.org/10.17059/ekon.reg.2021-1-5>
3. Гильманшина Т.Р., Ковалева А.А., Худоногов С.А., Крицкий Д.Ю. Использование графитсодержащего шлама в составе противопригарных покрытий. *Черные металлы*. 2022;(4):23–26. <https://doi.org/10.17580/chm.2022.04.04>

- Gilmanshina T.R., Kovaleva A.A., Khudonogov S.A., Kritsky D.Yu. Use of graphite-containing sludge in the composition of non-stick coatings. *Chernye Metally*. 2022;(4):23–26. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17580/chm.2022.04.04>
4. Федеральный закон от 21.07.2014 г. № 219-ФЗ «О внесении изменений в Федеральный закон «Об охране окружающей среды» и отдельные законодательные акты Российской Федерации» (с изм. и доп. от 26 июля 2019 г.).
 5. Власова В.В., Фомина Е.Ю. Технология переработки золошлаковых отходов ТЭС с получением железосодержащего сырья для черной металлургии. *Черные металлы*. 2019;(7):67–72.
 Vlasova V.V., Fomina E.Yu. The technology of the processing CHP-plant ash and slag wastes with obtaining ferrous raw materials for iron and steel industry. *Chernye Metally*. 2019;(7):67–72. (In Russ.).
 6. Lee W.-H., Wu Y.-F., Ding Y.-C., Cheng T.-W. Fabrication of ceramic moulds using recycled shell powder and sand with geopolymer technology in investment casting. *Applied Sciences*. 2020;10(13):4577.
<https://doi.org/10.3390/app10134577>
 7. Moiz Khan M., Jadhav G.N., Mahajani S.M., Singh M. Comparative study of waste foundry sand reclamation techniques. In: *Proceedings of 73rd World Foundry Congress WFC 2018* (Poland, Krakow, 23–27 September 2018). Poland, Krakow, 2018. P. 119–120.
 8. Drozyński D., Bobrowski A., Holtzer M. Influence of the reclaim addition on properties of moulding sands with the geopol binder. *Archives of Foundry Engineering*. 2015;15(1):138–142.
<https://doi.org/10.1515/afe-2015-0025>
 9. Kvashevaya E., Ushakova E., Ushakov A. Carbon-containing waste of coal enterprises in magnetic sorbents technology. *E3S Web of Conferences*. 2017;21:01003.
<https://doi.org/10.1051/e3sconf/20172101003>
 10. Kuz'min M.P., Larionov L.M., Kondratiev V.V., Kuz'mina M.Yu., Grigoriev V.G., Kuz'mina A.S. Use of the burnt rock of coal deposits slag heaps in the concrete products manufacturing. *Construction and Building Materials*. 2018;179:117–124.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.222>
 11. Taha Y., Benzaazoua M., Hakkou R., Mansori M. Coal mine wastes recycling for coal recovery and eco-friendly bricks production. *Minerals Engineering*. 2017;107:123–138.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.09.001>
 12. Agrawal A., Sahu K.K., Pandey B.D. Solid waste management in non-ferrous industries in India. *Resources, Conservation and Recycling*. 2004;42(2):99–120.
<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2003.10.004>
 13. Yildiz T.D., Tombal T.D. Challenges and recovery opportunities in waste management during the mining and enrichment processes of ores containing uranium and thorium – A review. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management*. 2024;40(1):25–62.
<https://doi.org/10.24425/gsm.2024.149305>
 14. Багрянцев В.И., Казимиров С.А., Куценко А.И., Подольский А.П., Рыбушкин А.А., Темлянец М.В. Практика и перспективы использования твердых углеродсодержащих отходов в качестве топлива для теплоэнергетических агрегатов. *Вестник Сибирского государственного индустриального университета*. 2013;3(5):33–37.
 Bagryantsev V.I., Kazimirov S.A., Kutsenko A.I., Podolskiy A.P., Rybushkin A.A., Temlyancev M.V. The practice and prospects of using solid carbon-containing waste as fuel for thermal power units. *Bulletin of the Siberian State Industrial University*. 2013;3(5):33–37. (In Russ.).
 15. Фадеева Н.В., Орехова Н.Н., Горлова О.Е. Опыт переработки графитсодержащей пыли металлургического производства. *Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации*. 2019;75(5):632–640.
<https://doi.org/10.32339/0135-5910-2019-5-632-639>
 Fadeeva N.V., Orekhova N.N., Gorlova O.E. Experience of graphite-containing dust of metallurgical plants processing. *Ferrous Metallurgy. Bulletin of Scientific*. 2019;75(5):632–640. (In Russ.).
<https://doi.org/10.32339/0135-5910-2019-5-632-639>
 16. Мулявко В.И., Олейник Т.А., Ляшенко В.И., Олейник М.О. Повышение эффективности утилизации графитсодержащей пыли металлургического производства. *Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации*. 2015;(11):67–76.
 Mulyavko V.I., Oleinik T.A., Lyashenko V.I., Oleinik M.O. The improvement in the efficiency of the utilization of the graphite containing dust formed in the metallurgical production. *Ferrous Metallurgy. Bulletin of Scientific*. 2015;(11):67–76. (In Russ.).
 17. АО «Красноярскграфит». URL: <https://www.graphite-ore.com/ru> (дата обращения: 08.04.2024).
 18. Shimadzu. Excellence in Science. URL: <https://www.shimadzu.ru> (accessed: 08.04.2024).
 19. Оборудование Jeol. URL: <https://ru.jeol.com> (дата обращения: 08.04.2024).
 20. Amelchenko V.N., Ilarionov I.E., Gilmanshina T.R., Borisjuk V.A. Graphite as a prospective material for metallurgical application. *CIS Iron and Steel Review*. 2018;16:29–32.
<https://doi.org/10.17580/cisirs.2018.02.06>
 21. Ilarionov I.E., Gilmanshina T.R., Kovaleva A.A., Brautukhina N.A. Understanding the effect of structural defects in graphite on the properties of foundry coatings. *CIS Iron and Steel Review*. 2018;16:63–66.
<https://doi.org/10.17580/cisirs.2018.02.13>
 22. Илларионов И.Е., Кафтаников А.С., Нуралиев Ф.А., Гильманшина Т.Р. Оценка величины пригара на поверхности чугуновых отливок. *Черные металлы*. 2018;(8):23–28.
 Ilarionov I.E., Kaftannikov A.S., Nuraliev F.A., Gilmanshina T.R. Evaluation of burn value on surface of iron castings. *Chernye Metally*. 2018;(8):23–28.
 23. Gilmanshina T.R., Dubova I.V., Vasyunina N.V., Kovaleva A.A. Analysis of physical-chemical processes occurring on the boundary between the melt and non-stick coating. *CIS Iron and Steel Review*. 2021;21:38–42.
<https://doi.org/10.17580/cisirs.2021.01.06>

Сведения об авторе



Information about the Author

Сергей Александрович Худонов – ст. преподаватель кафедры прикладной механики Политехнического института Сибирского федерального университета
 **ORCID:** 0009-0007-1740-2021
 **E-mail:** shudonogov@sfu-kras.ru

Sergei A. Khudonogov – Senior Lecturer, Department of applied mechanics, Polytechnic Institute, Siberian Federal University
 **ORCID:** 0009-0007-1740-2021
 **E-mail:** shudonogov@sfu-kras.ru

Статья поступила 08.04.2024 г.
Доработана 04.07.2024 г.
Принята к публикации 09.07.2024 г.

Received 08.04.2024
Revised 04.07.2024
Accepted 09.07.2024



**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)**

