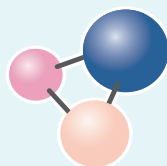


ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ



**ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ  
И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ**

**POWDER METALLURGY  
AND FUNCTIONAL COATINGS**

**2025**

Том 19 № 2  
Vol. No.

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



ISSN 1997-308X  
eISSN 2412-8767

# ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Научно-технический журнал

Основан в 2007 г.

Выходит 6 раз в год

# POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

Scientific and Technical Journal

Founded in 2007

Six issues per year

2025

Том 19 № 2  
Vol. 19 No. 2

# ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

ISSN 1997-308X  
eISSN 2412-8767



Учредитель:

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 РАН, 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  
И. В. Блинков – д.т.н., проф., НИТУ МИСИС, г. Москва  
П. А. Витязь – д.т.н., акад. НАНБ, проф., НАН Беларуси, г. Минск  
В. Ю. Дорофеев – д.т.н., проф., ЮРГПУ (НПИ), г. Новочеркасск  
А. А. Зайцев – к.т.н., доц., НИТУ МИСИС, г. Москва  
А. Ф. Ильющенко – д.т.н., акад. НАН Беларуси, проф.,  
ГНПО ПМ НАН Беларуси, г. Минск  
Д. Ю. Ковалев – д.ф.-м.н., ИСМАН, г. Черноголовка  
Ю. Р. Колобов – д.ф.-м.н., проф., ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка  
В. С. Комлев – д.т.н., чл.-корр. РАН, проф., ИМЕТ РАН, г. Москва  
Ю. М. Королев – д.т.н., проф., НТА «Порошковая металлургия»,  
г. Москва  
В. П. Кузнецов – д.т.н., проф., УрФУ, г. Екатеринбург  
С. В. Кузьмин – д.т.н., чл.-корр. РАН, проф., ВолгГТУ, г. Волгоград  
Ю. В. Левинский – д.т.н., проф., ИСМАН, г. Черноголовка  
А. Е. Лигачев – д.ф.-м.н., проф., ИОФ РАН, г. Москва  
А. А. Лозован – д.т.н., проф., МАИ (НИУ), г. Москва  
В. Ю. Лопатин – к.т.н., доц., НИТУ МИСИС, г. Москва  
В. И. Лысак – д.т.н., акад. РАН, проф., ВолгГТУ, г. Волгоград  
А. В. Макаров – д.т.н., чл.-корр. РАН, ИФМ УрО РАН, УрФУ,  
г. Екатеринбург  
С. А. Оглезнева – д.т.н., проф., ПНИПУ, г. Пермь  
И. Б. Пантелеев – д.т.н., проф., СПбГТИ (ТУ), г. Санкт-Петербург  
М. И. Петржик – д.т.н., проф., НИТУ МИСИС, г. Москва  
Ю. С. Погожев – к.т.н., доц., НИТУ МИСИС, г. Москва  
В. В. Поляков – д.ф.-м.н., проф., АлтГУ, г. Барнаул  
А. А. Попович – д.т.н., чл.-корр. РАН, 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. Danning – 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  
C. Pengwan – Dr. Sci., Prof., Beijing Institute of Technology,  
Beijing, P.R. China  
F. Rustichelli – Dr. Sci. (Phys.), Prof., University of Marches, Ancona, Italy  
Zheng YongTing – Dr. Sci., Prof., Harbin Institute of Technology, Harbin,  
P.R. China  
F. Zhengyi – Dr. Sci., Prof., Wuhan University of Technology, Wuhan,  
P.R. China

## Редакция журнала

Адрес: 119049, Москва,  
Ленинский пр-т, 4, стр. 1. НИТУ МИСИС

Тел.: +7 (495) 638-45-35. Эл. почта: [izv.vuz@misis.ru](mailto:izv.vuz@misis.ru)

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



© НИТУ МИСИС, Москва, 2025



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

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

Подписано в печать 21.02.2025. Формат 60×90 1/8  
Бум. офсетная № 1. Печать цифровая. Усл. печ. л. 9,00  
Заказ 21935. Цена свободная  
Отпечатано в типографии Издательского Дома МИСИС  
119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1  
Тел./факс: +7 (499) 236-76-17

# POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL  
FOUNDED IN 2007  
SIX ISSUES PER YEAR

<http://powder.misis.ru>

ISSN 1997-308X  
eISSN 2412-8767



Founder:

National University of Science  
and Technology "MISIS"

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

<http://www.misis.ru>

Editor-in-Chief

Evgeny A. Levashov

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

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

## Editorial Board

**M. I. Alymov** – Dr. Sci. (Eng.), Corresponding Member of the RAS, Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Sciences of the RAS, Chernogolovka, Russia  
**A. P. Amosov** – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Samara State Technical University, Samara, Russia  
**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. Danning** – 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 Macrokinetics and Materials Sciences of the RAS, Chernogolovka, Russia  
**S. A. Kulinich** – Assoc. Prof., PhD (Chem.), Tokai University, Hiratsuka, Kanagawa, Japan  
**S. V. Kuzmin** – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Corresponding Member of the RAS, Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia  
**V. P. Kuznetsov** – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia  
**Yu. V. Levinsky** – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Sciences of the RAS, Chernogolovka, Russia  
**A. E. Ligachyov** – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prokhorov General Physics Institute of the RAS, Moscow, Russia  
**V. Yu. Lopatin** – Cand. Sci., NUST MISIS, Moscow, Russia  
**A. A. Lozovan** – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Moscow Aviation Institute (NRU), Moscow, Russia

**V. I. Lysak** – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Acad. of the RAS, Volgograd State Technical 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 Pros., Moscow 119049, Russian Federation

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

Certificate of registration No. FS77-27955 (12.04.2007)

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



PM & FC © NUST MISIS, Moscow, 2025



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

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

Signed print 21.02.2025. Format 60×90 1/8  
Offset paper No. 1. Digital printing. Quires 9.00

Order 21935. Free price

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



Содержание



Contents

## Процессы получения и свойства порошков

Устюхин А.С., Зеленский В.А., Миляев И.М.,  
Ковалев Д.Ю., Шустов В.С., Алымов М.И.  
Сравнение характеристик магнитотвердых  
порошковых изотропных Fe–Cr–Co-сплавов,  
легированных титаном и гидридом титана ..... 5

Акимов К.О., Скоренцев А.Л., Русин Н.М.,  
Лихарев В.Е., Никонов А.Ю., Дмитриев А.И.  
Оптимизация параметров смешивания порошков  
системы Al–Sn–Pb для использования  
при селективном лазерном сплавлении ..... 15

## Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы

Умеров Э.Р., Амосов А.П., Латухин Е.И.,  
Качура А.Д., Растегаев И.А., Афанасьев М.А.  
Структурные, механические и трибологические  
особенности гибридных композитов TiC–C–Al,  
изготовленных методом самораспространяющегося  
высокотемпературного синтеза в сочетании  
с самопроизвольной инфильтрацией ..... 24

Луц А.Р.  
Разработка новых антифрикционных  
композиционных материалов путем армирования  
сплавов AM4.5Kd и AK10M2N высокодисперсной  
керамической фазой карбида титана ..... 39

Дворник М.И., Михайленко Е.А., Шичалин О.О.,  
Буравлев И. Ю., Бурков А.А., Власова Н.М.,  
Черняков Е.В., Хе В.К., Чигрин П.Г.  
Смежность зерен карбида вольфрама и твердость  
наноструктурных и ультрамелкозернистых твердых  
сплавов WC–(Co)–VC–Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, полученных искровым  
плазменным и жидкофазным спеканием ..... 51

## Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия

Бурков А.А.  
Использование гранул Ni и Al и порошка WC  
для электроискрового нанесения металлокерамических  
покрытий ..... 62

## Production Processes and Properties of Powders

Ustyukhin A.S., Zelensky V.A., Milyaev I.M.,  
Kovalev D.Yu., Shustov V.S., Alymov M.I.  
Comparison of properties of hard magnetic  
isotropic powder-processed Fe–Cr–Co alloys  
doped with titanium and titanium hydride ..... 5

Akimov K.O., Skorentsev A.L., Rusin N.M.,  
Likharev V.E., Nikonov A.Yu., Dmitriev A.I.  
Optimization of powder mixing parameters  
for the Al–Sn–Pb system for use in selective  
laser melting ..... 15

## Refractory, Ceramic, and Composite Materials

Umerov E.R., Amosov A.P., Latukhin E.I.,  
Kachura A.D., Rastegaev I.A., Afanasiev M.A.  
Structural, mechanical, and tribological properties of  
TiC–C–Al hybrid composites fabricated  
by self-propagating high-temperature synthesis  
combined with spontaneous infiltration ..... 24

Luts A.R.  
Development of novel antifriction composite  
materials through reinforcement of AM4.5Kd  
and AK10M2N alloys with highly dispersed  
titanium carbide ceramic phase ..... 39

Dvornik M.I., Mikhailenko E.A., Shichalin O.O.,  
Buravlev I.Yu., Burkov A.A., Vlasova N.M.,  
Chernyakov E.V., Khe V.K., Chigrin P.G.  
Grain contiguity of tungsten carbide and hardness  
of nanostructured and ultrafine-grained  
WC–(Co)–VC–Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> cemented carbides  
fabricated by spark plasma and liquid phase sintering ..... 51

## Nanostructured Materials and Functional Coatings

Burkov A.A.  
Use of Ni and Al granules and WC powder  
for electric spark deposition of metalloceramic  
coatings ..... 62



УДК 621.762.34

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-2-5-14>

Научная статья

Research article



## Сравнение характеристик магнитотвердых порошковых изотропных Fe–Cr–Co-сплавов, легированных титаном и гидридом титана

А. С. Устюхин<sup>1</sup>, В. А. Зеленский<sup>1</sup>, И. М. Миляев<sup>1</sup>,  
Д. Ю. Ковалев<sup>2</sup>, В. С. Шустов<sup>1</sup>, М. И. Алымов<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup> Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук  
Россия, 119334, г. Москва, Ленинский пр-т, 49

<sup>2</sup> Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения  
им. А.Г. Мержанова Российской академии наук  
Россия, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, 8

✉ [fcbneo@yandex.ru](mailto:fcbneo@yandex.ru)

**Аннотация.** В работе проведено сравнительное исследование плотности, фазового состава, магнитных и механических свойств изотропных порошковых сплавов Fe–28Cr–15Co и Fe–32Cr–22Co, легированных 2 мас. % титана в виде обычного порошка титана ПТС-1 и порошка гидрида титана. Процесс получения образцов состоял из приготовления исходной смеси порошков, прессования, спекания в вакууме, закалки и термической обработки для формирования магнитных свойств. Использование порошка гидрида титана привело к повышению остаточной пористости образцов с 2 до 4 %. Было отмечено существенное отличие фазового состава сплавов после спекания: структура образца Fe–28Cr–15Co–2Ti состояла из твердого раствора ОЦК  $\alpha$ -фазы и включений тетрагональной  $\sigma$ -фазы, а Fe–32Cr–22Co–2Ti – из твердого раствора  $\sigma$ -фазы и включений ГЦК  $\gamma$ -фазы. После термической обработки структура всех сплавов представляла собой твердый раствор ОЦК  $\alpha$ -фазы. В образцах с гидридом титана были также обнаружены малые следы примесной фазы, которая, вероятнее всего, является гидридом интерметаллического соединения титана и хрома. Образцы, в которых использовался порошок титана ПТС-1, имели более высокие значения остаточной индукции ( $B_r$  до 0,84 и 0,82 Тл у сплавов Fe–28Cr–15Co–2Ti и Fe–32Cr–22Co–2Ti соответственно) по сравнению с образцами, содержащими гидрид титана (до 0,8 и 0,79 Тл соответственно), что связано с разницей в остаточной пористости. С другой стороны, образцы с порошком гидрида титана имели более высокие показатели коэрцитивной силы ( $H_c$  до 41,1 и 57,2 кА/м у сплавов Fe–28Cr–15Co–2Ti и Fe–32Cr–22Co–2Ti соответственно) по сравнению с образцами, содержащими порошок титана (до 38,4 и 49,2 кА/м соответственно). Наиболее высокие значения максимального энергетического произведения  $(BH)_{max}$  составили 11,0–11,5 кДж/м<sup>3</sup> у сплавов Fe–28Cr–15Co–2Ti и 14,0–14,5 кДж/м<sup>3</sup> у Fe–32Cr–22Co–2Ti и практически не зависели от типа введенного титана. Кривые деформирования при сжатии сплавов с разными источниками титана были практически идентичны. Образцы состава Fe–32Cr–22Co–2Ti имели более высокие значения предела текучести ( $\sigma_{0,2} = 1200 \div 1400$  МПа) по сравнению со сплавами Fe–28Cr–15Co–2Ti ( $\sigma_{0,2} = 1000$  МПа). Все исследованные в работе материалы оказались пластичными.

**Ключевые слова:** порошковая металлургия, термическая обработка, Fe–Cr–Co-сплавы, легирование, пористость, магнитные свойства, механические свойства

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 24-29-00323.

**Для цитирования:** Устюхин А.С., Зеленский В.А., Миляев И.М., Ковалев Д.Ю., Шустов В.С., Алымов М.И. Сравнение характеристик магнитотвердых порошковых изотропных Fe–Cr–Co-сплавов, легированных титаном и гидридом титана. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2025;19(2):5–14.  
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-2-5-14>

# Comparison of properties of hard magnetic isotropic powder-processed Fe–Cr–Co alloys doped with titanium and titanium hydride

A. S. Ustyukhin<sup>1</sup>, V. A. Zelensky<sup>1</sup>, I. M. Milyaev<sup>1</sup>,

D. Yu. Kovalev<sup>2</sup>, V. S. Shustov<sup>1</sup>, M. I. Alymov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Sciences  
49 Leninskiy Prosp., Moscow 119334, Russia

<sup>2</sup>Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences  
8 Academician Osipyan Str., Chernogolovka, Moscow Region 142432, Russia

✉ fcbneo@yandex.ru

**Abstract.** This study presents a comparative investigation of the density, phase composition, magnetic, and mechanical properties of isotropic powder metallurgy alloys Fe–28Cr–15Co and Fe–32Cr–22Co doped with 2 wt. % titanium introduced either as conventional titanium powder (PTS-1 grade) or as titanium hydride powder. The sample fabrication process included powder blend preparation, compaction, vacuum sintering, quenching, and heat treatment aimed at developing magnetic properties. The use of titanium hydride powder resulted in an increase in residual porosity from 2 to 4 %. A significant difference in the phase composition of the alloys after sintering was observed: the structure of the Fe–28Cr–15Co–2Ti alloy consisted of a BCC  $\alpha$ -phase solid solution and tetragonal  $\sigma$ -phase inclusions, while Fe–32Cr–22Co–2Ti exhibited a  $\sigma$ -phase solid solution matrix with FCC  $\gamma$ -phase inclusions. After heat treatment, all alloys developed a BCC  $\alpha$ -phase solid solution structure. In the samples containing titanium hydride, minor traces of an impurity phase – most likely a hydride of a titanium–chromium intermetallic compound – were also detected. Samples prepared using PTS-1 titanium powder exhibited higher residual induction values ( $B_r$  up to 0.84 and 0.82 T for Fe–28Cr–15Co–2Ti and Fe–32Cr–22Co–2Ti, respectively) compared to those containing titanium hydride (up to 0.80 and 0.79 T, respectively), which is attributed to differences in residual porosity. On the other hand, samples with titanium hydride powder showed higher coercivity values ( $H_c$  up to 41.1 and 57.2 kA/m for Fe–28Cr–15Co–2Ti and Fe–32Cr–22Co–2Ti, respectively) compared to those with titanium powder (up to 38.4 and 49.2 kA/m, respectively). The maximum energy product  $((BH)_{\max})$  reached 11.0–11.5 kJ/m<sup>3</sup> for Fe–28Cr–15Co–2Ti and 14.0–14.5 kJ/m<sup>3</sup> for Fe–32Cr–22Co–2Ti, with virtually no dependence on the titanium source. The compression stress–strain curves for alloys with different titanium sources were nearly identical. Alloys of the Fe–32Cr–22Co–2Ti composition exhibited higher yield strength values ( $\sigma_{0.2} = 1200$ –1400 MPa) compared to Fe–28Cr–15Co–2Ti alloys ( $\sigma_{0.2} = 1000$  MPa). All materials studied in this work demonstrated ductility.

**Keywords:** powder metallurgy, heat treatment, Fe–Cr–Co alloys, doping, porosity, magnetic properties, mechanical properties

**Acknowledgements:** This work was financially supported by the Russian Science Foundation, Project No. 24-29-00323.

**For citation:** Ustyukhin A.S., Zelensky V.A., Milyaev I.M., Kovalev D.Yu., Shustov V.S., Alymov M.I. Comparison of properties of hard magnetic isotropic powder-processed Fe–Cr–Co alloys doped with titanium and titanium hydride. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2025;19(2):5–14. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-2-5-14>

## Введение

Магнитотвердые сплавы являются одними из важнейших материалов современного производства, и потребность в них только растет. При этом большинство таких сплавов имеют высокую себестоимость производства, что обусловлено дороговизной входящих в них компонентов, таких как редкоземельные металлы и кобальт. Магнитотвердые материалы системы Fe–Cr–Co содержат меньше кобальта и потому являются экономичной альтернативой. Они обладают достаточным уровнем магнитных свойств, хотя и уступают по ним многим другим магнитным системам [1–3]. Основными преимуществами сплавов системы Fe–Cr–Co являются самая высокая пластичность среди всех магнитотвердых материалов, высокие прочность и коррозионная стойкость, тем-

пературная стабильность, а также широкий интервал температур эксплуатации [4–8]. В последних исследованиях Fe–Cr–Co-сплавов активно применяют различные подходы, в первую очередь связанные с порошковой металлургией и аддитивными технологиями [9–18]. Также ведутся работы по изучению характеристик магнитных пленок на их основе, которые применяются в бесконтактных датчиках для различных устройств [19; 20].

В магнитотвердых сплавах системы Fe–Cr–Co при температуре ~650 °C происходит спиновое распад, при котором объемно-центрированная кубическая (ОЦК)  $\alpha$ -фаза расслаивается на две ОЦК-фазы  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  с разным соотношением компонентов. В процессе термической обработки, а именно при постепенном охлаждении от температуры ~650 °C, частицы ферромагнитной  $\alpha_1$ -фазы равномерно рас-

пределяются в слабомагнитной матрице  $\alpha_2$ -фазы, что и приводит к формированию магнитных свойств в сплаве [21–23]. При этом параметры термической обработки нуждаются в тщательном контроле, так как, например, длительные отжиги или охлаждения могут приводить к появлению в структуре равновесной немагнитной  $\sigma$ -фазы с тетрагональной кристаллической решеткой [24].

Характеристики сплавов системы Fe–Cr–Co можно изменять путем введения различных легирующих компонентов, таких как Mo, Si, W, Ti и др. [25–28]. В случае применения методов порошковой металлургии для легирующих добавок важно учитывать ряд дополнительных параметров, таких как растворимость в твердом растворе основных компонентов Fe, Cr и Co, взаимодействие при нагреве с кислородом из воздуха, который присутствует в порах прессовок, и различные показатели исходных порошков. Как показали наши эксперименты, характеристики материала зависят от того, в каком виде легирующие компоненты вводятся в исходную смесь [29].

Настоящая работа посвящена сравнительному исследованию характеристик изотропных порошковых Fe–Cr–Co-сплавов, легированных титаном в виде обычного порошка титана и порошка гидрида титана. Дегидрирование последнего начинается при температуре  $\sim 450^\circ\text{C}$  и должно происходить во время выхода на температуру спекания и в процессе самого спекания. Исследования проводили на сплавах состава, мас. %: Fe–28Cr–15Co и Fe–32Cr–22Co, со средним и высоким содержаниями кобальта соответственно, в которые добавляли указанные выше порошки титана в количестве 2 мас. %. Были исследованы плотность, фазовый состав, магнитные и механические свойства полученных композиций.

## Материалы и методика эксперимента

Для приготовления исходных смесей Fe–Cr–Co-сплавов использовали элементные порошки железа (карбонильное железо марки BC), хрома ПХ-1М и кобальта ПК-1 с размером частиц  $d < 25$  мкм. Титан вводили в систему в виде порошка титана ПТС-1 с  $d < 45$  мкм и порошка гидрида титана, полученного гидрированием титановой губки марки ТГ-100 (ГОСТ 17746–96) и последующим размолом до порошка с  $d < 45$  мкм. В зависимости от состава (Fe–28Cr–15Co и Fe–32Cr–22Co) и источника титана далее сплавы будут обозначены как X28K15T\_Г, X28K15T\_П, X32K22T\_Г и X32K22T\_П, где буквы Г и П обозначают гидрид и порошок титана ПТС-1 соответственно. Порошки смешивали в турбулентном смесителе «Турбула» С2.0 (Россия) в течение 300 мин. На 100 г шихты в емкость добавляли 200 г стальных шаров диаметром 3 мм. Из полученных

шихт прессовали цилиндрические образцы массой 20 г и диаметром 13,6 мм на гидравлическом прессе Knuth HP15 (Германия) при давлении 600 МПа, которые затем спекали в электропечи СШВ-1.2,5/25И1 (Россия) в вакууме  $< 10^{-2}$  Па при  $t = 1350^\circ\text{C}$  с изотермической выдержкой при данной температуре  $\tau = 2,5$  ч. После спекания определяли плотность образцов методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде.

Далее сплавы нагревали до температуры  $1300^\circ\text{C}$  и закаливали в воде. После этого проводили их термическую обработку в трубчатой печи для формирования высококоэрцитивного состояния. Для каждого образца было исследовано по 4 режима, в которых изменялась начальная температура ( $t_1$ ). Сама термическая обработка состояла из 3 стадий:

- 1) изотермическая выдержка в течение 40 мин при  $t_1 = 630 \div 655^\circ\text{C}$ ;
- 2) охлаждение на  $60^\circ\text{C}$  в зависимости от  $t_1$  со скоростью  $v_1 = 20^\circ\text{C/ч}$ ;
- 3) охлаждение до  $500^\circ\text{C}$  со скоростью  $v_2 = 8^\circ\text{C/ч}$ .

В процессе термической обработки внешнее магнитное поле не прикладывалось.

Микроскопические исследования проводили на растровом электронном микроскопе TESCAN VEGA3 (Чехия). Анализ элементного состава сплавов осуществляли методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) с помощью микроанализатора X-Act (Oxford Instruments, Великобритания). Фазовый состав образцов исследовали методом рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре Дифрей-401 (Россия) в  $\text{CrK}_\alpha$ -излучении и диапазоне углов  $2\theta = 35 \div 125^\circ$ . Магнитные гистерезисные свойства образцов измеряли на гистерезис-графе Permagraph L (Magnet-Physik, Германия). Механические испытания на сжатие проводили на установке Instron 3382 (Instron, США) при скорости нагружения 1 мм/мин. Для испытаний вытачивали цилиндрические образцы диаметром 7 мм и высотой 15 мм.

## Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлены измеренные методом гидростатического взвешивания значения плотности ( $\rho$ ) порошковых Fe–Cr–Co-сплавов, легированных титаном, после спекания. Теоретическую ее величину ( $\rho_t$ ) определяли по принципу аддитивности: плотность каждого компонента сплава умножали на его долю в нем и полученные значения суммировали друг с другом. На основе этих данных определяли относительную плотность ( $\rho_{\text{отн}}$ ) и остаточную пористость спеченных образцов.

В результате выявлены заметные отличия плотности образцов при легировании порошками титана

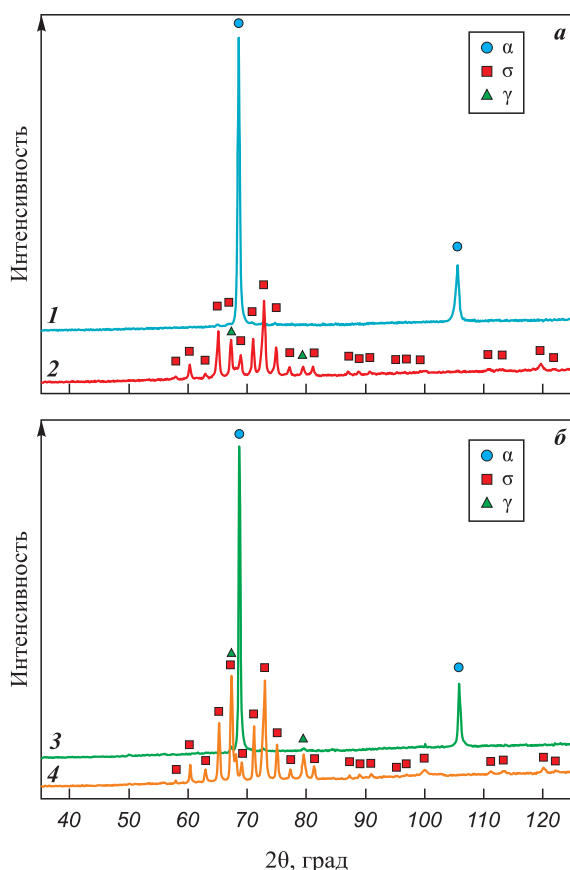


**Таблица 1. Результаты измерения плотности исследуемых сплавов с разными источниками титана после спекания**

**Table 1. Density measurements of the investigated alloys with different titanium sources after sintering**

| Сплав     | $\rho$ , г/см <sup>3</sup> | $\rho_t$ , г/см <sup>3</sup> | $\rho_{отн}$ , % |
|-----------|----------------------------|------------------------------|------------------|
| X28K15T_Г | 7,45–7,48                  | 7,77                         | 95,9–96,3        |
| X28K15T_П | 7,59–7,68                  | 7,77                         | 97,7–98,8        |
| X32K22T_Г | 7,53–7,59                  | 7,81                         | 96,4–97,1        |
| X32K22T_П | 7,66–7,74                  | 7,81                         | 98,1–99,1        |

и гидрида титана. Согласно измеренным значениям  $\rho$  использование порошка гидрида титана в качестве источника титана приводит к повышению пористости до 3,0–3,5 % у образцов X32K22T\_Г и до 4 % у X28K15T\_Г. Согласно нашим предыдущим исследованиям порошковых Fe–Cr–Co-сплавов при данных условиях спекания значение  $\rho_{отн}$  обычно составляет ~98 % [11]. При использовании порошка титана сплавы имеют плотность  $\rho_{отн}$  ~98÷99 %.



**Рис. 1. Дифрактограммы Fe–Cr–Co-сплавов, легированных порошком титана (а) и гидридом титана (б)**

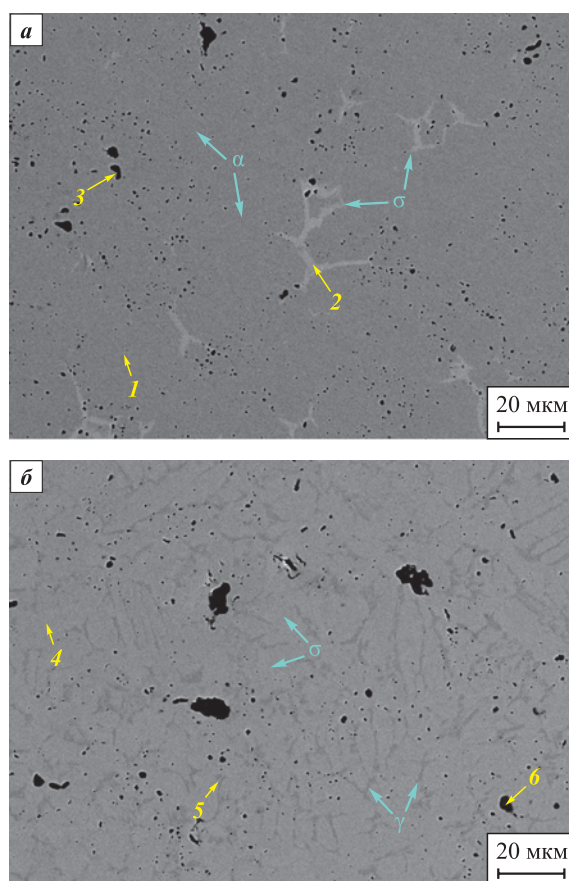
1 – X28K15T\_Г, 2 – X32K22T\_Г, 3 – X28K15T\_П, 4 – X32K22T\_П

**Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Fe–Cr–Co alloys doped with titanium powder (a) and titanium hydride (b)**

1 – Kh28K15T\_Н, 2 – Kh32K22T\_Н, 3 – Kh28K15T\_П, 4 – Kh32K22T\_П

На рис. 1 представлены результаты исследований фазового состава сплавов с порошком титана ПТС-1 и гидридом титана непосредственно после спекания, а на рис. 2, в качестве примера, – фотографии микроструктуры сплавов X28K15T\_П и X32K22T\_П и результаты определения концентраций элементов методом ЭДС для разных структурных составляющих.

Согласно полученным дифрактограммам (рис. 1) фазовый состав сплавов Fe–28Cr–15Co и Fe–32Cr–22Co сильно отличается непосредственно после спекания. Структура образцов X28K15T\_Г и X28K15T\_П представляет собой твердый раствор ОЦК  $\alpha$ -фазы



| Спектр | Содержание, мас. % |      |      |      |      |
|--------|--------------------|------|------|------|------|
|        | Fe                 | Cr   | Co   | Ti   | O    |
| 1      | 54,9               | 28,7 | 15,3 | 1,0  | —    |
| 2      | 53,3               | 29,8 | 15,4 | 1,5  | —    |
| 3      | 6,3                | 4,2  | 1,7  | 56,4 | 31,4 |
| 4      | 41,4               | 34,1 | 22,2 | 2,2  | —    |
| 5      | 50,2               | 25,7 | 23,4 | 0,7  | —    |
| 6      | 0,7                | 0,9  | 0,3  | 62,2 | 35,9 |

б

**Рис. 2. РЭМ-фотографии микрошлифов сплавов X28K15T\_П (а) и X32K22T\_П (б) после спекания и результаты ЭДС-анализа в точках 1–6 (в)**

**Fig. 2. SEM images of microsections of alloys Kh28K15T\_П (a) and Kh32K22T\_П (b) after sintering, and EDS analysis results at points 1–6 (в)**

и включения тетрагональной  $\sigma$ -фазы. На фотографии микроструктуры сплава X28K15T\_П включения  $\sigma$ -фазы (рис. 2, а) отображаются как белые полосы в серой матрице  $\alpha$ -фазы преимущественно вдоль границ зерен, поскольку, согласно многим исследованиям, появление включений  $\sigma$ -фазы в первую очередь происходит именно там. Элементный состав фаз достаточно близок, во включениях  $\sigma$ -фазы наблюдалась слегка повышенная концентрация хрома.

Структуры сплавов X32K22T\_Г и X32K22T\_П представляют собой твердый раствор  $\sigma$ -фазы и включения ГЦК  $\gamma$ -фазы (рис. 1). При этом в них полностью отсутствуют следы  $\alpha$ -фазы, что объясняется полиморфным характером  $\alpha$ - $\sigma$ -превращения при охлаждении Fe–Cr–Co-сплавов с повышенной долей Cr и Co. Стоит отметить, что характер рефлексов на дифрактограммах сплавов X32K22T\_Г и X32K22T\_П может также указывать на то, что в структуре могут присутствовать 2 различные  $\sigma$ -фазы на основе систем Fe–Cr и Co–Cr, но мало отличающиеся при этом по составу, а также 2  $\gamma$ -фазы. Для указанных фаз рефлексы могут частично или полностью перекрывать друг друга, что затрудняет их идентификацию.

На фотографии структуры сплава X32K22T\_П (рис. 2, б) в отличие от образца X28K15T\_П матрица на основе  $\sigma$ -фазы является наиболее светлым структурным элементом, а все включения – более темными. Согласно данным анализа (рис. 2, в) во включениях наблюдается повышенная концентрация Fe и пониженная – Cr, что подтверждает наличие в образце  $\gamma$ -фазы. Все оксидные включения, фиксируемые в местах пор, у обоих сплавов являются оксидами титана.

Дифрактограммы сплавов Fe–28Cr–15Co и Fe–32Cr–22Co, содержащих различные источники титана, после термической обработки представлены на рис. 3, а фотографии их микроструктуры – на рис. 4. Структура всех образцов представляет собой твердый раствор ОЦК  $\alpha$ -фазы (рис. 3). Разделения спинодальных фаз  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ , которые формируются в процессе обработки, на полученных дифрактограммах не наблюдалось из-за уширения пиков. На дифрактограммах образцов X28K15T\_Г и X32K22T\_Г присутствуют также рефлексы примесной фазы, которые соответствуют оксидам железа или кобальта, однако, согласно результатам проведенных ранее ЭДС-анализа и картирования [30], все оксидные включения в структуре являются оксидами титана. Кроме того, в Fe–Cr–Co-сплавах из основных компонентов в первую очередь всегда окисляется хром.

Дальнейший анализ показал, что рефлексы примесной фазы соответствуют также гидриду интерметаллического соединения на основе TiCr, что может отчасти объяснить характер пористой структуры образцов, его содержащих (рис. 4, а, б), однако изна-

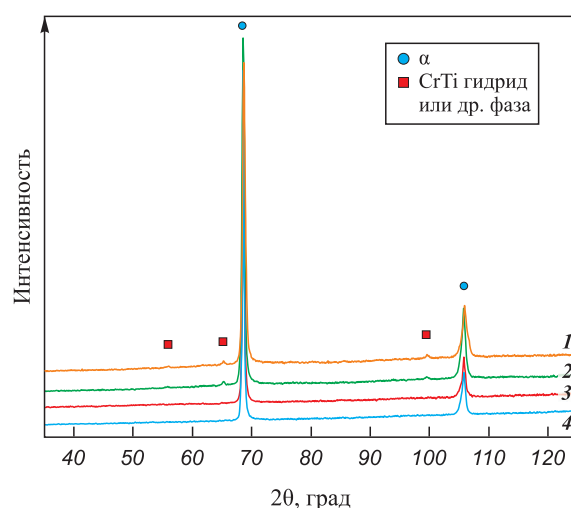


Рис. 3. Дифрактограммы сплавов системы Fe–Cr–Co с добавками титана после термической обработки

1 – X32K22T\_Г, 2 – X28K15T\_Г, 3 – X32K22T\_П, 4 – X28K15T\_П

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Fe–Cr–Co alloys doped with titanium after heat treatment

1 – Kh32K22T\_H, 2 – Kh28K15T\_H, 3 – Kh32K22T\_P, 4 – Kh28K15T\_P

чальное количество гидрида титана в системе мало. Гидриды соединений на основе TiCr также характеризуются низкой стабильностью, поэтому для полученных сплавов невозможно с полной уверенностью утверждать, какому из соединений соответствуют рефлексы примесной фазы. Стоит также отметить, что данные рефлексы могут присутствовать на дифрактограммах и после спекания (см. рис. 1, б), однако, например при  $2\theta = 66^\circ$  и  $100^\circ$ , они перекрываются рефлексами  $\sigma$ -фазы, что еще более усложняет их идентификацию.

Анализ микроструктуры образцов показал заметные отличия в пористой структуре в зависимости от источника титана. Согласно рис. 4, а, б у образцов с гидридом титана наблюдается множество продолговатых темных включений, формирующих разветвленную пористую структуру, указывающую на неполное спекание, поскольку такая структура является промежуточной и могла сформироваться в результате неполного дегидрирования титана в процессе нагрева при спекании. Быстрое «залечивание» открытой пористости могло препятствовать части молекул водорода покинуть материал, что затрудняло «залечивание» закрытых пор и привело к формированию продолговатых включений под давлением.

При использовании порошка титана ПТС-1 пористая структура состоит из темных включений размером 5–10 мкм, распределенных относительно равномерно, а также значительно более мелких включений – порядка 1–2 мкм (рис. 4, в, г). Общая доля включений в структуре сплавов с гидридом титана (рис. 4, а, б) визуально заметно больше по сравнению с образ-

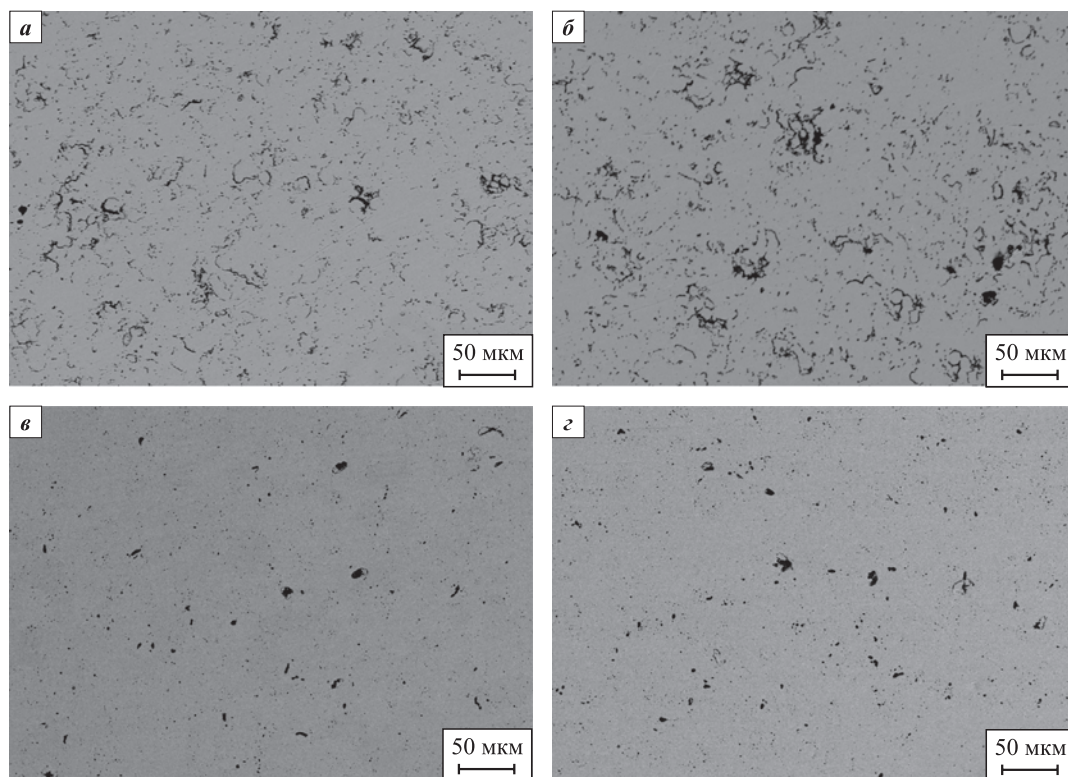


Рис. 4. РЭМ-фотографии микрошлифов сплавов X28K15T\_Г (а), X32K22T\_Г (б), X28K15T\_П (в) и X32K22T\_П (г) после термической обработки

Fig. 4. SEM images of microsections of alloys Kh28K15T\_H (a), Kh32K22T\_H (б), Kh28K15T\_P (в), and Kh32K22T\_P (г) after heat treatment

цами, содержащими порошок титана (рис. 4, в, г), что согласуется с результатами измерения их плотности. Кроме того, мелкие включения на рис. 4, в, г преимущественно собраны в скопления, что может указывать на неполный процесс «залечивания» более крупных исходных пор в процессе спекания.

Исследования магнитных характеристик выявили заметные отличия в показателях  $B_r$ ,  $H_c$  и  $(BH)_{\max}$  у образцов, содержащих разные источники титана. Зависимости магнитных свойств от режимов термической обработки представлены на рис. 5. Согласно полученным результатам при использовании гидрида титана у обоих сплавов X28K15T\_Г и X32K22T\_Г можно наблюдать повышение максимальных показателей коэрцитивной силы  $H_c$  (до 41,1 и 57,2 кА/м соответственно) и снижение остаточной индукции  $B_r$  (до 0,8 и 0,79 Тл) по сравнению со сплавами с порошком титана X28K15T\_П и X32K22T\_П (до 0,84 и 0,82 Тл). Снижение остаточной индукции главным образом происходит из-за повышенной пористости образцов с гидридом титана.

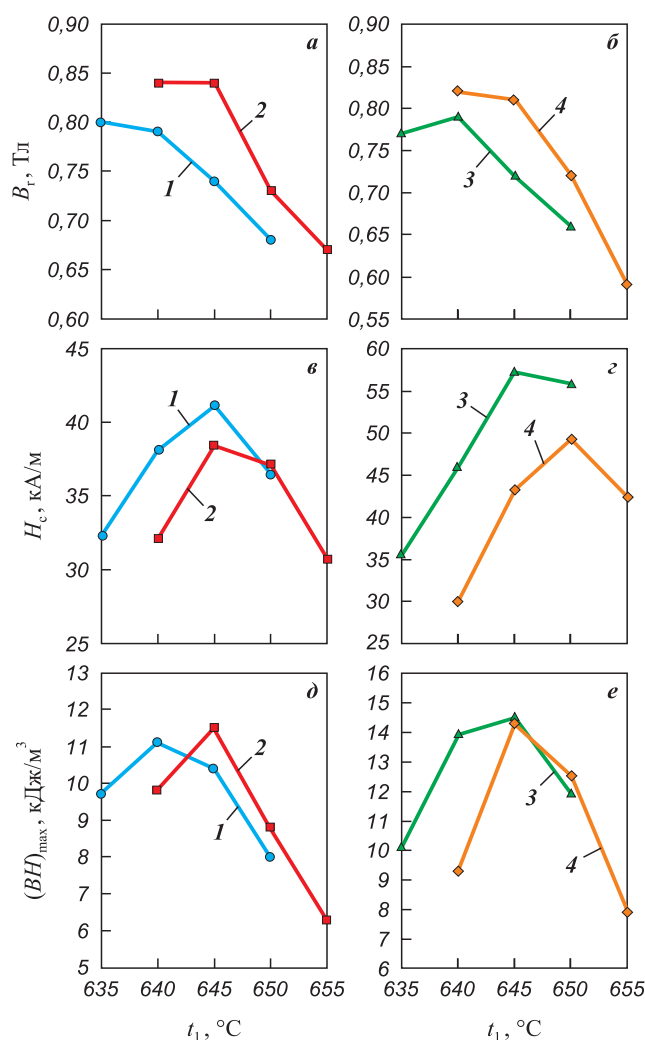
Характер температурных зависимостей остаточной индукции (рис. 5, а, б) у всех сплавов практически одинаковый: с ростом  $t_1$  значения  $B_r$  монотонно снижаются аналогично многим другим изотропным Fe–Cr–Co-сплавам. Заметное увеличение коэрци-

тивной силы вероятно может быть связано с повышением количества дефектов и внутренних напряжений в структуре из-за неполного процесса дегидрирования титана. Температурные зависимости  $H_c$  у всех сплавов имеют максимум при  $t_1 \sim 645\div 650^\circ\text{C}$  (рис. 5, в, г). При этом как для  $H_c$ , так и для  $B_r$  изменение температуры на  $5^\circ\text{C}$  может сильно сказываться на их значениях, что подчеркивает чувствительность процесса спинодального распада и конечных характеристик сплавов к условиям обработки. Зависимости максимального энергетического произведения  $(BH)_{\max}$  (рис. 5, д, е) для сплавов с разными источниками титана оказались достаточно близкими в результате повышения одной из характеристик, но снижения другой. Наиболее высокие показатели  $(BH)_{\max}$  составили 11,0–11,5 кДж/м<sup>3</sup> у сплавов X28K15T\_Г и X28K15T\_П и 14,0–14,5 кДж/м<sup>3</sup> у X32K22T\_Г и X32K22T\_П.

Было проведено сравнение механических характеристик исследуемых Fe–Cr–Co-сплавов, содержащих разные источники титана. Образцы с наилучшим набором магнитных свойств испытывали на сжатие. Экспериментальные кривые деформирования представлены на рис. 6, а результаты определения механических характеристик – в табл. 2. Испытания проводили до 25 %-ной степени деформации ( $\epsilon$ ).



Анализ кривых деформирования (рис. 6) показывает, что все исследуемые в работе сплавы с добавками титана являются достаточно пластичными. За исключением X32K22T\_П, все остальные образцы деформировались без разрушения до 25 %-ной степени деформации. Повышение содержаний хрома и кобальта в сплавах привело к увеличению предела текучести ( $\sigma_{0,2}$ ) с 1000 до 1200–1400 МПа (табл. 2). При этом кривые деформирования сплавов, содержащих разные источники титана, мало отличаются друг от друга, несмотря на разницу в пористой структуре и магнитных свойствах (рис. 6).



**Рис. 5.** Зависимости остаточной индукции (а, б), коэрцитивной силы (в, з) и максимального энергетического произведения (д, е) от температуры термообработки ( $t_1$ ) исследуемых сплавов системы Fe–Cr–Co, содержащих разные источники титана

1 – X28K15T\_Г, 2 – X28K15T\_П, 3 – X32K22T\_Г, 4 – X32K22T\_П

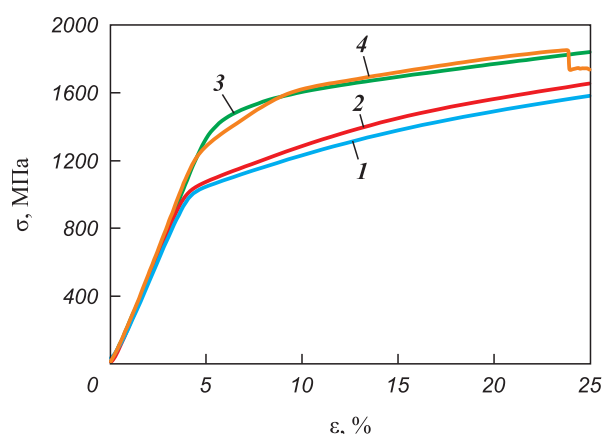
**Fig. 5.** Dependencies of residual induction (а, б), coercivity (в, з), and maximum energy product (д, е) on the heat treatment  $t_1$  for the investigated Fe–Cr–Co alloys containing different titanium sources

1 – Kh28K15T\_H, 2 – Kh28K15T\_P, 3 – Kh32K22T\_H, 4 – Kh32K22T\_P

**Таблица 2.** Результаты определения предела текучести ( $\sigma_{0,2}$ ), прочности на сжатие ( $\sigma_c$ ) и деформации при разрушении ( $\epsilon_f$ ) исследуемых сплавов, содержащих разные источники титана

**Table 2.** Results of yield strength  $\sigma_{0,2}$ , compressive strength  $\sigma_c$ , and fracture strain  $\epsilon_f$  measurements for the investigated alloys containing different titanium sources

| Сплав     | $\sigma_{0,2}$ , МПа | $\sigma_c$ , МПа | $\epsilon_f$ (100 %) |
|-----------|----------------------|------------------|----------------------|
| X28K15T_Г | 990 ± 30             | >1580            | >25,0                |
| X28K15T_П | 1000 ± 30            | >1650            | >25,0                |
| X32K22T_Г | 1400 ± 40            | >1850            | >25,0                |
| X32K22T_П | 1240 ± 30            | 1850 ± 10        | 23,6                 |



**Рис. 6.** Кривые деформирования образцов исследуемых сплавов системы Fe–Cr–Co, содержащих разные источники титана

1 – X28K15T\_Г, 2 – X28K15T\_П, 3 – X32K22T\_Г, 4 – X32K22T\_П

**Fig. 6.** Stress–strain curves of the investigated Fe–Cr–Co alloy samples containing different titanium sources

1 – Kh28K15T\_H, 2 – Kh28K15T\_P, 3 – Kh32K22T\_H, 4 – Kh32K22T\_P

## Выводы

В результате исследования порошковых магнитотвердых Fe–Cr–Co-сплавов, легированных титаном из разных источников, установлено следующее.

1. Использование порошка гидрида титана для легирования приводит к повышению остаточной пористости сплавов с 2 до 4 %. Исследования фазового состава показали наличие примесной фазы в образцах, которая, вероятнее всего, является гидридом интерметаллического соединения на основе TiCr. Анализ пористой структуры указывает на то, что в образцах с гидридом титана она является разветвленной, которая характерна для неполного спекания. Таким образом, основной причиной повышенной пористости является неполное дегидрирование гидрида титана в процессе нагрева при спекании.



2. Исследования магнитных свойств показали, что образцы, в которых использовался порошок титана ПТС-1, имеют более высокие значения остаточной индукции ( $B_r$  – до 0,84 Тл) по сравнению с образцами, легированными гидридом титана, что связано с меньшей остаточной пористостью. С другой стороны, образцы с гидридом титана имеют более высокие значения коэрцитивной силы ( $H_c$  – до 57,2 кА/м).

3. Механические испытания на сжатие показали, что, несмотря на разницу в плотности и магнитных свойствах, кривые деформирования сплавов с разными источниками титана практически идентичны. Образцы Fe–32Cr–22Co–2Ti показали более высокие значения предела текучести  $\sigma_{0,2} = 1200 \div 1400$  МПа по сравнению с Fe–28Cr–15Co–2Ti ( $\sigma_{0,2} = 1000$  МПа). Все исследуемые в работе сплавы с добавками титана оказались достаточно пластичными, а большинство из них деформировались без разрушения до 25 %-ной степени деформации.

## Список литературы / References

1. Kaneko H., Homma M., Minowa T. Effect of V and V+Ti additions on the structure and properties of Fe–Cr–Co ductile magnet alloys. *IEEE Transactions on Magnetics*. 1976;12(6):977–979.  
<https://doi.org/10.1109/TMAG.1976.1059239>
2. Tao S., Ahmad Z., Zhang P., Zheng X., Wang F., Xu X. Enhancement of magnetic and microstructural properties in Fe–Cr–Co–Mo–V–Zr–Y permanent magnetic alloy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2019;484: 88–94. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.04.004>
3. Перминов А.С., Масленников С.О., Лилеев А.С., Шуваяева Е.А., Столяров В.Л., Жуков Д.Г. Моделирование пространственного распределения концентраций элементов и кинетики изменения количества фаз при распаде твердого раствора в сплаве Fe–Cr–Co. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2010;53(3):32–34.  
Perminov A.S., Maslennikov S.O., Lileev A.S., Shuvayeva E.A., Stolyarov V.L., Zhukov D.G. Concentration distribution of elements and variation in phase composition during solid-solution decomposition in Fe–Cr–Co alloy. *Steel in Translation*. 2010; 40(3):216–218.  
<https://doi.org/10.3103/S0967091210030058>
4. Белозеров Е.В., Мушников Н.В., Иванова Г.В., Щеголева Н.Н., Сериков В.В., Клейнерман Н.М., Вершинин А.В., Уймин М.А. Высокопрочные магнитотвердые сплавы на основе Fe–Cr–Co с пониженным содержанием хрома и кобальта. *Физика металлов и металлургия*. 2012;113(4):339–346.  
Belozеров E.V., Mushnikov N.V., Ivanova G.V., Shchegoleva N.N., Serikov V.V., Kleinerman N.M., Vershinin A.V., Uimin M.A. High-strength magnetically hard Fe–Cr–Co-based alloys with reduced content of chromium and cobalt. *The Physics of Metals and Metallography*. 2012;113(4):319–325.  
<https://doi.org/10.1134/S0031918X12040023>
5. Korneva A., Korznikova G., Berent K., Korznikov A., Kashaev R., Bogucka J., Sztwiertnia K. Microstructure evolution and magnetic properties of hard magnetic FeCr22Co15 alloy subjected to tension combined with torsion. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014;615(S1):S300–S303.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.207>
6. Han X.H., Bu S.J., Wu X., Sun J.B., Zhang Y., Cui C.X. Effects of multi-stage aging on the microstructure, domain structure and magnetic properties of Fe–24Cr–12Co–1.5Si ribbon magnets. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017; 694:103–110.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.316>
7. Xiang Z., Zhang L., Xin Y., An B., Niu R., Mardani M., Siegrist T., Lu J., Goddard R.E., Man T., Wang E., Han K. Ultrafine microstructure and hardness in Fe–Cr–Co alloy induced by spinodal decomposition under magnetic field. *Materials and Design*. 2021;199:109383.  
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109383>
8. Gao Q., Gong M., Wang Y., Qu F., Huang J. Phase transformation and properties of Fe–Cr–Co alloys with low cobalt content. *Materials Transactions*. 2015;56(9):1491–1495.  
<https://doi.org/10.2320/matertrans.M2015077>
9. Ефремов Д.В., Герасимова А.А. Получение магнитов из материала системы Fe–Cr–Co методами селективного лазерного спекания. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2021;64(10):721–727.  
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-10-721-727>  
Efremov D.V., Gerasimova A.A. Production of Fe–Cr–Co-based magnets by selective laser sintering. *Steel in Translation*. 2021;51(10):688–692.  
<https://doi.org/10.3103/S0967091221100028>
10. Мариева М.А., Шацов А.А. Прогнозирование концентрации неоднородности порошковых магнитотвердых сплавов на основе системы Fe–Cr–Co–Mo и влияние добавок Sm на их магнитные свойства. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2023;17(1):12–20.  
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-1-12-20>  
Mariyeva M.A., Shatsov A.A. Prediction of the concentration inhomogeneity of powder magnetic hard alloys based on the Fe–Cr–Co–Mo system and the effect of Sm additions on their magnetic properties. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(1):12–20.  
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-1-12-20>
11. Ustyukhin A.S., Ankudinov A.B., Zelensky V.A., Alymov M.I., Milyaev I.M., Vompe T.A. Synthesis, thermal treatment, and characterization of sintered hard magnetic Fe–30Cr–16Co alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022;902:163754.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163754>
12. Zhukov A.S., Kuznetsov P.A., Kamynin A.V., Gavrikov I.S., Barakhtin B.K. Multifractal analysis and magnetic properties of magnetically hard Fe–Cr–Co alloy produced by selective laser melting. *Russian Engineering Research*. 2021;41(4):325–328.  
<https://doi.org/10.3103/S1068798X21040250>
13. He Y., Zhang H., Su H., Shen P., Hou Y., Zhou D. In situ alloying of Fe–Cr–Co permanent magnet by selective laser melting of elemental iron, chromium and cobalt mixed

- powders. *Metals*. 2022;12(10):1634.  
<https://doi.org/10.3390/met12101634>
14. Mairhofer T., Arneitz S., Hofer F., Sommitsch C., Kothleitner G. Micro- and nanostructure of additively manufactured, in-situ alloyed, magnetic spinodal Fe<sub>54</sub>Cr<sub>31</sub>Co<sub>15</sub>. *Journal of Materials Science*. 2023;58:7119–7135.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-023-08445-z>
  15. Генералова К.Н., Ряпосов И.В., Шацов А.А. Влияние добавок Мо и W на гистерезисные магнитные свойства порошкового гребневого сплава. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2019;(10):72–77.  
<https://doi.org/10.30906/mitom.2019.10.72-77>  
 Generalova K.N., Ryapsov I.V., Shatsov A.A. Effect of Mo and W additions on the magnetic hysteresis properties of a powder ridge alloy. *Metal Science and Heat Treatment*. 2020;61:657–662.  
<https://doi.org/10.1007/s11041-020-00474-8>
  16. Amini Rastabi R., Ghasemi A., Tavoosi M., Ramazani M. Magnetic features of Fe–Cr–Co alloys with tailoring chromium content fabricated by spark plasma sintering. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017;426:744–752. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.10.132>
  17. He Y., Hou Y., Shen P., Zhang H., Zhou D., Su H. Fabricating functionally graded Fe–Cr–Co permanent magnetic alloys via laser powder bed fusion. *Journal of Iron and Steel Research International*. 2024;31:729–737.  
<https://doi.org/10.1007/s42243-023-01088-z>
  18. Ajia S., Asa H., Toyoda Y., Sato M., Matsuura M., Tezuka N., Sugimoto S. Development of an alternative approach for electromagnetic wave absorbers using Fe–Cr–Co alloy powders. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022;903:163920.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163920>
  19. Liu J.T., Xu X.L., Feng G.N., Yang X.Y., Zhao D., Zuo M.G., Liu C.Y., Feng C., Liu S., Li B.H., Yu G.H. Coercivity modulation of FeCoCrMoTi films by artificial magnetic phase defects engineering based on multilayer structure. *Acta Materialia*. 2023;259:119241.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2023.119241>
  20. Zhao D., Xu X.L., Cao Y., Zhai M.Y., Lu S., Kang P., Liu J.T., Yang X.Y., Zuo M.G., Liu C.Y., Hu W.Y., Ma X.J., Yu G.H. Improving magnetic properties of FeCrCo films by facilitating the internal  $\alpha$ - $\gamma$  phase transition through Pt diffusion. *Acta Materialia*. 2025;282:120469.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2024.120469>
  21. Перминов А.С., Масленников С.О., Лилеев А.С., Шувачева Е.А., Введенский В.Ю. Моделирование изотермического распада в сплаве Fe–Cr–Co. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2009;52(9):55–56.  
 Perminov A.S., Maslennikov S.O., Lileev A.S., Shuvacheva E.A., Vvedenskii V.Y. Isothermal decomposition in Fe–Cr–Co alloy. *Steel in Translation*. 2009;39(9):755–756.  
<https://doi.org/10.3103/S0967091209090083>
  22. Zhang L., Xiang Z., Li X., Wang E. Spinodal decomposition in Fe–25Cr–12Co alloys under the influence of high magnetic field and the effect of grain boundary. *Nanomaterials*. 2018;8(8):578.  
<https://doi.org/10.3390/nano8080578>
  23. Iwaizako H., Okugawa M., Saito K., Koizumi Y., Chiba A., Tachiya Y., Ohnuma M., Kuritani K. Spinodal decomposition in plastically deformed Fe–Cr–Co magnet alloy. *ISIJ International*. 2022;62(6):1268–1274.  
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2021-441>
  24. Козвонин В.А., Шацов А.А., Ряпосов И.В., Генералова К.Н., Спивак Л.В. Фазовые превращения и свойства концентрационно-неоднородных магнитных материалов на основе системы Fe–30%Cr–27%Co. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2019;13(1):82–90.  
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-82-90>  
 Kozvonin V.A., Shatsov A.A., Ryapsov I.V., Generalova K.N., Spivak L.V. Phase transformations and properties of concentration-inhomogeneous magnetic materials based on the Fe–30%Cr–27%Co system. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2019;13(1):82–90. (In Russ.).  
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-82-90>
  25. Ahmad Z., ul Haq A., Yan M., Iqbal Z. Evolution of phase, texture, microstructure and magnetic properties of Fe–Cr–Co–Mo–Ti permanent magnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2012;324:2355–2359.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.02.040>
  26. Tao S., Ahmad Z., Zhang P., Zheng X., Zhang S. Effects of Sm on structural, textural and magnetic properties of Fe–28Cr–20Co–3Mo–2V–2Ti hard magnetic alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;816:152619.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152619>
  27. Ustyukhin A.S., Zelenskii V.A., Milyaev I.M., Shustov V.S., Yusupov V.S. Studies of properties of isotropic hard magnetic powder alloys Fe–30Cr–20Co–2Mo (Kh30K20M2) doped with niobium. *Steel in Translation*. 2022;52(10):996–1002.  
<https://doi.org/10.3103/S096709122210014X>
  28. Бельтюкова М.А., Шацов А.А. Особенности фазовых превращений, формирования микроструктуры и магнитных свойств гистерезисного сплава на основе системы Fe–Cr–Co–Mo, легированного Sm, Zr и Cu. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2024;18(4):35–44.  
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-4-35-44>  
 Beltyukova M.A., Shatsov A.A. Phase transformations, microstructure formation, and magnetic properties of a hysteresis alloy based on the Fe–Cr–Co–Mo system doped with Sm, Zr, and Cu. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(4):35–44.  
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-4-35-44>
  29. Ustyukhin A.S., Zelensky V.A., Milyaev I.M., Alymov M.I., Ashmarin A.A., Ankudinov A.B., Sergienko K.V. Synthesis and magnetic hysteresis properties of an aluminum-doped isotropic hard-magnetic Fe–Cr–Co powder alloy. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2024;15(2):480–488.  
<https://doi.org/10.1134/S2075113324020424>
  30. Устюхин А.С., Зеленский В.А., Милеев И.М., Шустов В.С., Шибакова Н.С. Влияние индивидуальных легирующих добавок на плотность и магнитные свойства изотропного магнитотвердого сплава Fe–28Cr–15Co. *Сталь*. 2025;1:45–51.  
 Ustyukhin A.S., Zelensky V.A., Milyaev I.M., Shustov V.S., Shibakova N.S. Influence of individual dopants on density and magnetic properties of isotropic hard magnetic Fe–28Cr–15Co alloy. *Stal*. 2025;1:45–51. (In Russ.).

## Сведения об авторах



**Алексей Сергеевич Устюхин** – к.т.н., мл. науч. сотрудник лаборатории физикохимии поверхности и ультрадисперсных порошковых материалов Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

**ORCID:** 0000-0003-1578-4883

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

**Виктор Александрович Зеленский** – к.ф.-м.н., вед. науч. сотрудник лаборатории физикохимии поверхности и ультрадисперсных порошковых материалов ИМЕТ РАН

**ORCID:** 0000-0002-4441-9132

**E-mail:** zelensky55@bk.ru

**Игорь Матвеевич Милеев** – д.т.н., вед. науч. сотрудник лаборатории пластической деформации металлических материалов ИМЕТ РАН

**ORCID:** 0000-0002-0591-2645

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

**Дмитрий Юрьевич Ковалев** – д.ф.-м.н., зав. лабораторией рентгеноструктурных исследований Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерзханова Российской академии наук (ИСМАН)

**ORCID:** 0000-0002-8285-5656

**E-mail:** kovalev@ism.ac.ru

**Вадим Сергеевич Шустов** – к.т.н., науч. сотрудник лаборатории физикохимии поверхности и ультрадисперсных порошковых материалов ИМЕТ РАН

**ORCID:** 0000-0001-6395-3747

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

**Михаил Иванович Алымов** – д.т.н., чл.кор. РАН, директор ИСМАН, зав. лабораторией физикохимии поверхности и ультрадисперсных порошковых материалов ИМЕТ РАН

**ORCID:** 0000-0001-6147-5753

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

## Information about the Authors

**Aleksei S. Ustyukhin** – Cand. Sci. (Eng.), Junior Research Scientist at the Laboratory of Physical Chemistry of Surfaces and Ultrafine Powder Materials, A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Sciences Russian Federation (IMET RAS)

**ORCID:** 0000-0003-1578-4883

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

**Viktor A. Zelensky** – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Leading Researcher at the Laboratory of Physical Chemistry of Surfaces and Ultrafine Powder Materials, IMET RAS

**ORCID:** 0000-0002-4441-9132

**E-mail:** zelensky55@bk.ru

**Igor M. Milyaev** – Dr. Sci. (Eng.), Leading Researcher at the Laboratory of Plastic Deformation of Metallic Materials, IMET RAS

**ORCID:** 0000-0002-0591-2645

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

**Dmitry Yu. Kovalev** – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Head of the Laboratory of X-Ray Investigation, Merzhanov Institute of Structural Macrokinetic and Materials Science Russian Academy of Sciences (ISMAN)

**ORCID:** 0000-0002-8285-5656

**E-mail:** kovalev@ism.ac.ru

**Vadim S. Shustov** – Cand. Sci. (Eng.), Senior Research Scientist at the Laboratory of Physical Chemistry of Surfaces and Ultrafine Powder Materials, IMET RAS

**ORCID:** 0000-0001-6395-3747

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

**Mikhail I. Alymov** – Dr. Sci. (Eng.), Corresponding Member of RAS, Director of ISMAN, Head of the Laboratory of Physical Chemistry of Surfaces and Ultrafine Powder Materials, IMET RAS

**ORCID:** 0000-0001-6147-5753

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

## Вклад авторов



**А. С. Устюхин** – определение цели работы, проведение исследований структуры электронной микроскопией, участие в обсуждении результатов, написание текста статьи.

**В. А. Зеленский** – определение цели работы, подготовка смесей, прессование, спекание и закалка образцов, участие в обсуждении результатов и редактировании статьи.

**И. М. Милеев** – термическая обработка и измерение магнитных свойств образцов.

**Д. Ю. Ковалев** – рентгенофазовый анализ образцов и обсуждение результатов.

**В. С. Шустов** – измерение плотности, подготовка образцов для механических испытаний на сжатие, участие в обсуждении результатов.

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

## Contribution of the Authors

**A. S. Ustyukhin** – defined the research objectives, performed electron microscopy analysis of the structure, participated in discussion of results, and wrote the manuscript.

**V. A. Zelensky** – research objectives, conducted powder mixing, pressing, sintering, and quenching of the samples, participated in the discussion of the results, and contributed to manuscript editing.

**I. M. Milyaev** – carried out heat treatment and magnetic property measurements.

**D. Yu. Kovalev** – performed X-ray phase analysis and participated in discussion of results.

**V. S. Shustov** – measured the density, prepared samples for compression testing, and participated in discussion of results.

**M. I. Alymov** – defined the research objectives and participated in discussion of results.

Статья поступила 28.02.2025 г.

Доработана 19.03.2025 г.

Принята к публикации 24.03.2025 г.

Received 28.02.2025

Revised 19.03.2025

Accepted 24.03.2025



УДК 621.762.34

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-2-15-23>

Научная статья

Research article



## Оптимизация параметров смешивания порошков системы Al–Sn–Pb для использования при селективном лазерном сплавлении

К. О. Акимов<sup>1</sup>, А. Л. Скоренцев<sup>1, 2</sup>, Н. М. Русин<sup>1</sup>, В. Е. Лихарев<sup>1, 2</sup>,  
А. Ю. Никонов<sup>1, 3</sup>, А. И. Дмитриев<sup>1, 3</sup> 

<sup>1</sup> Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук  
Россия, 634055, г. Томск, пр-т Академический, 2/4

<sup>2</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
Россия, 634050, г. Томск, пр-т Ленина, 30

<sup>3</sup> Национальный исследовательский Томский государственный университет  
Россия, 634050, г. Томск, пр-т Ленина, 36

 [dmitr@ispms.ru](mailto:dmitr@ispms.ru)

**Аннотация.** В работе представлены результаты исследования по оптимизации параметров смешивания порошков системы Al–15Sn–5Pb (об. %) для применения их в технологии селективного лазерного сплавления. Основное внимание уделено обеспечению равномерного распределения частиц мягкой фазы (Sn и Pb), необходимого для получения изделий с однородной структурой и улучшенными триботехническими свойствами. В качестве исходных материалов использовались порошки алюминия (АСД-1), олова (ПО-1) и свинца (ПС-1). Перед смешиванием проводился их просев через сита с размерами ячеек от 50 до 25 мкм. Просеянные порошки имели форму, близкую к сферической, и хорошие характеристики текучести (менее 25 с / 50 г). С использованием метода дискретных элементов и модифицированной модели Герца–Миндлина изучено влияние времени смешивания на степень гомогенности порошковой смеси. Исследования полученных смесей проводились с помощью рентгенофазового, микрорентгеноспектрального и графического методов анализа. Последующая экспериментальная валидация подтвердила достоверность результатов численных расчетов и позволила оценить оптимальные параметры смешения. Установлено, что оптимальное время смешивания, позволяющее получить равномерное распределение исходных порошковых частиц, находится в интервале от 60 до 120 мин. Обнаружено, что сложный характер движения смесителя типа «Турбула» снижает влияние гравитационной сегрегации, улучшая равномерность распределения частиц мягкой фазы (Sn + Pb). Предложенный подход может быть использован для разработки новых методик подготовки порошков для аддитивных технологий и создания композиционных материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

**Ключевые слова:** селективное лазерное сплавление (СЛС), алюминиевые сплавы, антифрикционные сплавы, метод дискретных элементов, перемешивание

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда [грант № 24-79-10099], <https://ias.rscf.ru/user/doc/a.w.p.2024.98.legacy/182272>.

**Для цитирования:** Акимов К.О., Скоренцев А.Л., Русин Н.М., Лихарев В.Е., Никонов А.Ю., Дмитриев А.И. Оптимизация параметров смешивания порошков системы Al–Sn–Pb для использования при селективном лазерном сплавлении. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2025;19(2):15–23.  
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-2-15-23>



# Optimization of powder mixing parameters for the Al–Sn–Pb system for use in selective laser melting

K. O. Akimov<sup>1</sup>, A. L. Skorentsev<sup>1, 2</sup>, N. M. Rusin<sup>1</sup>, V. E. Likharev<sup>1, 2</sup>,  
A. Yu. Nikonov<sup>1, 3</sup>, A. I. Dmitriev<sup>1, 3</sup> ✉

<sup>1</sup>Institute of Strength Physics and Materials Science  
of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

2/4 Akademicheskoy Prospekt, Tomsk 634055, Russia

<sup>2</sup>National Research Tomsk Polytechnic University

30 Lenina Prospekt, Tomsk 634050, Russia

<sup>3</sup>National Research Tomsk State University

36 Lenina Prospekt, Tomsk 634050, Russia

✉ dmitr@ispms.ru

**Abstract.** This study presents the results of research on optimizing powder mixing parameters for the Al–15Sn–5Pb (vol. %) system for application in selective laser melting technology. The primary focus is on ensuring the uniform distribution of soft-phase particles (Sn and Pb), which is essential for obtaining products with a homogeneous structure and improved tribological properties. The initial materials used in the study were aluminum (ASD-1), tin (PO-1), and lead (PS-1) powders. Before mixing, the powders were sieved using mesh sizes ranging from 50 to 25  $\mu\text{m}$ . The sieved powders had a nearly spherical shape and good flowability characteristics (less than 25 s / 50 g). The effect of mixing time on the homogeneity of the powder mixture was studied using the discrete element method and a modified Hertz–Mindlin model. The obtained mixtures were analyzed using X-ray phase analysis, micro-X-ray spectral analysis, and graphical analysis methods. Subsequent experimental validation confirmed the reliability of numerical calculations and enabled the assessment of optimal mixing parameters. It was established that the optimal mixing time for achieving a uniform distribution of the initial powder particles falls within the range of 60 to 120 min. It was also found that the complex motion pattern of a *Turbula*-type mixer reduces the impact of gravitational segregation, thereby improving the uniform distribution of soft-phase particles (Sn + Pb). The proposed approach can be used for developing new powder preparation methods for additive manufacturing technologies and for creating composite materials with enhanced performance characteristics.

**Keywords:** selective laser melting (SLM), aluminum alloys, antifriction alloys, discrete elements method, mixing

**Acknowledgements:** This study was supported by the Russian Science Foundation [Grant No. 24-79-10099], <https://ias.rscf.ru/user/doc/a.w.p.2024.98.legacy/182272>.

**For citation:** Akimov K.O., Skorentsev A.L., Rusin N.M., Likharev V.E., Nikonov A.Yu., Dmitriev A.I. Optimization of powder mixing parameters for the Al–Sn–Pb system for use in selective laser melting. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2025;19(2):15–23. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-2-15-23>

## Введение

Растущий спрос на высокоэффективные антифрикционные материалы в передовых инженерных приложениях стимулирует разработку новых металлических порошковых композиций, предназначенных для получения изделий с улучшенными триботехническими свойствами [1–3]. Эта тенденция в сочетании с активным внедрением технологий аддитивного производства формирует более жесткие требования в вопросах подготовки многокомпонентных порошковых смесей. Экстремальные неравновесные условия технологии селективного лазерного сплавления (СЛС), характеризующиеся интенсивными скоростями нагрева ( $>10^6$  К/с) и охлаждения ( $10^3\div10^8$  К/с), требуют высокой однородности исходной порошковой смеси, так как любые неоднородности могут привести к дефектам структуры

и анизотропии с последующим ухудшением свойств готовых изделий [4; 5].

Алюминиевые сплавы являются одними из наиболее широко используемых материалов во многих отраслях промышленности благодаря уникальному сочетанию прочности и веса, что делает возможным производство одновременно легких и прочных компонентов для различных изделий и узлов машин. Особенно привлекательным становится использование алюминиевых сплавов в технологиях 3D-печати, когда помимо указанных выше свойств добавляются возможности дизайна формы и структуры изделия [6]. Сплав системы Al–15Sn–5Pb (об. %) представляет собой пример специализированного материала, предназначенного для использования в антифрикционных компонентах, например в подшипниках скольжения, где олово и свинец выполняют роль твердой смазки, обеспечивая меньший износ деталей при

трении [7–9]. Однако склонность этих включений к сегрегации как в процессе смешивания порошков, так и при затвердевании в ходе процесса 3D-печати требует тщательного контроля состава порошковой смеси для обеспечения их равномерного распределения в готовом изделии [10]. Более того, относительно низкая температура испарения свинца (1749 °C) по сравнению с типичными температурами процесса СЛС алюминиевых сплавов (более 2000 °C) требует тщательного контроля энергозатрат для предотвращения избирательного испарения [11].

Смешивание порошков материалов, имеющих существенные различия в плотности, представляет собой одну из фундаментальных проблем [12]. В случае сплава системы Al–15Sn–5Pb, где отношение плотностей свинца и алюминия составляет примерно 4,2:1,0, эта проблема становится особенно актуальной. Традиционные барабанные смесители, работающие в основном за счет гравитационных сил, чаще приводят к сегрегации, чем к смешиванию таких систем, так как более плотные частицы свинца и олова естественным образом мигрируют вниз. Это приводит к локализованным областям неоднородности порошковой смеси, что критически влияет на последующее их использование в СЛС [13]. Одним из возможных решений указанной проблемы является использование смесителя типа «Турбула» производства завода «Вибротехник» (Россия), который объединяет вращение и поступательное движение в ритмичном 3-мерном узоре. Это сложное движение обеспечивает интенсивное смешивание, условия которого компенсируют гравитационные эффекты, снижая доминирование сегрегации на основе плотности. Порошковый слой периодически испытывает состояния, близкие к невесомости, за которыми следуют резкие изменения направления движения, предотвращающие формирование агломератов.

Цель работы заключалась в проверке эффективности использования модифицированной модели Герца–Миндлина для прогнозирования качества формирующейся порошковой смеси из компонентов со значительной разницей в значениях плотности, а также выявлении оптимальных параметров смешивания порошковой системы Al–15Sn–5Pb в смесителе типа «Турбула». Исследование было сосредоточено на определении минимального времени смешивания, необходимого для достижения композиционной однородности, достаточной для дальнейшего успешного применения в технологии СЛС порошковых смесей с большой разницей в плотностях исходных элементов.

## Материалы и методика

В экспериментах использовали порошки алюминия (АСД-1), олова (ПО-1) и свинца (ПС-1). Их рас-

сев проводили через сита с верхней границей размеров ячейки 50 мкм и нижней – 25 мкм.

Анализ ряда снимков, полученных методом рентгеноэлектронной микроскопии (РЭМ), показал, что средний размер частиц всех исследуемых порошков составляет 30 мкм (рис. 1) и их распределение по размеру близко к нормальному. Частицы порошка алюминия имели сферическую форму, а олова и свинца – как сферическую, так и гантелевидную формы.

Дополнительно проводился анализ текучести порошков через воронки с выходными диаметрами 2,5 мм (олово, свинец) и 5 мм (алюминий) по ГОСТ 20899–98 (ISO 4490–78). Измерение естественного угла откоса показало, что его значение для всех трех порошков приблизительно одинаково

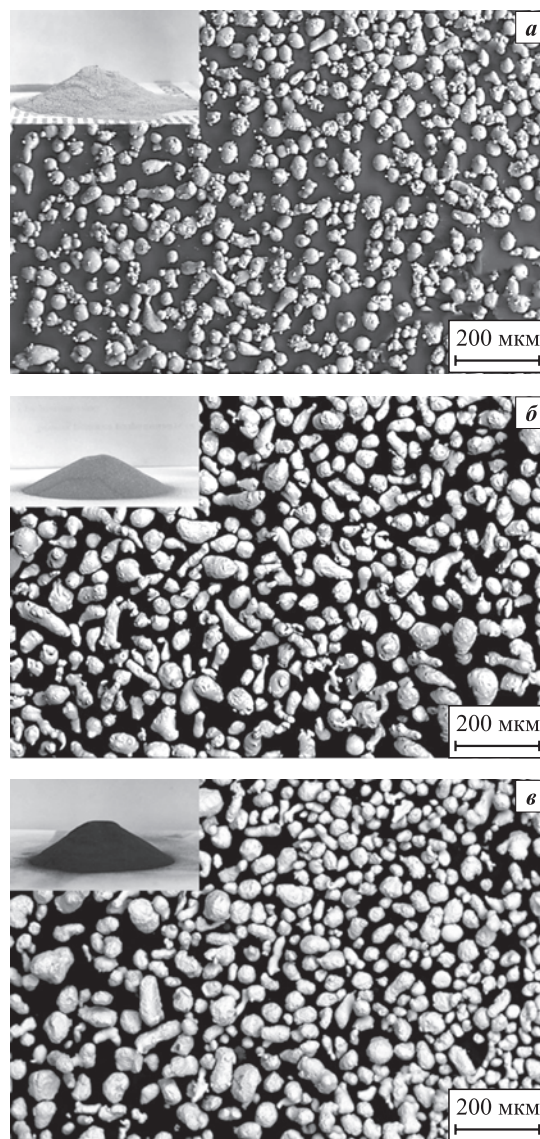


Рис. 1. РЭМ-изображения порошков Al (а), Sn (б) и Pb (в) перед смешиванием в смесителе типа «Турбула»

Fig. 1. SEM images of Al (a), Sn (б), and Pb (в) powders before mixing in a *Turbula* mixer

и равно  $30^\circ$ . Для порошков олова и свинца текучесть не превышала 20 с / 50 г, а алюминия – 26 с / 50 г, что указывают на их применимость для технологии СЛС.

Моделирование перемешивания проводилось методом дискретных элементов (МДЭ) с использованием программного пакета Altair EDEM (Altair Engineering, США). Взаимодействие между частицами и частицей/стенкой описывалось моделью Герца–Миндлина, модифицированной с учетом теории Джонсона–Кендалла–Робертса (JKR) [14; 15]. Данная модель контактного взаимодействия наиболее часто используется при моделировании перемешивания порошковых материалов с учетом сил адгезии [16–21]. Для ускорения времени вычислений в работе применялось масштабирование модели, поэтому размеры контейнера и масса порошка были уменьшены в 3 раза.

Физические параметры порошков, заложенные в модель, представлены в табл. 1 и 2. Значения коэффициентов трения и релаксации были усредненными по данным из различных источников [22–26]. Также для пар трения с Sn и Pb коэффициенты трения были взяты у близких по свойствам подшипниковых сталей.

Для изучения изменения содержания порошков олова и свинца во время перемешивания объем контейнера был условно разделен на 28 ячеек, в которых оценивалась доля частиц каждого металла по формуле  $N_{ij}/V_{ij}$ , где  $N_{ij}$  – число частиц Sn и Pb,  $V_{ij}$  – объем ячейки, а  $i$  и  $j$  – индексы ячейки по осям  $X$  и  $Y$  соответственно (рис. 2).

В смесителе типа «Турбула» перемешивание порошковой смеси проводили при скорости вращения контейнера 30 об./мин. Продолжительность воздействия варьировалась в пределах  $\tau = 10 \div 240$  мин. Из полученных смесей с помощью прессования изго-

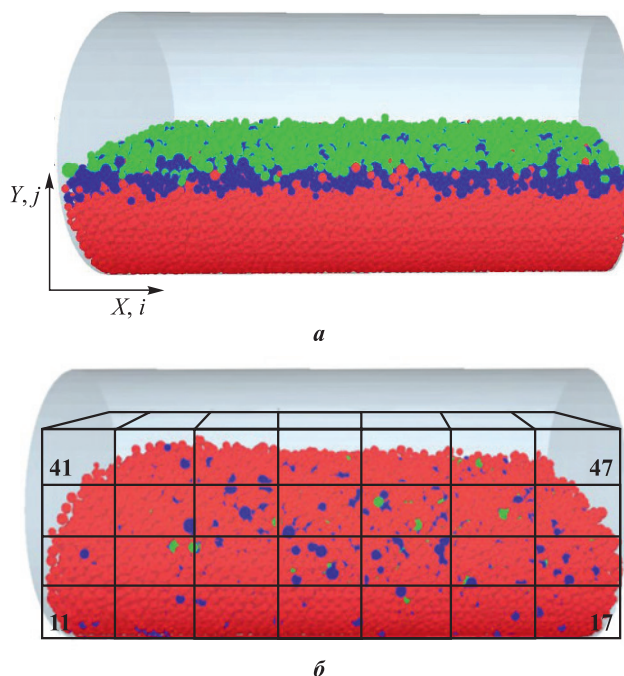


Рис. 2. Модель контейнера с порошками в начале (а) и после 3 ч перемешивания (б)

Первая цифра на рисунке б соответствует индексу  $i$ , вторая –  $j$

Al выделен красным цветом, Sn – синим, Pb – зеленым

Fig. 2. Container model with powders at the beginning (a) and after 3 h of mixing (b)

The first digit in Figure б corresponds to the  $i$  index, and the second to  $j$  index

Al is highlighted in red, Sn in blue, and Pb in green

тавливали по 10 компактов, порошок для которых брали из разных частей контейнера.

Первичный анализ содержания исходных компонентов порошковой смеси проводили методом рентгенофазового анализа с использованием диффрак-

Таблица 1. Физические параметры порошков, заложенные в моделирование

Table 1. Physical parameters of powders used in the simulation

| Порошок | Диаметр частиц, м | Плотность частиц, кг/м <sup>3</sup> | Коэффициент Пуассона | Модуль сдвига, Па · 10 <sup>9</sup> | Масса частиц, кг | Количество частиц, шт. |
|---------|-------------------|-------------------------------------|----------------------|-------------------------------------|------------------|------------------------|
| Al      | 0,001 ± 0,0003    | 2700                                | 0,33                 | 26,30                               | 0,283            | 22 391                 |
| Sn      | 0,001 ± 0,0003    | 7300                                | 0,44                 | 12,15                               | 0,074            | 4203                   |
| Pb      | 0,001 ± 0,0003    | 11 300                              | 0,43                 | 4,90                                | 0,143            | 1418                   |

Таблица 2. Коэффициенты трения и релаксации моделируемых порошков

Table 2. Friction and restitution coefficients of the simulated powders

| Показатель                 | Пара трения |       |       |       |       |       |          |          |          |
|----------------------------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|----------|----------|
|                            | Al–Al       | Sn–Sn | Pb–Pb | Al–Sn | Al–Pb | Sn–Pb | Al–сталь | Sn–сталь | Pb–сталь |
| Коэффициент трения покоя   | 1,1         | 0,74  | 0,9   | 0,5   | 0,5   | 1,4   | 0,50     | 0,40     | 0,30     |
| Коэффициент трения качения | 0,3         | 0,20  | 0,2   | 0,2   | 0,2   | 0,5   | 0,05     | 0,05     | 0,05     |
| Коэффициент релаксации     | 0,6         | 0,50  | 0,4   | 0,5   | 0,5   | 0,5   | 0,60     | 0,60     | 0,60     |



тометра ДРОН-8 (НПП «Буревестник», Россия) в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) в диапазоне углов  $2\theta = 10 \div 110^\circ$ .

Для металлографических исследований использовали поперечные срезы компактов по диаметру образцов. Исследование структуры полученных компактов, а также анализ содержания исходных элементов проводили с помощью растрового электронного микроскопа LEO EVO 50 (Carl Zeiss, Германия), оснащенного приставкой для проведения микроанализа (EDS). Графический анализ РЭМ-изображений поперечных срезов компактов осуществляли с использованием программы ImageJ (National Institutes of Health, США).

## Результаты и их обсуждение

### Моделирование

Результаты моделирования количества частиц олова и свинца в различных областях контейнера в течение 3 ч перемешивания, аппроксимированные логарифмическими зависимостями, представлены на рис. 3. Установлено, что при длительности перемешивания ( $\tau$ ) до 30 мин основная доля частиц как свинца, так и олова находится преимущественно в верхних слоях порошковой смеси, несмотря на сложную схему движения контейнера в ходе процесса. Это может быть связано с образованием временных агломератов Sn- и Pb-частиц, поскольку данные порошки обладают повышенной склонностью к адгезии из-за более низкой твердости и высокой пластичности по сравнению с алюминием и формируют более устойчивые контакты. С увеличением  $\tau$  до 60 мин зависимости содержания Sn- и Pb-частиц

в различных ячейках сближаются в интервале значений 4–6 % и практически сходятся при  $t = 180$  мин.

На основе этих результатов можно предположить, что для получения близкой к гомогенной смеси состава Al–15Sn–5Pb минимальным временем перемешивания в смесителе «Турбула» является 60 мин при скорости вращения контейнера с порошком 30 об./мин.

## Эксперимент

Типичная дифрактограмма компакта смеси состава Al–15Sn–5Pb и зависимость содержания элементов мягкой фазы (Sn + Pb) от времени перемешивания, рассчитанная методом корундовых чисел, представлены на рис. 4. Видно, что при малом времени перемешивания имеет место меньшее содержание мягкой фазы (15 об. %), при этом наблюдается большое отклонение в его значениях (6 %) (рис. 4, б). Эти данные частично подтверждают результаты, полученные в ходе моделирования, о наличии агломератов частиц мягкой фазы. Выход зависимости на планируемые значения содержания олова со свинцом в смеси наблюдается после 60 мин перемешивания, что указывает на достоверность используемой численной модели. В интервале времени 120–180 мин зависимость приобретает линейный характер, и значения содержания элементов мягкой фазы изменяются не более 2 %.

Результаты РЭМ-исследований, представленные на рис. 5, показали, что при малом времени перемешивания ( $\tau = 10 \div 60$  мин) наблюдается неравномерное распределение частиц мягкой фазы с крупными агломератами различной формы, имеющими линейные размеры до 300 мкм. Применение таких порошковых смесей в СЛС приведет к негативному результату

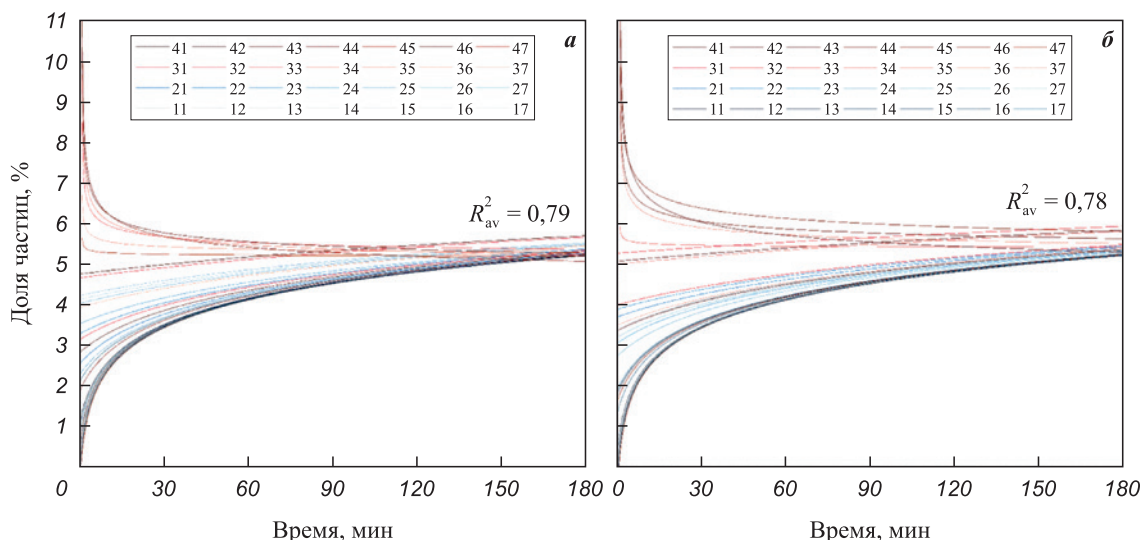


Рис. 3. Зависимости содержания частиц Sn (а) и Pb (б) в ячейках (11–47) контейнера от времени перемешивания

Fig. 3. Dependences of the content of Sn (a) and Pb (b) particles in the cells (11–47) of the container on the mixing time



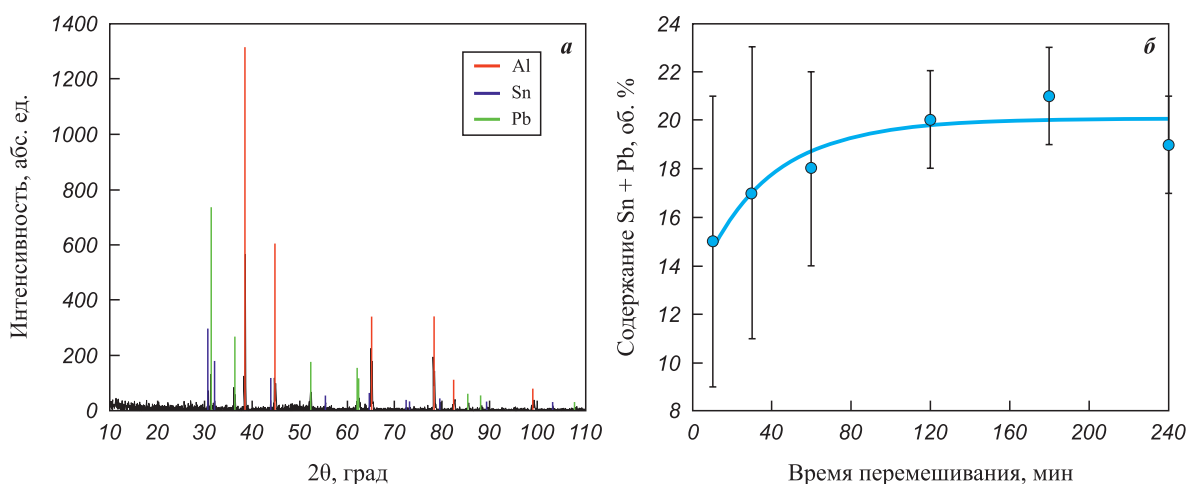


Рис. 4. Типичная дифрактограмма смеси состава Al–15Sn–5Pb (а) и зависимость содержания мягкой фазы Sn + Pb от времени перемешивания (б)

Fig. 4. Typical diffractogram of the Al–15Sn–5Pb mixture (a) and dependence of the soft-phase (Sn + Pb) content on the mixing time (b)

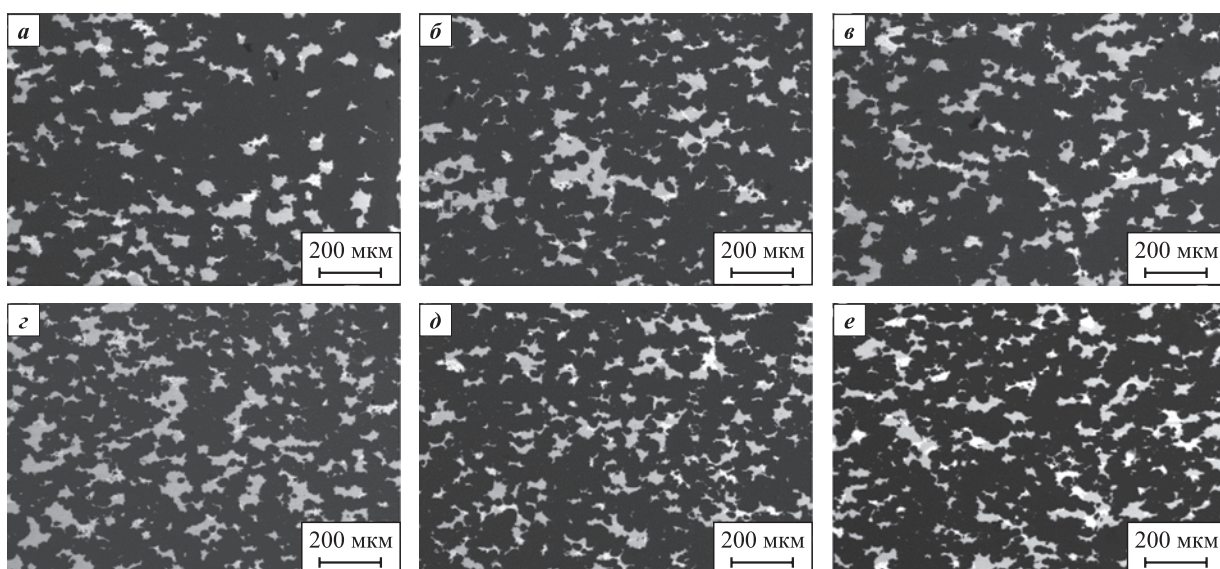


Рис. 5. Типичные РЭМ-снимки поперечных сечений исследуемых компактов из порошковых смесей, полученных после перемешивания в течение 10 (а), 30 (б), 60 (в), 120 (г), 180 (д) и 240 мин (е)

Темная фаза – Al, светлые – Sn и Pb

Fig. 5. Typical SEM images of cross-sections of powder compacts obtained from mixtures after 10 (a), 30 (b), 60 (c), 120 (d), 180 (e), and 240 min (f) of mixing

Dark phase – Al, bright phases – Sn and Pb

в виде крупных дефектов, сформированных вследствие локальных неоднородностей распределения исходных порошков. При  $\tau = 120\div 240$  мин происходит более равномерное распределение олова и свинца по поверхности шлифа, а также уменьшаются размеры агломератов мягкой фазы. Полностью от последних избавиться невозможно из-за склонности данных порошков к слипанию. Однако такие порошковые смеси можно считать пригодными для технологии СЛС.

Результаты EDS-анализа элементного состава компактов представлены в табл. 3. Согласно их данным даже при малом времени перемешивания смеси имеет место близкое к требуемому содержание олова и свинца, но из-за неравномерности их распределения в объеме порошка наблюдается значительное отклонение от среднего значения их содержания в различных частях исследуемых компактов. После 60 мин перемешивания происходит примерно двукратное его уменьшение, что указывает на начало

Таблица 3. Содержание элементов в компактах из порошковых смесей в зависимости от времени перемешивания

Table 3. Elemental content in powder compacts depending on mixing time

| τ, мин | Содержание, об. % |        |       |
|--------|-------------------|--------|-------|
|        | Al                | Sn     | Pb    |
| 10     | 81 ± 8            | 15 ± 8 | 4 ± 3 |
| 30     | 80 ± 5            | 15 ± 6 | 5 ± 3 |
| 60     | 80 ± 4            | 15 ± 4 | 5 ± 2 |
| 120    | 80 ± 2            | 16 ± 2 | 4 ± 1 |
| 180    | 80 ± 2            | 16 ± 2 | 4 ± 1 |
| 240    | 80 ± 2            | 16 ± 2 | 4 ± 1 |

разрушения крупных агломератов. Перемешивание в течение 120 мин и более приводит к уменьшению значения отклонения от среднего содержания исходных элементов в различных частях компактов по объему до  $\approx 2\%$ , что может свидетельствовать об их достаточно однородном распределении.

Помимо метода EDS для анализа количества и размеров агломератов элементов мягкой фазы (Sn + Pb) был проведен графический анализ РЭМ-снимков с помощью программного обеспечения ImageJ (рис. 6). Доля свинца и олова оценивалась по занимаемой этими частицами площади. Для анализа было использовано по 10 снимков с каждого компакта, полученных для каждого значения  $\tau$ .

Установлено, что содержание олова и свинца имеет близкий к линейному характер зависимости. Однако при малом времени перемешивания, как и в случае результатов, полученных методом EDS, наблюдается большое относительное отклонение распределения частиц по объему ( $\pm 6\%$ ), уменьшающееся до  $1\%$  с увеличением  $\tau$ . Несмотря на то, что относительное отклонение снижается уже при  $\tau = 60$  мин, необходимо учитывать размер агломератов, образованных порошками олова и свинца. Характер изменения площади анализируемых агломератов имеет вид линейного нисходящего тренда. С увеличением длительности перемешивания площадь агломератов уменьшается примерно на  $35\%$ : с  $1400$  до  $900 \text{ мкм}^2$  при  $\tau = 10$  и  $240$  мин соответственно. При этом значение отклонения также снижается с  $16$  до  $10\%$ , но остается относительно высоким. Последнее, вероятно, связано с образованием во внутреннем объеме порошковой смеси агломератов, которые, не контактируя со стенками контейнера, были более устойчивыми к разрушению при перемешивании.

Полученные результаты указывают не только на улучшение качества перемешивания смеси через относительно небольшой промежуток времени ( $\tau = 60\div 120$  мин), но и на эффективность примене-

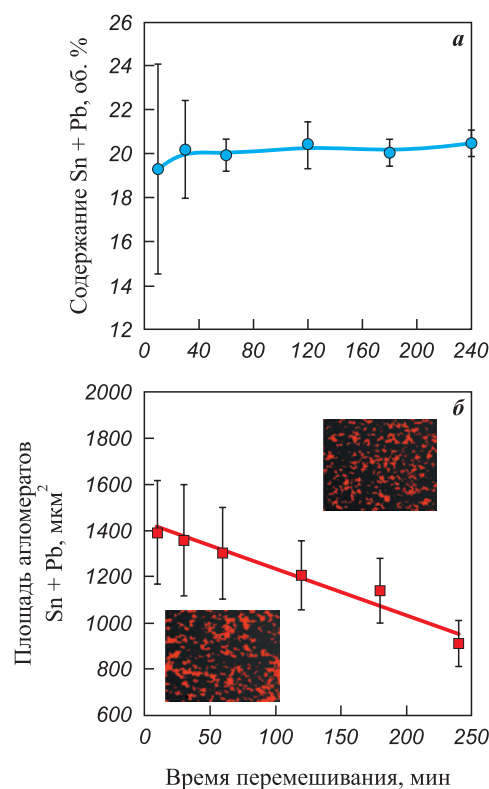


Рис. 6. Зависимости содержания (а) и размеров агломератов (б) мягкой фазы (Sn + Pb) от времени перемешивания в смесителе «Турбула»

Fig. 6. Dependences of the content (a) and agglomerate size (b) of the soft phase (Sn + Pb) on the mixing time in the Turbula mixer

ния модифицированной модели Герца–Миндлина для моделирования этого процесса для порошковых смесей, в которых плотности исходных компонентов имеют значительные отличия.

## Выводы

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы.

1. Сложный характер движения смесителя типа «Турбула» обеспечивает эффективное перемешивание порошков системы Al–15Sn–5Pb, снижая влияние гравитационной сегрегации и улучшая равномерность распределения частиц мягкой фазы (Sn + Pb), что позволяет в дальнейшем использовать ее для получения изделий по технологии СЛС.

2. Метод дискретных элементов с модифицированной моделью Герца–Миндлина показал ее высокую достоверность в предсказании эволюции однородности порошковых смесей, что подтвердилось экспериментальными данными.

3. Установлено, что уменьшение размеров агломератов мягкой фазы (Sn + Pb) и снижение отклонений в распределении компонентов происходят при вре-

мени смешивания от 60 до 120 мин, что позволяет рекомендовать данный интервал для практического применения.

4. Полученные результаты могут быть использованы для повышения качества подготовки порошков для аддитивных технологий, а также для разработки новых порошковых материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

## Список литературы / References

1. Ralls A., Merbin J., Noud J., Lopez J., LeSourd Kasey, Napier I., Hallas N., Menezes P. Tribological, corrosion, and mechanical properties of selective laser melted steel. *Metals*. 2022;12(10):1732. <https://doi.org/10.3390/met12101732>
2. Yang G., Zhang J., Xie H., Li F., Huang Z., Yuan G., Zhang J., Jia Q., Zhang H., Yeprem H.A., Zhang S. Preparation of B<sub>4</sub>C<sub>p</sub>/Al composites via selective laser melting and their tribological properties. *Materials*. 2022;15:8340. <https://doi.org/10.3390/ma15238340>
3. Rusin N.M., Akimov K.O., Skorentsev A.L., Dmitriev A.I. Influence of laser power during laser powder bed fusion on the structure and properties of Al–40Sn alloy prepared from a mixture of elemental powders. *Journal of Alloys and Compounds*. 2025;1013:178647. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.178647>
4. Mukherjee T., DebRoy T. A digital twin for rapid qualification of 3D printed metallic components. *Applied Materials Today*. 2019;14:59–65. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2018.11.003>
5. Han Tianyi, Chen Jiaying, Wei Zongfan, Qu Nan, Liu Y., Yand D., Zhao S., Lai Z., Jiang M., Zhu J. Effect of cooling rate on microstructure and mechanical properties of AlCrFe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub> medium entropy alloy fabricated by laser powder bed fusion. *Journal of Materials Research and Technology*. 2023;25:4063–4073. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.06.241>
6. Wang Z., Ummethala R., Singh N., Tang S., Suryanarayana C., Eckert J., Prashanth K.G. Selective laser melting of aluminum and its alloys. *Materials*. 2020;13:4564. <https://doi.org/10.3390/ma13204564>
7. Rusin N.M., Skorentsev A.L., Akimov K.O. Mechanical properties of sintered Al–Sn–Fe alloys. *Physical Mesomechanics*. 2024;27(1):69–78. <https://doi.org/10.1134/S1029959924010077>
8. Confalonieri C., Gariboldi E. Al–Sn miscibility gap alloy produced by power bed laser melting for application as phase change material. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021;881:160569. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160596>
9. Rusin N.M., Skorentsev A.L., Akimov K.O. Al–40Sn alloy produced by selective laser melting of elemental powder mixtures. *Physics of Metals and Metallography*. 2023;124(9):908–915. <https://doi.org/10.1134/S0031918X23601476>
10. Guo Z., Jie J., Liu S., Yue S., Zhang Y., Li T. Solidification characteristics and segregation behavior of Cu–15Ni–8Sn alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2020;51:1229–1241. <https://doi.org/10.1007/s11661-019-05609-y>
11. Shi G., Zhang R., Cao Y., Yang G. A review of the vaporization behavior of some metal elements in the LPBF process. *Micromachines*. 2024;15:846. <https://doi.org/10.3390/mi15070846>
12. Hogg R. Mixing and segregation in powders: Evaluation, mechanisms and processes. *KONA Powder and Particle Journal*. 2009;27:3–17. <https://doi.org/10.14356/kona.2009005>
13. Vock S., Klöden B., Kirchner A., Weißgärber T., Kieback B. Powders for powder bed fusion: A review. *Progress in Additive Manufacturing*. 2019;4:383–397. <https://doi.org/10.1007/s40964-019-00078-6>
14. Hertz H. On the contact of elastic solids. *Journal für die Reine und Angewandte Mathematik*. 1882;92:156–171.
15. Johnson K.L., Kendall K., Roberts A. Surface energy and the contact of elastic solids. *Proceedings of the Royal Society A*. 1971;324:301–313.
16. Li J., Peng F., Li H., Ru Z., Fu J., Zhu W. Material evaluation and dynamic powder deposition modeling of PEEK/CF composite for laser powder bed fusion process. *Polymers*. 2023;15:2863. <https://doi.org/10.3390/polym15132863>
17. Yan W., Qian Y., Ge W., Lin S., Liu W.K., Lin F., Wagner G.J. Meso-scale modeling of multiple-layer fabrication process in selective electron beam melting. *Materials and Design*. 2018;14:210–219. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.12.031>
18. Yeom S.B., Ha E.-S., Kim M.-S., Jeong S.H., Hwang S.-J., Choi D.H. Application of the discrete element method for manufacturing process simulation in the pharmaceutical industry. *Pharmaceutics*. 2019;11:414. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics11080414>
19. Horabik J., Molenda M. Parameters and contact models for DEM simulations of agricultural granular materials: A review. *Biosystems Engineering*. 2016;147:206–225. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2016.02.017>
20. Pantaleev S., Yordanova S., Janda A., Marigo M., Jin Y.O. An experimentally validated DEM study of powder mixing in a paddle blade mixer. *Powder Technology*. 2017;311:287–302. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.12.053>
21. Marigo M., Cairns D.L., Davies M., Ingram A., Stitt E.H. Developing mechanistic understanding of granular behaviour in complex moving geometry using the discrete element method. Part B. Investigation of flow and mixing in the Turbula® mixer. *Powder Technology*. 2011;212(1):1724. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.04.009>
22. Totten G.E. ASM Handbook. Vol. 18. Friction, lubrication, and wear technology. Ohio: ASM International, 2017. 1091 p.
23. Bajpai A., Saxena P., Kunze K. Tribo-mechanical characterization of carbon fiber-reinforced cyanate ester resins modified with fillers. *Polymers*. 2020;12:1725. <https://doi.org/10.3390/polym12081725>
24. Bowden F.P., Tabor D. The friction and lubrication of solids. Oxford: University Press, 2001. 424 p.
25. Ануриев В.И. Справочник конструктора-машиностроителя. Т. 1. М.: Машиностроение, 2001. 920 с.
26. Blanter M.S., Golovin I. S., Neuhäuser H., Sinning H.-R. Internal friction in metallic materials: A Handbook. Berlin: Springer, 2007. 520 p.



## Сведения об авторах



**Кирилл Олегович Акимов** – к.т.н., науч. сотрудник лаборатории физики консолидации порошковых материалов, Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН)

**ORCID:** 0000-0002-3204-250X

**E-mail:** akimov\_ko@ispms.ru

**Александр Леонидович Скоренцев** – к.т.н., науч. сотрудник лаборатории физики консолидации порошковых материалов, ИФПМ СО РАН; инженер отделения экспериментальной физики инженерной школы ядерных технологий, Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ)

**ORCID:** 0000-0003-2506-9437

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

**Николай Мартемьянович Русин** – к.т.н., ст. науч. сотрудник лаборатории физики консолидации порошковых материалов, ИФПМ СО РАН

**ORCID:** 0000-0002-7537-7895

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

**Вадим Евгеньевич Лихарев** – инженер лаборатории физики консолидации порошковых материалов, ИФПМ СО РАН; студент инженерной школы новых производственных материалов, ТПУ

**ORCID:** 0009-0002-4713-3663

**E-mail:** vel6@tpu.ru

**Антон Юрьевич Никонов** – к.ф.-м.н., науч. сотрудник лаборатории компьютерного конструирования материалов, ИФПМ СО РАН; доцент кафедры физики металлов физического факультета, Национальный исследовательский Томский государственный университет (ТГУ)

**ORCID:** 0000-0002-0980-0317

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

**Андрей Иванович Дмитриев** – д.ф.-м.н., гл. науч. сотрудник лаборатории физики консолидации порошковых материалов, ИФПМ СО РАН; профессор кафедры физики металлов физического факультета, ТГУ

**ORCID:** 0000-0002-2823-578X

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

## Information about the Authors

**Kirill O. Akimov** – Cand. Sci. (Eng.), Research Associate of the Laboratory of Powder Materials Consolidation Physics, Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (ISPMS SB RAS)

**ORCID:** 0000-0002-3204-250X

**E-mail:** akimov\_ko@ispms.ru

**Alexander L. Skorentsev** – Cand. Sci. (Eng.), Research Associate of the Laboratory of Powder Materials Consolidation Physics, ISPMS SB RAS; Engineer of the Department of Experimental Physics, School of Nuclear Engineering, National Research Tomsk Polytechnic University (TPU)

**ORCID:** 0000-0003-2506-9437

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

**Nikolay M. Rusin** – Cand. Sci. (Eng.), Senior Research Scientist of the Laboratory of Powder Materials Consolidation Physics, ISPMS SB RAS

**ORCID:** 0000-0002-7537-7895

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

**Vadim E. Likharev** – Engineer of the Laboratory of Powder Materials Consolidation Physics, ISPMS SB RAS; Student of the engineering school of new production materials, TPU

**ORCID:** 0009-0002-4713-3663

**E-mail:** vel6@tpu.ru

**Anton Yu. Nikonov** – Cand. Sci. (Phys.Math.), Research Associate of the Laboratory of Computer-Aided Design of Materials, ISPMS SB RAS; Associate Professor of the Department of Physics of Metals, Faculty of Physics, National Research Tomsk State University (TSU)

**ORCID:** 0000-0002-0980-0317

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

**Andrey I. Dmitriev** – Dr. Sci. (Phys.Math.), Principal Researcher of the Laboratory of Powder Materials Consolidation Physics, ISPMS SB RAS; Professor of the Department of Physics of Metals, Faculty of Physics, TSU

**ORCID:** 0000-0002-2823-578X

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

## Вклад авторов



## Contribution of the Authors

**К. О. Акимов** – постановка задачи, анализ результатов с использованием РЭМ, моделирование, написание статьи.

**А. Л. Скоренцев** – подготовка образцов для РЭМ, обсуждение результатов.

**Н. М. Русин** – рентгенофазовый анализ, обсуждение результатов.

**В. Е. Лихарев** – подготовка порошковых смесей.

**А. Ю. Никонов** – постановка задачи моделирования, обсуждение результатов.

**А. И. Дмитриев** – общее руководство работой, анализ результатов моделирования, обсуждение результатов, редактирование рукописи.

**K. O. Akimov** – formulation of the research problem, analysis of results using SEM, modeling, manuscript preparation.

**A. L. Skorentsev** – preparation of samples for SEM, discussion of results.

**N. M. Rusin** – X-ray phase analysis, discussion of results.

**V. E. Likharev** – preparation of the powder mixtures.

**A. Yu. Nikonov** – formulation of the simulation problem, discussion of the results.

**A. I. Dmitriev** – overall supervision of the study, analysis of simulation results, discussion of results, manuscript editing.

Статья поступила 23.01.2025 г.  
Доработана 12.03.2025 г.  
Принята к публикации 13.03.2025 г.

Received 23.01.2025  
Revised 12.03.2025  
Accepted 13.03.2025





УДК 621.762

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-2-24-38>

Научная статья

Research article



# Структурные, механические и трибологические особенности гибридных композитов TiC–C–Al, изготовленных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в сочетании с самопроизвольной инфильтрацией

Э. Р. Умеров<sup>1</sup>, А. П. Амосов<sup>1</sup> , Е. И. Латухин<sup>1</sup>, А. Д. Качура<sup>1</sup>,  
И. А. Растегаев<sup>2</sup>, М. А. Афанасьев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Самарский государственный технический университет  
Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

<sup>2</sup>Тольяттинский государственный университет  
Россия, 445020, Самарская обл., г. Тольятти, ул. Белорусская, 14

 [egundor@yandex.ru](mailto:egundor@yandex.ru)

**Аннотация.** Добавление частиц графита к алюминию позволяет улучшить его трибологические свойства за счет проявления эффекта самосмазывания, а армирование таких алюмоматричных композитов (Al–C) керамической фазой карбида титана (TiC) с высокими твердостью и прочностью – получить гибридные композиты Al–TiC–C с повышенными физико-механическими свойствами и улучшенной износостойкостью. В настоящей работе рассмотрено применение нового энергоэффективного подхода к получению композитов Al–TiC–C путем сочетания метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) пористых композиционных каркасов из карбида титана и свободного углерода (TiC–C) с последующей инфильтрацией их расплавом алюминия. Для синтеза карбида титана использовалась стехиометрическая смесь порошков титана и графита Ti + C, а для получения свободного углерода в эту стехиометрическую смесь добавлялись порошки графита с размерами частиц 10–15 и 100–1000 мкм, а также рубленое углеволокно диаметром 7 мкм и длиной 3 мм. Для изучения микроструктуры и состава новых композитов использовались методы сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионной спектроскопией и рентгенофазового анализа. Также определены плотность гидростатическим взвешиванием, твердость по Бринеллю, прочность при сжатии и трибологические свойства на трибометре по схеме «pin-on-disk». Установлено, что добавляемый графит с мелкими частицами (10–15 мкм) практически полностью растворяется в расплаве алюминия, а крупнозернистый графит (100–1000 мкм) и углеволокно в нем сохраняются. Предел прочности при сжатии углеродсодержащих алюмоматричных композитов составил 203–233 МПа. Установлено, что при сухом трении реализуется преимущественно абразивный механизм изнашивания с высоким коэффициентом трения (0,88–0,98), но в 3 раза меньшим износом образца композита, полученного с добавлением крупнозернистого графита.

**Ключевые слова:** композиционный материал (КМ), алюминий, карбид титана, графит, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), пористый каркас, инфильтрация, трибология

**Благодарности:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-79-10187,  
<https://rscf.ru/project/24-79-10187/>

**Для цитирования:** Умеров Э.Р., Амосов А.П., Латухин Е.И., Качура А.Д., Растегаев И.А., Афанасьев М.А. Структурные, механические и трибологические особенности гибридных композитов TiC–C–Al, изготовленных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в сочетании с самопроизвольной инфильтрацией. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2025;19(2):24–38. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-2-24-38>

# Structural, mechanical, and tribological properties of TiC–C–Al hybrid composites fabricated by self-propagating high-temperature synthesis combined with spontaneous infiltration

E. R. Umerov<sup>1</sup>, A. P. Amosov<sup>1</sup> , E. I. Latukhin<sup>1</sup>, A. D. Kachura<sup>1</sup>,  
I. A. Rastegaev<sup>2</sup>, M. A. Afanasiev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Samara State Technical University

244 Molodogvardeyskaya Str., Samara 443100, Russia

<sup>2</sup>Togliatti State University

14 Belorusskaya Str., Tolyatti, Samara region 445020, Russia

 egundor@yandex.ru

**Abstract.** The addition of graphite particles to aluminum improves its tribological properties due to the self-lubricating effect, while reinforcement of such aluminum matrix composites (Al–C) with the ceramic phase of titanium carbide (TiC), known for its high hardness and strength, results in Al–TiC–C hybrid composites with enhanced physical and mechanical properties and improved wear resistance. This study explores a novel energy-efficient approach to fabricating Al–TiC–C composites by combining self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of porous TiC–C composite frameworks with subsequent spontaneous infiltration using molten aluminum. The titanium carbide was synthesized from a stoichiometric powder mixture of titanium and graphite (Ti + C). To introduce free carbon, additional graphite powders with particle sizes of 10–15 and 100–1000  $\mu\text{m}$ , as well as chopped carbon fibers with a diameter of 7  $\mu\text{m}$  and a length of 3 mm, were added to the stoichiometric mixture. The microstructure and composition of the resulting composites were examined using scanning electron microscopy with energy-dispersive spectroscopy and X-ray diffraction analysis. Density was measured by hydrostatic weighing, while Brinell hardness, compressive strength, and tribological properties were evaluated using a *pin-on-disk* tribometer. It was found that fine graphite particles (10–15  $\mu\text{m}$ ) dissolved almost completely in molten aluminum, whereas coarse graphite (100–1000  $\mu\text{m}$ ) and carbon fibers remained intact. The compressive strength of the carbon-containing aluminum matrix composites ranged from 203 to 233 MPa. Under dry sliding conditions, abrasive wear was the predominant wear mechanism, accompanied by a high coefficient of friction (0.88–0.98); however, the wear rate of the composite containing coarse graphite was three times lower.

**Keywords:** composite material, aluminum, titanium carbide, graphite, self-propagating high-temperature synthesis (SHS), porous framework, infiltration, tribology

**Acknowledgements:** The work was supported by the Russian Science Foundation (grant No. 24-79-10187),  
<https://rscf.ru/project/24-79-10187/>

**For citation:** Umerov E.R., Amosov A.P., Latukhin E.I., Kachura A.D., Rastegaev I.A., Afanasiev M.A. Structural, mechanical, and tribological properties of TiC–C–Al hybrid composites fabricated by self-propagating high-temperature synthesis combined with spontaneous infiltration. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2025;19(2):24–38.  
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-2-24-38>

## Введение

Алюмоматричные композиционные материалы (КМ) с добавками графита и керамических частиц рассматриваются как перспективные материалы для триботехники [1–3]. Графит, относящийся к твердым смазкам, позволяет наделить упрочняемую матрицу свойством самосмазывания, что приводит к снижению коэффициента трения и предотвращению схватывания, делая алюминиевые материалы пригодными для триботехники. В 1969 г. впервые был успешно получен композит алюминий–графит. За последние 50 лет было проведено несколько успешных испытаний по использованию алюминий–графитовых поршней, подшипников и шатунов в бензиновых

и дизельных двигателях. Так, алюминий–графитовые гильзы продемонстрировали повышенную работоспособность (без заедания) против алюминиевых поршней в автомобилях Alpha Romeo и Ferrari в гонках Формулы-1 [4]. Основной трудностью в получении графитосодержащих алюмоматричных КМ является плохая смачиваемость углеродных материалов расплавом алюминия до температуры 1320 К, что не позволяет добиться хорошей адгезии и равномерного распределения частиц графита по объему матрицы. Также популярным способом повышения прочности алюминиевых сплавов является их армирование углеродными волокнами (УВ) [5].

Технологии порошковой металлургии и литья наиболее распространены для получения металло-

матричных КМ благодаря их возможности обеспечивать в промышленных условиях удовлетворительные показатели плотности, пористости, механических и трибологических свойств при приемлемой стоимости [6; 7]. Методы порошковой металлургии оперируют с материалами в твердой фазе, которые могут включать такие операции, как смешение, прессование и спекание, для обеспечения минимальной пористости в получаемом композите. Среди них особо выделяется метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), который позволяет синтезировать ряд керамических фаз из элементных порошков в процессе экзотермической химической реакции, за счет энергии которой получаемый керамический материал имеет высокую температуру после СВС [8]. Кроме того, интенсивное газовыделение в процессе скоротечной реакции приводит к образованию открытой пористо-капиллярной структуры с размерами пор от 0,1 мкм до 1–2 мм в зависимости от условий синтеза и состава исходных порошков [9; 10].

Жидкофазные методы включают литье с перемешиванием, пропитку (инфильтрацию) под давлением и без него (самопроизвольную инфильтрацию) [11; 12]. Например, путем пропитки пористого (14–16 %) углеграфитного каркаса расплавом сплава АК12 при температуре до 700 °С и давлении до 5 МПа был получен КМ углеграфит–алюминий [13]. Однако для улучшения смачивания и ограничения межфазного взаимодействия требуются предварительное нанесение сульфата никеля на поверхность пор углеграфита, вибровакuumная обработка до пропитки и механическое уплотнение КМ для уменьшения остаточной пористости после пропитки алюминием, что значительно усложняет процесс. В работе [14] показано, что инфильтрацией при давлении 0,8 МПа, температуре 1073 К и выдержке 60 с в атмосфере Ag удается получить композит алюминий–углеволокно. Однако в результате их взаимодействия образуется значительное количество нежелательной фазы  $Al_4C_3$ .

Главным недостатком алюмоматричных композитов с графитом в роли наполнителя является их невысокая прочность, поэтому для ее увеличения одновременно вводят другой армирующий компонент, повышающий этот показатель, например оксид или карбид металла, обладающие высокими твердостью и прочностью. Одним из наиболее перспективных карбидов является TiC, имеющий твердость 20–25 ГПа, который часто рассматривается в качестве армирующей добавки к алюминию и его сплавам. Алюмоматричные композиты, упрочненные частицами TiC, обладают лучшими прочностными свойствами, обусловленными также большей прочностью межфазной связи системы Al–TiC по сравнению

с КМ, армированными частицами SiC. Работа адгезии между TiC и Al возрастает с 1317 до 1608 мДж/м<sup>2</sup> при повышении температуры взаимодействия с 800 до 1000 °С [15]. Алюмоматричные композиты, армированные частицами TiC, показывают также повышенные трибологические характеристики, соответствующие по уровню традиционным алюминиевым сплавам триботехнического назначения АО20-1 и бронзам в режиме сухого трения при удельных давлениях до 0,7 МПа. Кроме того, при сухом трении по стали 40Х сплав алюминия АК12М2МгН с содержанием до 10 % TiC<sup>1</sup> показывает пониженный коэффициент трения независимо от удельного давления [16].

Для достижения наилучших трибологических свойств предложено получать полиармированные (гибридные) композиты, содержащие одновременно твердый, прочный карбид и самосмазывающийся графит (Gr). Известны алюмоматричные КМ составов А356–10 % SiC–4 % Gr и А356–5 %  $Al_2O_3$ –3 % Gr для применения в гильзах цилиндров в литых алюминиевых блоках двигателей. В условиях сухого трения они образовывали трибопленки из графита, которые повышали износостойкость алюминия и снижали коэффициент трения [17]. Методом порошковой металлургии были изготовлены гибридные композиты на основе алюминия и его сплавов: 2024–5 % SiC– $x$  % Gr ( $x = 0, 5$  и 10) [18] и 7075–Gr [19], которые показали высокие триботехнические характеристики благодаря эффекту самосмазывания. В работе [20] выявлено, что совместное армирование алюминиевого сплава 7075 частицами TiC (5–15 %) и графита (3–5 %) приводит к существенному улучшению трибологических свойств материала – снижению износа и коэффициента трения в условиях сухого скольжения.

Авторы [21] отмечают, что 5 % наночастиц TiC и до 10 % графита не только снизили скорость изнашивания и коэффициент трения алюминия, но также способствовали образованию стабильного смазывающего слоя при больших дистанциях скольжения и его высоких скоростях, состоящего из стабильной композиции графит–TiC на контактной поверхности. Как правило, керамико-металлические композиты с самосмазывающими свойствами получали методами порошковой металлургии с длительным этапом спекания при высокой температуре в защитной атмосфере, что усложняет производство таких материалов и повышает их стоимость.

Экономически более оправданным может стать метод самопроизвольной инфильтрации, который отличается простотой и дешевизной, так как опира-

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

ется на действие капиллярного эффекта впитывания жидкости в пористое тело, что не требует использования специального оборудования для создания давления или газовой среды. Однако ключевым требованием для его реализации является обеспечение хорошего смачивания пористого твердого тела жидким металлом, что часто недостижимо в промышленных условиях из-за различной природы керамики и металла. Авторами настоящей работы был предложен новый энергоэффективный и простой способ получения композиционных керамико-металлических материалов путем сочетания экзотермического метода СВС с саморазогревом синтезированной пористой керамики (СВС-каркаса) до температуры свыше 2000 °С, при которой достигается хорошее смачивание керамики такими металлами, как алюминий, медь и олово, что позволяет проводить самопроизвольную инфильтрацию данных расплавов в СВС-каркасы [22–24]. Их особенностью при получении на воздухе является многофазный состав. Например, в керамических каркасах МАХ-фаз  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  и  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  помимо основной фазы присутствуют значительное количество  $\text{TiC}$ , а также небольшое количество  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiN}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , которые плохо смачиваются расплавом алюминия. Однако наблюдаемая самопроизвольная пропитка расплавом данных каркасов показывает, что преобладающим фактором, обеспечивающим смачивание, является очень высокая температура керамики сразу после СВС [25; 26].

В настоящей работе предлагается новый подход к получению композитов из несмачиваемого компонента – углерода (графита и углеволокна), путем его введения в исходную СВС-шихту. В этом случае избыток углерода, не участвующий в реакции синтеза, присутствует в СВС-системе в качестве инертной добавки, которая испытывает существенный разогрев в процессе экзотермического синтеза керамического соединения. Таким образом, целью работы являлось исследование возможности получения гибридных композитов  $\text{TiC-C-Al}$  путем введения избытка углерода (графита и углеволокна) в реакцию смесь  $\text{Ti} + \text{C}$  для синтеза пористого СВС-каркаса  $\text{TiC-C}$  с последующей самопроизвольной инфильтрацией расплавом алюминия.

## Материалы и методы

В процессе работы использовались следующие материалы:

- порошок титана марки ТПП-7 (ТУ 1715-449-05785388,  $d \leq 300$  мкм);
- графит коллоидный марки С-2 (ГОСТ 17022-81,  $d \leq 15$  мкм) и марки ГМЗ (ТУ 48-20-16-81,  $d = 100 \div 1000$  мкм);

– углеволокно рубленое марки SYT45S (Zhongfu Shenying Carbon Fiber Co., LTD, длина 3 мм, диаметр 7 мкм).

Просушенные порошки титана ТПП-7 и углерода в виде графита С-2, взятые в необходимом стехиометрическом соотношении для синтеза карбида титана по реакции  $\text{Ti} + \text{C} = \text{TiC}$ , предварительно смешивались в шаровой мельнице со скоростью 105 об/мин в течение 20 мин. При этом 100 %-ный избыток углеродной добавки в виде порошков графита С-2, или ГМЗ, или рубленого углеволокна (УВ) в количестве, равном массе графита С-2 в стехиометрической смеси  $\text{Ti} + \text{C}$  для синтеза  $\text{TiC}$ , вводился на финальном этапе смешения для предотвращения измельчения добавок графита. Шихтовые смеси в насыпном виде загружались в цилиндрические полые стаканы диаметром 22 мм из однослойной бумаги и укладывались в углубление в песке, в которое затем (после зажигания шихты) заливался расплав алюминия. К шихтовой смеси подводилась электрическая спираль накалывания для зажигания, т.е. инициирования процесса СВС в режиме горения. Общая схема проведения эксперимента представлена на рис. 1.

Готовили 4 вида исходной порошковой шихты следующих составов:

- 1 –  $\text{Ti}$  (титан ТПП-7) +  $\text{C}$  (графит С-2);
- 2 –  $\text{Ti}$  (титан ТПП-7) +  $\text{C}$  (графит С-2) + 100 %-ный избыток  $\text{C}$  (графит С-2);
- 3 –  $\text{Ti}$  (титан ТПП-7) +  $\text{C}$  (графит С-2) + 100 %-ный избыток  $\text{C}$  (графит ГМЗ);
- 4 –  $\text{Ti}$  (титан ТПП-7) +  $\text{C}$  (графит С-2) + 100 %-ный избыток  $\text{C}$  (углеволокно).

Общая масса шихты составляла 40 г без избытка углерода и 48 г с избытком углеродных форм. В мо-

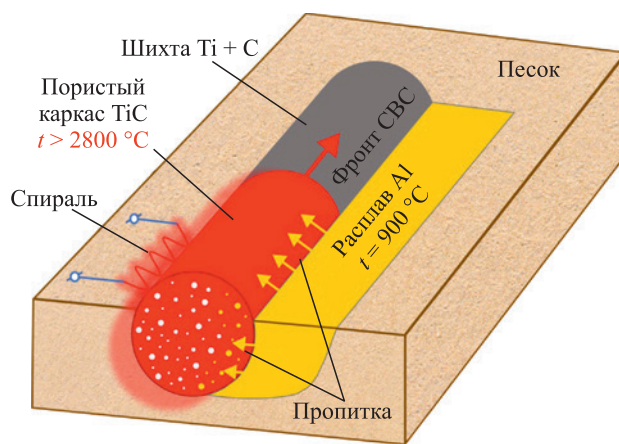


Рис. 1. Схема сочетания СВС и инфильтрации для получения композитов  $\text{TiC-C-Al}$

Вид с разрезом

Fig. 1. Schematic representation of the SHS-infiltration process used to fabricate  $\text{TiC-C-Al}$  composites

Cross-sectional view



мент зажигания и запуска СВС-реакции к боковой поверхности горящего образца в углубление в песке выливали расплав алюминия, который готовили в электропечи заранее при температуре 900 °С. Во время СВС карбида титана сгоревшая часть пористого образца, имеющая высокую температуру (до 2800 °С) [10], впитывала расплав алюминия. Процесс горения и пропитки занимал около 20–25 с, после чего остатки расплава алюминия удаляли для облегчения дальнейшей механической обработки и изготовления цилиндрических образцов полученных композитов для проведения дальнейших экспериментов.

Исследование микроструктуры и химический анализ образцов композитов проводили посредством сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan Vega 3 (Чехия) с приставкой энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) X-act. Фазовый состав продуктов синтеза определяли методом рентгенофазового анализа (РФА). Съемку рентгеновских спектров выполняли на автоматизированном дифрактометре марки ARL X'tra (Thermo Scientific, Швейцария). Использовали  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение при непрерывном сканировании в интервале углов  $2\theta = 20\div 80^\circ$  со скоростью  $2^\circ/\text{мин}$ . Полученные спектры обрабатывали с помощью пакета прикладных программ WinXRD (Швейцария). Экспериментальную плотность образцов определяли путем гидростатического взвешивания по ГОСТ 20018-74. Пористость рассчитывали по разнице между теоретической и экспериментальной плотностями композитов. Твердость по Бринеллю оценивали шариком диаметром 5 мм при нагрузке 98 Н по ГОСТ 9012-59. Испытания образцов на статическое сжатие проводили с учетом рекомендаций ГОСТ 25.503-97 на цилиндрических образцах диаметром  $20,1\pm 0,1$  мм, высотой  $19,4\pm 0,8$  мм с помощью статической испытательной машины WDW-300E (Time Group, Китай) при скорости перемещения траверсы 1 мм/мин. Размеры образцов до и после сжатия измеряли штангенциркулем 500-205 (Mitutoyo, Япония) с точностью до 0,01 мм.

По результатам испытаний строили кривые нагружения  $\sigma^c = f(\epsilon)$  – зависимости напряжения сжатия ( $\sigma^c$ ) от относительной деформации ( $\epsilon$ ) с учетом жесткости испытательной машины согласно ГОСТ 25.503-97, а затем оценивали материалы по следующим показателям:

- упругие характеристики – по углу наклона линейного участка кривой ( $\text{tg}^c\alpha$ ) и условному пределу текучести при сжатии ( $\sigma_{0,2}^c$ );
- прочностные характеристики – по пределу прочности при сжатии ( $\sigma_B^{c*}$ ) (при этом параметр  $\sigma_B^{c*}$  определялся нестандартно: за его величину принималось напряжение при перегибе кривой  $\sigma^c = f(\epsilon)$ , наблюдаемое после  $\sigma_{0,2}^c$ ).

Трибологические исследования материалов проводили на трибометре TRB50N (Nanovea, США) по вращательной схеме «pin-on-disk» (ASTM G99), когда вертикально расположенный цилиндрический образец КМ вращается вокруг своей продольной оси, а к его верхнему торцу на расстоянии 3 мм от оси вращения прижимается контртело трения (индентор) в виде неподвижного шарика диаметром 6,35 мм из стали 100Cr6 при следующих условиях:

- нагрузка на индентор  $F = 2$  Н;
- частота вращения образца 200 об/мин;
- диаметр дорожки движения индентора 6,0 мм, что соответствует скорости скольжения 62,8 мм/с;
- продолжительность испытания  $\tau = 1$  ч 19 мин 54 с или путь трения  $L = 250$  м;
- режим смазки – сухое трение.

Оценку повреждений инденторов проводили по диаметру пятна износа с использованием уточненной формулы ASTM G99, а образца композита – по 3D-сканам дорожки трения на его торце как объем потерянного металла ( $V$ ) между рельефом поверхности износа и плоскостью, совпадающей с первоначальной неповрежденной поверхностью торца образца. Диаметр пятна износа и объем потерянного металла образца определяли с помощью конфокального лазерного сканирующего микроскопа LEXT OLS4000 (Olympus, Япония). Используя данные объемного износа образцов и инденторов, рассчитывали скорость изнашивания ( $\dot{I}$ ) и износостойкость ( $W$ ):

$$\dot{I} = \frac{V}{\tau},$$

$$W = \frac{1}{I} = \frac{L}{V},$$

где  $I$  или  $\dot{I}$  – интенсивность изнашивания,  $\text{мм}^3/\text{м}$  или  $\text{мм}^3/\text{мин}$ ;  $L$  – путь трения, м.

Во время испытаний трибометром непрерывно измеряли максимальное ( $\mu_{\text{max}}$ ) и среднее ( $\mu_{\text{av}}$ ) значения кинетического коэффициента трения в соответствии с ASTM G40.

Для прослеживания изменений, связанных с добавлением избытка углерода, дополнительно учитывали специальные параметры сравнения: относительную износостойкость ( $\epsilon_I$ ) и стабильность коэффициента трения ( $\alpha$ ), определяемые по формулам

$$\epsilon_I = \frac{V_E}{V_C},$$

$$\alpha = \frac{\mu_{\text{av}}}{\mu_{\text{max}}},$$

где  $V_E$  и  $V_C$  – соответственно средний объемный износ эталонного (базового) образца материала и материала сравнения.

В данной работе за эталонный материал принят базовый композит Al–TiC, изготовленный без избытка углерода. Параметр  $\epsilon_r$  определяли как для исследуемых образцов, так и для материала контртела (индентора), поскольку его повреждения также являются результатом контактного взаимодействия с исследуемыми материалами.

## Результаты и их обсуждение

Предыдущие исследования показали, что наименее дефектные СВС-каркасы TiC синтезировались с использованием относительно крупнозернистых порошков титана ТПП-7 и графита С-2 [13]. Поэтому данные марки порошков были взяты за основу при изучении влияния избытка углерода различных форм и размеров на особенности получения гибридных композитов системы TiC–C–Al. Важно отметить, что каркасы всех четырех видов были успешно изготовлены в режиме СВС и пропитаны расплавом алюминия.

Из рис. 2 видно, что образцы КМ со следами токарной обработки имеют металлический блеск, в них практически отсутствуют крупные поры и трещины. Образец В, синтезированный с избытком мелкодисперсного графита С-2, внешне не отличается от образца А композита TiC–Al без добавок избыточного углерода. При этом у образца С, полученного с добавкой крупнодисперсного графита ГМЗ (0,1–1,0 мм), наблюдаются равномерно распределенные частицы соответствующего размера по всему объему. На образце D, синтезированном с добавкой углеродной фибры, присутствуют темные включения, состоящие из скоплений углеродных волокон, распределенных в Al-матрице.

Результаты анализа микроструктуры, фазового состава и пористости СВС-композита TiC–Al подробно представлены в предыдущих работах [27; 28]. В образце без избытка углерода выявлены 2 основные фазы: металлическая (Al) в виде сплошной матрицы, заполнившей весь доступный объем пор,

и керамическая (TiC) в виде плотно спеченных между собой частиц равноосной формы с размерами около 5–10 мкм. В данном случае наблюдалось следующее соотношение фаз: 50–55 % Al, 40–45 % TiC, до 5 % побочных фаз ( $Al_4C_3$ ,  $TiAl_3$ ,  $Al_2O_3$ ). Последние не фиксировались с помощью РФА ввиду их малого количества, однако об их присутствии можно было судить по результатам СЭМ и ЭДС. Фаза  $Al_4C_3$  в виде черных игл длиной до 50–70 мкм и шириной 5–15 мкм находилась в Al-матрице, а  $TiAl_3$  встречался в Al-матрице, окружая частицы TiC. Так как обе побочные фазы являлись продуктами высокотемпературного взаимодействия TiC и Al, то они наблюдались преимущественно на межфазной границе КМ или возле нее. Остаточная пористость таких композитов составляла до 6–8 % при их средней плотности 3,12 г/см<sup>3</sup>.

Микроструктура и дифрактограмма фазового состава образца TiC–C(C-2)–Al, где избыток углерода представляет собой частицы мелкого графита размером ~15 мкм, приведены на рис. 3. Видно, что керамическая и металлическая составляющие композита плотно соединены между собой. Наблюдается несколько крупных пор, а мелких систематических пор не обнаружено, что говорит о хорошем смачивании. Керамическая часть КМ имеет градиентную структуру, где наружный слой в виде корки состоит из плотно спеченных относительно крупных (20–40 мкм) частиц нестехиометрического  $TiC_x$ , под которым располагаются менее плотно частицы  $TiC_x$  меньшего размера (5–15 мкм), окруженные алюминием. В центральной области керамики наблюдаются две фазы – Al и интерметаллид  $TiAl_3$ . Стоит отметить, что в Al-матрице в открытой поре, где обнаружено значительное количество фаз  $Al_4C_3$  и  $Al_2O_3$ , локальный рентгеноструктурный анализ ЭДС выявил соотношение атомов, соответствующее соединению  $Al_2CO$ . Известно, что оно может быть промежуточным продуктом в фазовой диаграмме  $Al_4C_3$ – $Al_2O_3$  [29].

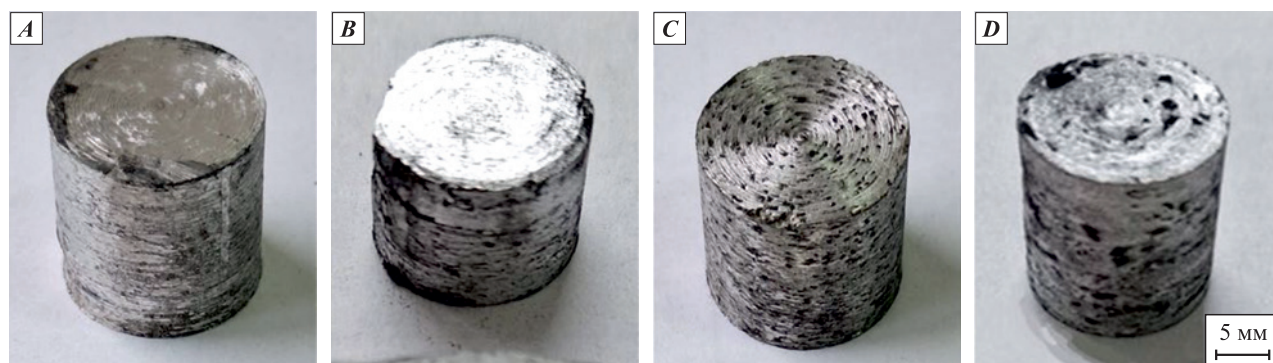


Рис. 2. Внешний вид композитов TiC–Al (А), TiC–C(C-2)–Al (В), TiC–C(ГМЗ)–Al (С) и TiC–C(УВ)–Al (D)

Fig. 2. External appearance of TiC–Al (A), TiC–C(S-2)–Al (B), TiC–C(GMZ)–Al (C), TiC–C(CF)–Al (D) composites

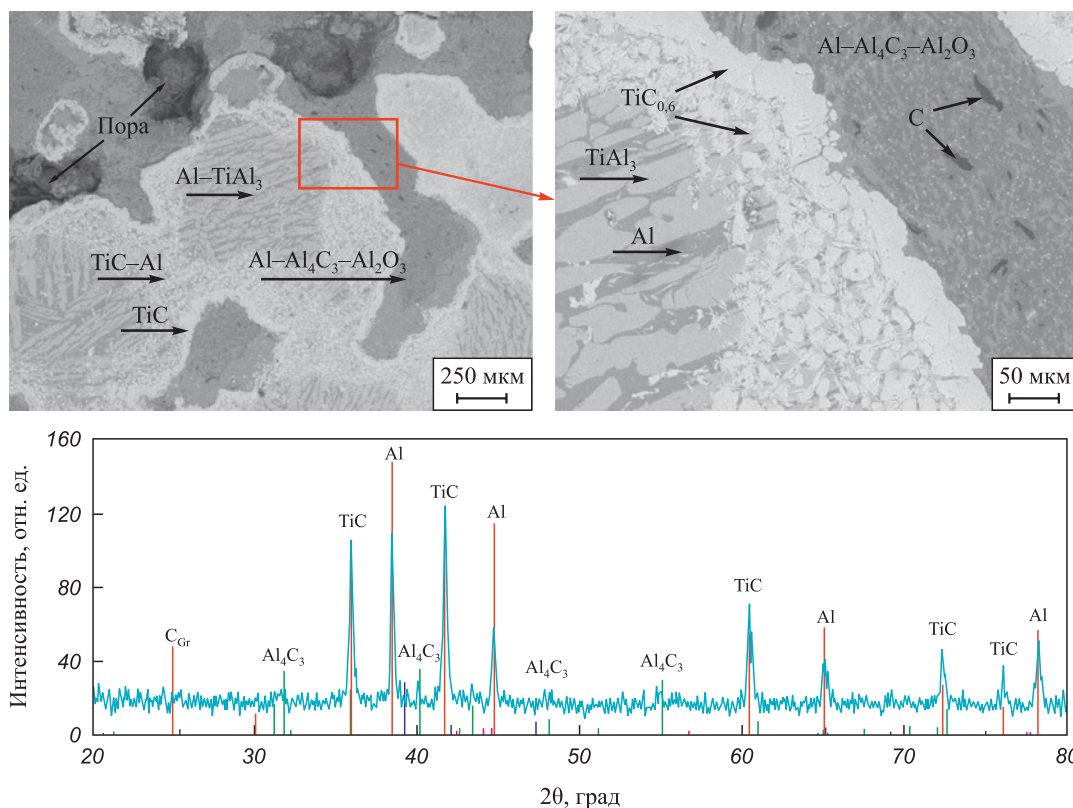


Рис. 3. Микроструктура (сверху) и рентгеновская дифрактограмма (снизу) композита TiC–C(15 мкм)–Al

Fig. 3. Microstructure (top) and X-ray diffraction pattern (bottom) of the TiC–C(15 μm)–Al composite

Вероятно, расплав алюминия, заполнив относительно крупную открытую пору (капилляр), продолжал проникать в тонкие капилляры между частицами TiC, заполняя внутреннюю структуру керамической части с частичным растворением TiC и образованием TiAl<sub>3</sub>. Присутствие значительного количества карбида (и оксикарбида) алюминия в открытой крупной поре связано с тем, что избыток графита после СВС каркаса TiC концентрировался в открытых порах и каналах, куда затем попадал расплав Al. Кроме того, обнаружены единичные частицы графита с размерами 15–30 мкм в Al-матрице. Дифрактограмма на рис. 3 подтверждает присутствие вышеописанных фаз, однако пики TiAl<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и графита находятся в пределах фона, что говорит об их малом содержании в композите.

Таким образом, добавляемый графит с размерами частиц 10–15 мкм практически полностью растворяется в расплаве алюминия, образуя побочное соединение Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>. Появление побочных фаз Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> и TiAl<sub>3</sub> в системе TiC–Al обуславливает хорошее реакционное смачивание и адгезию между металлом и керамикой, что обычно обеспечивает высокие механические характеристики КМ [15]. Согласно результатам количественного анализа в данном композите приблизительно следующий состав фаз: 45–55 % Al, 35–40 % TiC, до 15 % побочных фаз (Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, TiAl<sub>3</sub>,

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Указанные содержания фаз определены приблизительно, так как метод оценки, основанный на РФА, имеет погрешность до 20 %, а КМ обладают структурной неоднородностью, возникающей при засыпке шихты в цилиндрический стакан и интенсивном процессе горения. Пористость композита TiC–C(C-2)–Al составляет около 7 %, а средняя плотность – 3,11 г/см<sup>3</sup>.

Микроструктура и дифрактограмма образца TiC–C(ГМЗ)–Al, изготовленного с добавкой графита марки ГМЗ с размерами частиц 100–1000 мкм, представлены на рис. 4, из данных которого отчетливо видны 3 различные по цвету и структуре области. Наиболее обширная площадь серого цвета представляет собой Al-матрицу, в которой распределены крупные участки черного цвета (графит) и скопления мелких частиц белого цвета (TiC), а также вытянутые иглоподобные серые частицы в незначительном количестве, идентифицированные как Al<sub>2</sub>CO или смесь Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Основными отличиями от композита на мелкозернистом графите являются наличие крупных частиц свободного графита и меньшее содержание продуктов межфазного взаимодействия (TiAl<sub>3</sub>, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Кроме того, наблюдаемый TiC<sub>0,9</sub> имеет большее содержание углерода, близкое к стехиометрическому соотношению TiC.

Дифрактограмма на рис. 4 подтверждает фазовый состав, наблюдаемый на микроструктуре и иденти-



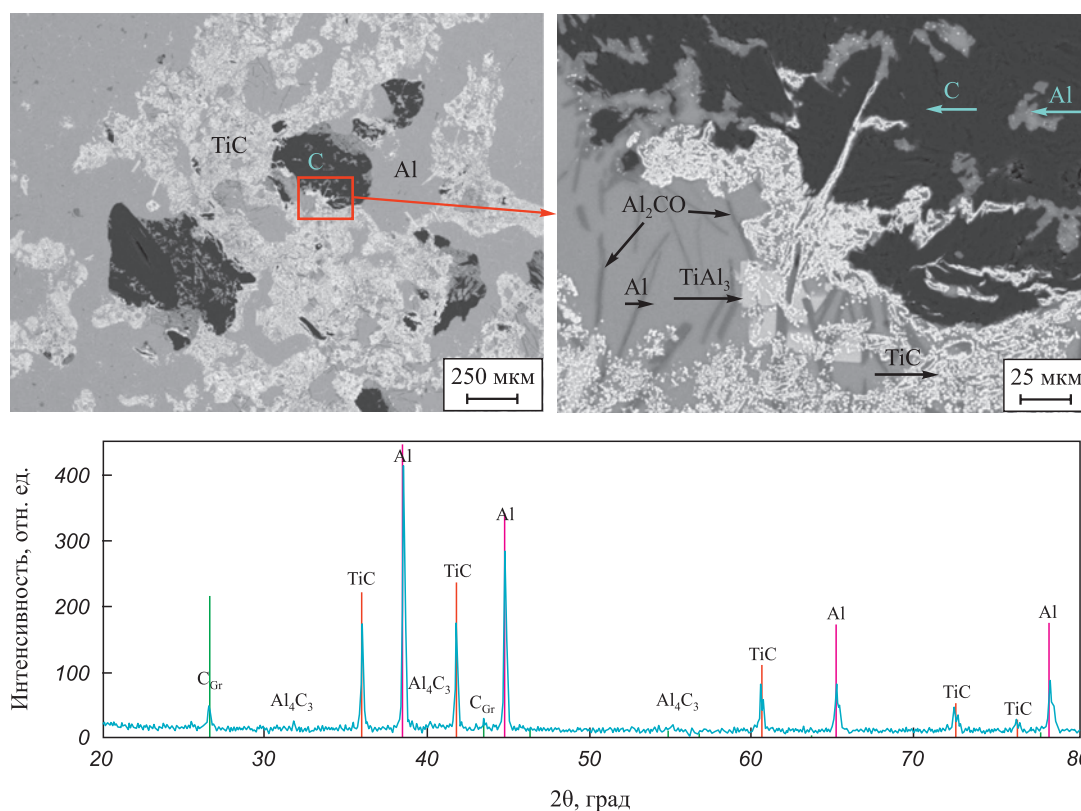


Рис. 4. Микроструктура (сверху) и рентгеновская дифрактограмма (снизу) композита TiC–C(100–1000 мкм)–Al

Fig. 4. Microstructure (top) and X-ray diffraction pattern (bottom) of the TiC–C(100–1000 μm)–Al composite

фицированный с помощью ЭДС. Особенно заметно увеличение пика свободного графита по сравнению с данными рис. 3, что подтверждает сохранность крупных частиц графита в Al-матрице по сравнению с мелкими частицами графита, которые практически полностью успевают раствориться в расплаве алюминия во время изготовления КМ. Количественный анализ фаз позволяет оценить их содержание в полученном композите: 40–45 % Al, 30–40 % TiC, 3–4 % графит и до 15 % побочных фаз ( $\text{Al}_4\text{C}_3$ ,  $\text{TiAl}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Средняя пористость композита TiC–C(ГМЗ)–Al составила 3,4 %, а его средняя плотность – 2,99 г/см<sup>3</sup>.

Микроструктура и дифрактограмма композита TiC–C(УВ)–Al, изготовленного с добавкой углеволокна, приведены на рис. 5. Видно, что в матрице алюминия серого цвета распределены участки из скоплений частиц TiC равноосной формы и углеволокна черного цвета. Из-за различной пространственной ориентации углеволокна видны в продольном или поперечном сечении. В первом случае наблюдаются участки, где вокруг УВ сформировано кольцо диаметром около 10 мкм, состоящее из мелких частиц TiC размером менее 2 мкм. Предположительно данные частицы имеют иной механизм образования, который может быть связан с взаимодействием  $\text{Al}_4\text{C}_3$  и  $\text{TiAl}_3$  в расплаве Al в определенном интервале температур при остывании композита [15].

При этом за пределами кольца или круга из плотно расположенных частиц TiC в Al-матрице других частиц карбида титана практически не обнаружено. На частичное растворение УВ в расплаве Al указывают уменьшение диаметра углеволокон с исходных 7 мкм до 3–5 мкм и наличие продукта взаимодействия  $\text{Al}_4\text{C}_3$  в Al вокруг углеволокна внутри кольцевого скопления частиц TiC. Дифрактограмма подтверждает присутствие основных фаз Al, TiC и в меньшем количестве  $\text{Al}_4\text{C}_3$ . Свободный графит не выявлен, так как углеволокно, сохранившееся в полученном композите, имеет аморфную структуру и не фиксируется РФА. Согласно количественному анализу данный материал имеет приблизительно следующий состав: 70–75 % Al, 15–20 % TiC, до 3 % УВ и до 15 % побочных фаз ( $\text{Al}_4\text{C}_3$ ,  $\text{TiAl}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Повышенное содержание алюминия и пониженное TiC связаны с тем, что при замешивании шихты с порошками титана и графита с добавлением углеволокна происходит их разделение на отдельные волокна меньшего диаметра, что приводит к резкому увеличению объема всей шихты. В результате после СВС получается каркас TiC–УВ с большей пористостью, которую заполняет увеличенная масса расплава алюминия, чем в случае каркасов TiC–графит. В связи с этим средняя пористость конечного композита TiC–C(УВ)–Al составила всего 1,9 % и была наименьшей по сравнению с предыдущими



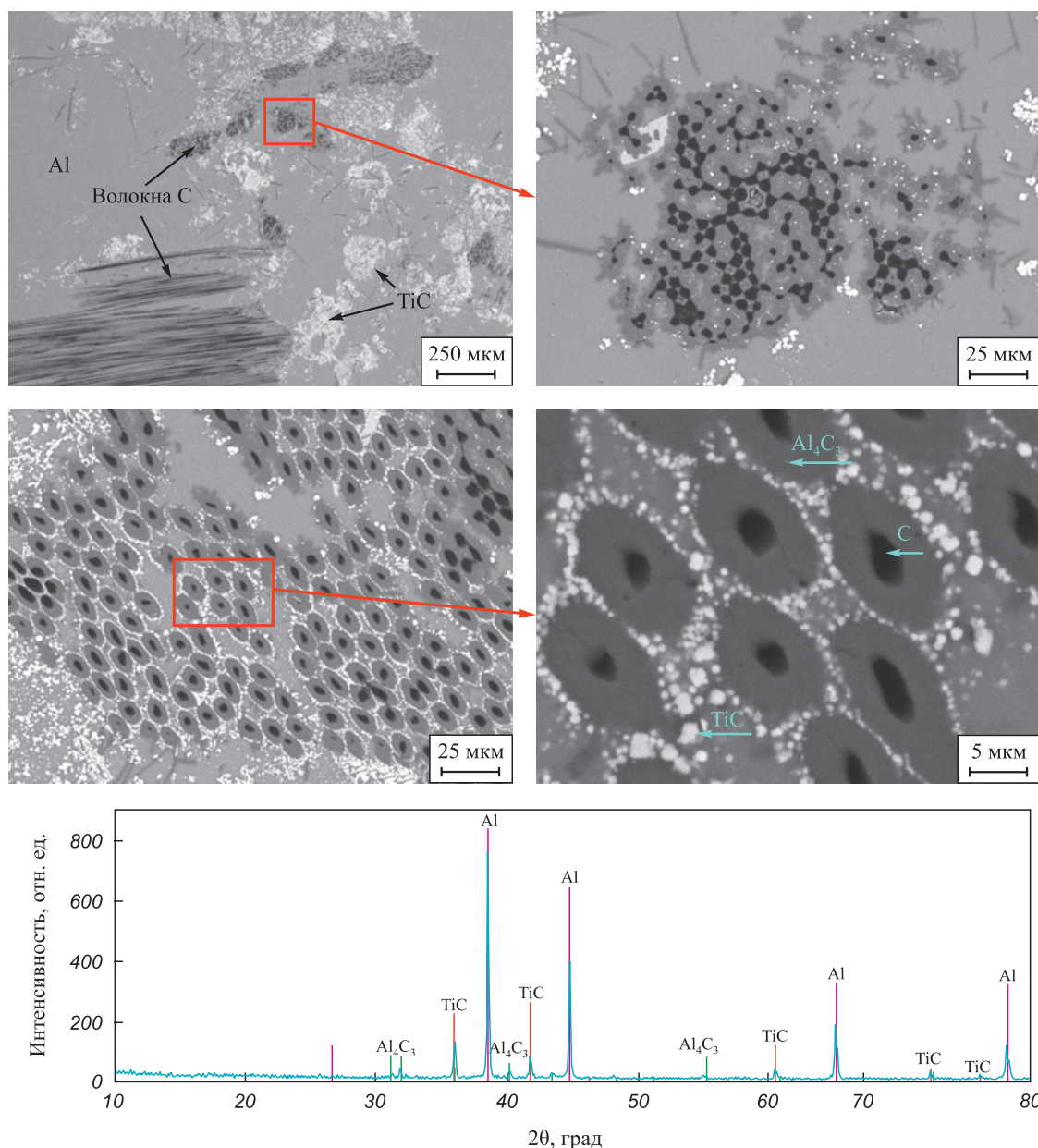


Рис. 5. Микроструктура (сверху) и рентгеновская дифрактограмма (снизу) композита TiC-C(VB)-Al

Fig. 5. Microstructure (top) and X-ray diffraction pattern (bottom) of the TiC-C(CF)-Al composite

образцами, как и его средняя плотность, которая равнялась  $2,74 \text{ г/см}^3$ . Изучение особенностей синтеза и структуры пористых композиционных СВС-материалов системы TiC-УВ является отдельной задачей, требующей дальнейшего исследования.

В связи с относительно высоким содержанием нежелательного карбида алюминия  $\text{Al}_4\text{C}_3$  в образце TiC-C(C-2)-Al, изготовленном с избытком мелкого (15 мкм) графита марки C-2, его механические и трибологические свойства не изучались, так как  $\text{Al}_4\text{C}_3$  взаимодействует с водой с образованием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CH}_4$ , что делает такие композиты фазово- и структурно не стабильными не только в воде, но и во влажной атмосфере.

Результаты оценки плотности, твердости и характеристик, полученных при сжатии остальных образцов исследуемых КМ систем TiC-Al и TiC-C-Al, представлены в табл. 1. На рис. 6, для примера, приведены кривые нагружения в ходе испытания на сжатие каждого образца, отображающие средний результат, полученный в серии испытаний 2 образцов. Видно, что материал TiC-C(100–1000 мкм)-Al является хрупким, а остальные КМ наследуют свойства матрицы и остаются пластичными.

Результаты, полученные при трибологических исследованиях, сведены в табл. 2, а общий вид поврежденных образцов композитов и инденторов представлен на рис. 7. При этом за результат испытания принима-

Таблица 1. Основные физико-механические характеристики СВС-композитов

Table 1. Basic physical and mechanical properties of SHS-fabricated composites

| Параметр                                                                        | TiC–Al       | TiC–C(100–1000 мкм)–Al | TiC–C(УВ)–Al |
|---------------------------------------------------------------------------------|--------------|------------------------|--------------|
| Плотность, г/см <sup>3</sup>                                                    | 3,12 ± 0,01  | 2,99 ± 0,04            | 2,74 ± 0,09  |
| Пористость, %                                                                   | 6,6          | 3,4                    | 1,9          |
| Твердость, НВ                                                                   | 66,1 ± 3,9   | 59,9 ± 3,0             | 49,3 ± 9,4   |
| Угол наклона линейного участка кривой $\sigma^c = f(\epsilon)$ (tg $^c\alpha$ ) | 269,5 ± 19,1 | 173,5 ± 77,1           | 60,5 ± 41,7  |
| Условный предел текучести при сжатии ( $\sigma_{0,2}^c$ ), МПа                  | 131,5 ± 16,3 | 135,5 ± 7,8            | 82,0 ± 9,9   |
| Прочность при сжатии ( $\sigma_b^{c*}$ ), МПа                                   | 233,5 ± 13,4 | 203,5 ± 2,1            | 221,1 ± 18,4 |

Таблица 2. Результаты трибологических исследований СВС-композитов

Table 2. Results of tribological testing of SHS-fabricated composites

| Параметр*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | TiC–Al                             | TiC–C(100–1000 мкм)–Al             | TiC–C(УВ)–Al                       |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Исследуемые материалы                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                    |                                    |                                    |
| $S$ , мм                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 1,308 ± 0,174                      | 1,033 ± 0,219                      | 1,246 ± 0,109                      |
| $h$ , мкм                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 49,742 ± 23,490                    | 26,240 ± 5,368                     | 48,543 ± 16,453                    |
| $V$ , мм <sup>3</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 0,656 ± 0,300                      | 0,221 ± 0,186                      | 0,608 ± 0,319                      |
| $\dot{I}$ , мм <sup>3</sup> /мин                                                                                                                                                                                                                                                                                             | (9,889 ± 4,527) · 10 <sup>−3</sup> | (3,332 ± 2,798) · 10 <sup>−3</sup> | (9,156 ± 0,005) · 10 <sup>−3</sup> |
| $W$ , мм <sup>−2</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | (4,686 ± 2,879) · 10 <sup>5</sup>  | (1,883 ± 1,512) · 10 <sup>6</sup>  | (4,828 ± 2,067) · 10 <sup>5</sup>  |
| $\epsilon_I$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 1,0                                | 3,0                                | 1,1                                |
| Контртело (сферический стальной индентор)                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                    |                                    |                                    |
| $d$ , мм                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 1,516 ± 0,198                      | 1,367 ± 0,051                      | 1,386 ± 0,120                      |
| $V$ , мм <sup>3</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 0,045 ± 0,021                      | 0,028 ± 0,004                      | 0,030 ± 0,011                      |
| $\dot{I}$ , мм <sup>3</sup> /мин                                                                                                                                                                                                                                                                                             | (0,675 ± 0,320) · 10 <sup>−3</sup> | (0,417 ± 0,064) · 10 <sup>−3</sup> | (0,452 ± 0,166) · 10 <sup>−3</sup> |
| $W$ , мм <sup>−2</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | (6,774 ± 3,871) · 10 <sup>6</sup>  | (9,176 ± 1,318) · 10 <sup>6</sup>  | (8,997 ± 2,746) · 10 <sup>6</sup>  |
| $\epsilon_I$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 1,0                                | 1,6                                | 1,5                                |
| Общие характеристики для пары трения                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                    |                                    |                                    |
| $\mu_{\max}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 1,692 ± 0,214                      | 1,639 ± 0,222                      | 1,781 ± 0,111                      |
| $\mu_{\text{av}}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 0,881 ± 0,041                      | 0,982 ± 0,076                      | 0,919 ± 0,177                      |
| $\alpha$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 0,5                                | 0,6                                | 0,5                                |
| * $S$ и $h$ – средние ширина и глубина дорожки трения; $V$ – объемный износ; $\dot{I}$ – скорость изнашивания; $W$ – износостойкость; $\epsilon_I$ – относительная износостойкость; $\mu_{\text{av}}$ и $\mu_{\max}$ – средний и максимальный кинетические коэффициенты трения; $\alpha$ – стабильность коэффициента трения. |                                    |                                    |                                    |

лись среднее арифметическое и среднее квадратичное отклонения оценочных параметров, рассчитанных по 3 идентичным испытаниям каждого материала.

Микроскопический анализ повреждений показал, что износ инденторов имеет преимущественно абразивное происхождение, так как состоит из царапин в направлении скольжения (см. центральные вставки на рис. 7, а–в. На дорожках трения образцов исследуемых материалов наблюдаются как царапины, так и следы схватывания поверхностей трения. На основании описания, приведенного выше, можно сделать вывод, что в паре трения 100Cr6/TiC–C–Al (при содержании добавки углерода  $C \geq 0$ ) схватывание допус-

кает мягкая Al-матрица, как занимающая больший объем в композите и имеющая наименьшую температуру плавления. Твердые тугоплавкие частицы TiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>CO, TiAl<sub>3</sub> и Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> предотвращают схватывание, но становятся причиной абразивного повреждения поверхностей трения. При этом логично, что абразивом являются как частицы, которые находятся в связанном состоянии в композите, так и находящиеся в свободном состоянии в продуктах износа.

Другая составляющая продуктов износа – частицы стального шарика индентора. Они, с одной стороны, являются абразивом, а с другой, – причиной схватывания образца с индентором, как и Al-матрица.

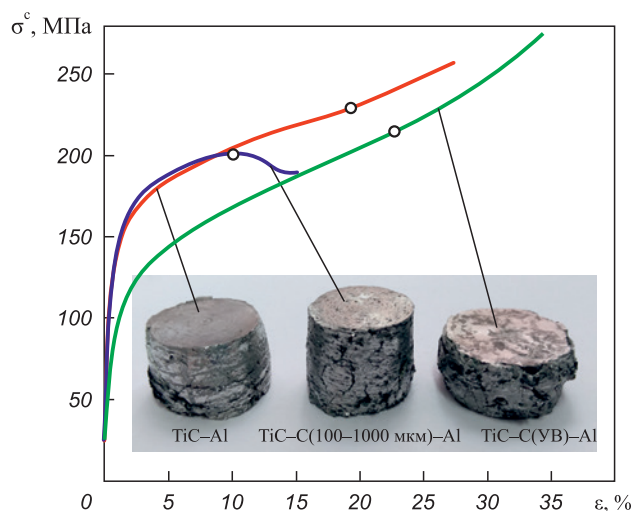


Рис. 6. Общий вид образцов композитов после испытаний на сжатие и соответствующие кривые нагружения  
Точками отмечены значения  $\sigma_b^*$

Fig. 6. General appearance of the composite samples after compression testing and the corresponding stress–strain curves  
Asterisks indicate the values of  $\sigma_b^*$

Несмотря на это, в исследованных условиях преимущественным механизмом изнашивания следует считать абразивный износ. Данное утверждение основано на том, что при трении продукты износа вдавливаются в мягкую матрицу постоянно, меняя поверх-

ностный состав образцов композитов в сторону увеличения количества твердых частиц. Это объясняет чистый абразивный износ индентора и, по гипотезе работы [30], при содержании  $C = 0$  должно способствовать выходу мгновенной скорости изнашивания на постоянную величину, а при  $C > 0$  она должна уменьшаться. Подтверждение этой гипотезы возможно только с привлечением прецизионных средств отслеживания кинетики изнашивания и сопутствующих эффектов во время испытаний, что является целью дальнейших специальных трибологических исследований, а здесь можем выделить следующее.

Наличие графита в композите  $TiC-C-Al$  увеличило средний коэффициент трения, но снизило его максимальное значение, а также все показатели изнашивания (см. табл. 2), особенно в варианте с добавкой крупнозернистого графита (100–1000 мкм), где зафиксирован наименьший износ как образца, так и индентора, а также максимальная стабильность коэффициента трения ( $\alpha$ ). По показателю относительной износостойкости ( $\epsilon_I$ ) отчетливо видно, что добавлением углерода достигнуто сопоставимое снижение износа образцов  $TiC-C(100-1000 \text{ мкм})-Al$  и  $TiC-C(УВ)-Al$  относительно базового варианта  $TiC-Al$ . Также зафиксировано резкое повышение износостойкости индентора в случае  $TiC-C(100-1000 \text{ мкм})-Al$  и незначительное для  $TiC-C(УВ)-Al$  относительно базового варианта.

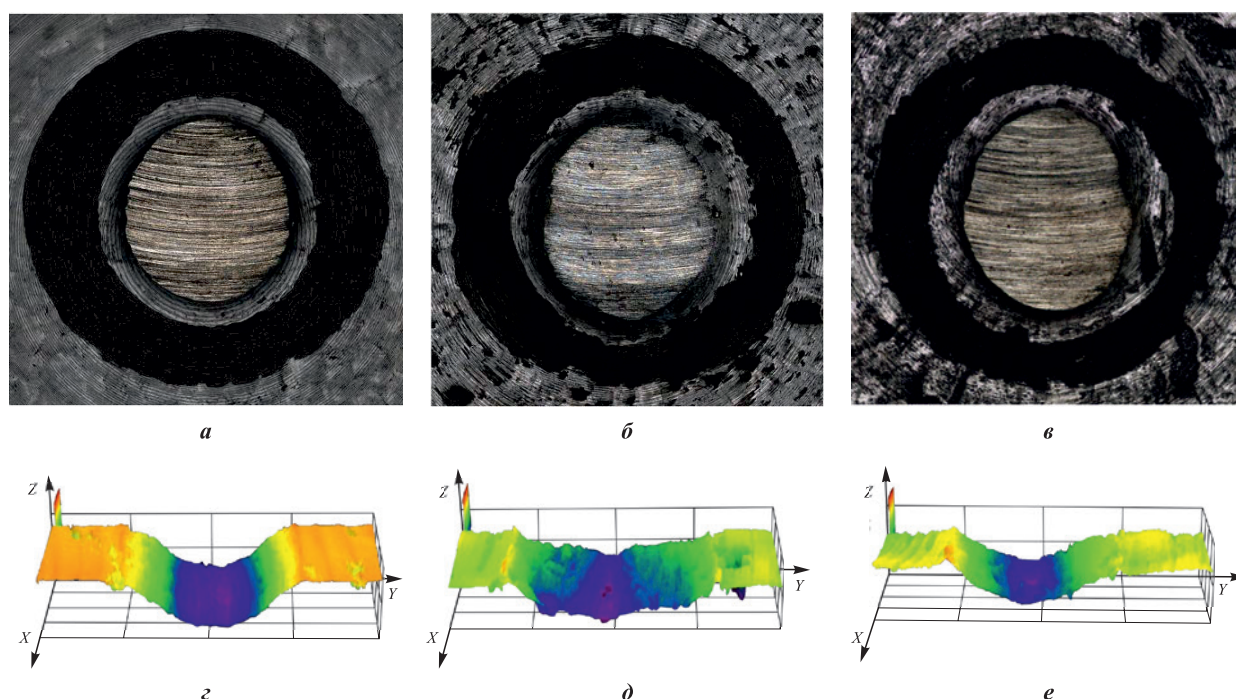


Рис. 7. Общий вид поврежденных образцов и инденторов (а–в), а также 3D-профиль сечения дорожек трения (z–e)  
а, z –  $TiC-Al$ ; б, d –  $TiC-C(100-1000 \text{ мкм})-Al$ ; в, e –  $TiC-C(УВ)-Al$

Fig. 7. General view of wear damage on composite samples and indenters (a–e), and 3D cross-sectional profiles of wear tracks (z–e)  
а, z –  $TiC-Al$ ; б, d –  $TiC-C(100-1000 \text{ μm})-Al$ ; в, e –  $TiC-C(CF)-Al$



Анализ профиллограмм показал, что в паре 100Cr6/TiC–Al происходит взаимный абразивный износ шарика и образца, поэтому дорожка трения в сечении имеет форму, близкую к кругу, на всю глубину износа (см. рис. 7, *з*, табл. 2). В паре 100Cr6/TiC–C(100–1000 мкм)–Al преимущественно идет износ шарика, так как износ образца протекает равномерно по площади контакта и немного углубляется (рис. 7, *д*, табл. 2). Характер износа в паре 100Cr6/TiC–C(УВ)–Al занимает промежуточный вариант – идет в глубину, но в сечении имеет форму, близкую к треугольнику (рис. 7, *е*, табл. 2). Последнее говорит в пользу того, что добавка углерода в виде углеволокна начинает работать с какого-то момента времени, когда из-за износа снижается контактное давление и продукты износа на поверхности трения накапливаются с достаточным количеством частиц C(УВ) для обеспечения смазки.

Также из табл. 2 видно, что по износостойкости исследуемые материалы устойчиво занимают 5-й класс ( $W \sim 10^5 \div 10^6$ ), а стальной контрматериал – 6-й класс ( $W \sim 10^6 \div 10^7$ ). При этом добавка крупнозернистого графита (100–1000 мкм) повышает их класс до 6 и 7 соответственно. Учитывая, что в подшипниках скольжения используются материалы 5–8-го классов износостойкости [31], то исследуемые материалы являются перспективными для применения в данном направлении даже в режиме сухого трения. Известно, что «живучесть» узла трения может быть резко увеличена при наличии жидкой смазочной среды. При этом пористость СВС-композитов TiC–C–Al может сыграть положительную роль для пропитки жидким смазочным материалом и работы СВС-композитов в жидкой смазочной среде. Но такие варианты режима трения и изнашивания требуют проведения дополнительных испытаний и являются предметом дальнейших исследований.

Величины средних отклонений у оценочных параметров износа (см. табл. 2) показывают, что имеет место большой разброс результатов трибологических испытаний, что можно связать, как отмечалось выше, с неравномерностью распределения частиц TiC и C в Al-матрице и пористостью композиционных материалов. Это приводит к высокому коэффициенту трения, формированию неравномерной ширины дорожки изнашивания и неравномерной глубине износа (см. табл. 2, рис. 7). Однако здесь также можно отметить, что добавка крупнозернистого графита (100–1000 мкм) при тех же структурных неоднородностях повышает стабильность трения.

## Выводы

1. Рассмотрена возможность получения гибридных композитов системы TiC–C–Al путем соче-

тания СВС для синтеза пористого композиционного каркаса «карбид титана–углерод» (TiC–C) с последующей самопроизвольной инфильтрацией расплавом алюминия. Были изготовлены образцы КМ трех видов с избытком углерода в виде мелко- и крупнозернистого порошков графита и рубленого углеволокна в исходной шихте: TiC–C(15 мкм)–Al, TiC–C(100–1000 мкм)–Al и TiC–C(УВ)–Al, где избыток углеродной формы составлял 100 % к массе исходного углерода в стехиометрической смеси Ti + C, а также, для сравнения, один образец TiC–Al без избытка углерода.

2. Показан реакционный характер смачивания TiC и C расплавом алюминия, что подтверждается увеличенным содержанием побочных продуктов межфазного взаимодействия в виде  $Al_4C_3$ ,  $TiAl_3$ ,  $Al_2O_3$  и, вероятно,  $Al_2CO$ . Их доля достигает 15 % у всех трех композитов, синтезированных с добавкой избыточного углерода, в то время как у образца без таких добавок она не превышала 5 %.

3. Использование избыточного мелкозернистого (15 мкм) графита марки С-2 в шихте приводит к почти полному его растворению в расплаве Al и отсутствию в конечном композите. Использование крупного графита (100–1000 мкм) существенно снижает межфазное взаимодействие и в значительной степени сохраняет его в виде свободного графита в изготовленном КМ (до 3–4 %). Углеволокно по степени устойчивости в расплаве Al занимает промежуточное положение между мелко- и крупнодисперсными графитами, и в композите сохраняется до 3 % свободного углерода в виде углеволокон с аморфным строением.

4. Соотношение содержаний керамики TiC–C и металла Al в гибридных КМ и их остаточная пористость значительно зависят от вида избыточной углеродной добавки (графита или углеволокна). Концентрация фазы TiC (40–45 %) максимальна в композите TiC–Al (50–55 %) без добавления избыточного углерода, как и пористость, которая может достигать 8 %. При введении избыточного углерода содержание фазы TiC и пористость КМ уменьшаются до 35–40 % и 7 % соответственно в случае мелкозернистого графита С-2, до 30–40 % и 3,4 % при добавлении крупного графита ГМЗ и до 15–20 % и 1,9 % при введении углеволокна. В последнем случае содержание фазы Al достигает максимального значения 70–75 %.

5. Предел прочности при сжатии алюмоматричных композитов TiC–Al, TiC–C(100–1000 мкм)–Al и TiC–C(УВ)–Al составил 233,5, 203,5 и 221,1 МПа, а условный предел текучести – 131,5, 135,5 и 82,0 МПа соответственно. Таким образом, введение избыточного углерода и наличие его в составе конечного композита уменьшают прочность гибридных



КМ по сравнению с образцом TiC–Al без добавки. При этом материал TiC–C(100–1000 мкм)–Al является хрупким, а остальные КМ наследуют свойства матрицы и остаются достаточно пластичными.

6. При трении и изнашивании исследуемых гибридных композитов системы TiC–C–Al в контакте со стальным материалом имеет место преимущественно абразивный износ с высоким коэффициентом трения (0,88–0,98). В данных условиях наилучшие трибологические характеристики с меньшим в 3 раза износом показал образец TiC–C(100–1000 мкм)–Al, что объясняется обеспечением самосмазывающих свойств, сохраняющихся в нем с начала процесса трения и изнашивания. Показано, что все исследованные варианты гибридных композитов позволяют считать их перспективными для использования в подшипниках скольжения. При этом их пористость, несмотря на выявленное негативное влияние на стабильность процессов трения и изнашивания, в перспективе позволяет реализовать вариант их пропитки смазочным материалом.

7. Дальнейшие исследования планируется направить на поиск матричных Al-сплавов триботехнического назначения, у которых при инфильтрации химическая активность к графиту менее выражена, что позволит еще более повысить триботехнические характеристики композитов системы TiC–графит–Al(сплав). Также следует более детально изучить кинетику накопления износа, изменения коэффициента трения и сопутствующие эффекты (например, акустическую эмиссию) при трении и изнашивании гибридных композитов системы TiC–C–Al в режимах сухого и граничного трения после пропитки смазочным материалом и погружения в жидкую смазочную среду.

## Список литературы / References

1. Rohatgi P.K., Tabandeh-Khorshid M., Omrani E., Lovell M.R., Menezes P.L. Tribology of metal matrix composites. In: *Tribology for Scientists and Engineers*. NY: Springer, 2013. P. 233–268. [https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1945-7\\_8](https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1945-7_8)
2. Ayar M.S., George P.M., Patel R.R. Advanced research progresses in aluminium metal matrix composites: An overview. In: *Proceedings of the 14<sup>th</sup> Asia-Pacific physics conference*. AIP Publishing, 2021. No. 2317(1). P. 20–26. <https://doi.org/10.1063/5.0036141>
3. Kar A., Sharma A., Kumar S. A critical review on recent advancements in aluminium-based metal matrix composites. *Crystals (Basel)*. 2024;14(5):412. <https://doi.org/10.3390/cryst14050412>
4. Ajay K.P., Rohatgi P., Weiss D. 50 Years of foundry-produced metal matrix composites and future opportunities. *International Journal of Metalcasting*. 2020;14(2):291–317. <https://doi.org/10.1007/s40962-019-00375-4>
5. Костиков В. Композиционные материалы на основе алюминиевых сплавов, армированных углеродными волокнами. М.: Интермет Инжиниринг, 2000. 445 с.
6. Singh N., Belokar R.M., Walia R.S. A critical review on advanced reinforcements and base materials on hybrid metal matrix composites. *Silicon*. 2022;14(2):1–24. <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00853-z>
7. Arunkumar S., Guhan R., Srivathsan A., Rithik A. Fabrication methods of aluminium metal matrix composite: A state of review. *International Research Journal on Advanced Engineering and Management (IRJAEM)*. 2024;2(03):528–537. <https://doi.org/10.47392/irjaem.2024.0073>
8. Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Combustion for material synthesis. New York: CRC Press, 2014. 424 p. <https://doi.org/10.1201/b17842>
9. Borovinskaya I., Gromov A., Levashov E., Maksimov Y., Mukasyan A., Rogachev A. Concise encyclopedia of self-propagating high-temperature synthesis: History, theory, technology, and products. Elsevier, 2017. 432 p.
10. Kaya M., Orhan N., Tosun G. The effect of the combustion channels on the compressive strength of porous NiTi shape memory alloy fabricated by SHS as implant material. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2010;14(1):21–25. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2009.07.002>
11. Rohatgi P.K., Gupta N., Alaraj S. Thermal expansion of aluminum–fly ash cenosphere composites synthesized by pressure infiltration technique. *Journal of Composite Materials*. 2006;40(13):1163–1174. <https://doi.org/10.1177/0021998305057379>
12. Zhou S.M., Zhang X.B., Ding Z.P., Min C.Y., Xu G.L., Zhu W.M. Fabrication and tribological properties of carbon nanotubes reinforced Al composites prepared by pressureless infiltration technique. *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2007;38(2):301–306. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2006.04.004>
13. Гулевский В.А., Мирошкин Н.Ю., Цурихин С.Н., Гундров О.Ю. Подробнее о пропитке углеграфита алюминием. *Известия Волгоградского государственного технического университета*. 2020;7(242):77–82. <https://doi.org/10.35211/1990-5297-2020-7-242-77-82>  
 Gulevsky V.A., Miroshkin N.Yu., Tsurikhin S.N., Gundrov O.Yu. More details about impregnation of carbon graphite with aluminum. *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2020;(7(242)):77–82. (In Russ.). <https://doi.org/10.35211/1990-5297-2020-7-242-77-82>
14. Lee M., Choi Y., Sugio K., Matsugi K., Sasaki G. Effect of aluminum carbide on thermal conductivity of the uni-directional CF/Al composites fabricated by low pressure infiltration process. *Composites Science and Technology*. 2014;97:1–5. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.03.022>
15. Contreras Cuevas A., Bedolla Becerril E., Martínez M.S., Lemus Ruiz J. Fabrication processes for metal matrix composites. In: *Metal Matrix Composites: Wetting and Infiltration*. Cham: Springer Nature Switzerland AG, 2018. P. 83–114. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-91854-9\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-319-91854-9_3)

16. Михеев Р.С. Перспективные покрытия с повышенными триботехническими свойствами из композиционных материалов на основе цветных металлов: Автореф. дис.... д.т.н. М.: Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, 2018.
17. Riahi A.R., Alpas A.T. The role of tribo-layers on the sliding wear behavior of graphitic aluminum matrix composites. *Wear*. 2001;1(1-12):1396–1407.  
[https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(01\)00796-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(01)00796-7)
18. Ravindran P., Manisekar K., Narayanasamy R., Narayanasamy P. Tribological behaviour of powder metallurgy-processed aluminium hybrid composites with the addition of graphite solid lubricant. *Ceramics International*. 2013;39(2):1169–82.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.041>
19. Baradeswaran A., Perumal A.E. Wear and mechanical characteristics of Al 7075/graphite composites. *Composites. Part B: Engineering*. 2014;56:472–476.  
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.08.073>
20. Scaria C.T., Pugazhenthir R., Daniel A.A., Santhosh K. Mechanical and wear studies on AA7075/nano TiC/graphite hybrid composites for tribological applications. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2022;(1):1–8.  
<https://doi.org/10.1155/2022/5320363>
21. Fallahdoost H., Nouri A., Azimi A. Dual functions of TiC nanoparticles on tribological performance of Al/graphite composites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2016;93:137–144.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2016.02.020>
22. Umerov E.R., Latukhin E.I., Amosov A.P., Kichaev P.E. Preparation of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ –Sn(Pb) cermet by SHS of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  porous skeleton with subsequent spontaneous infiltration with Sn–Pb melt. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2023;32(1):30–35.  
<https://doi.org/10.3103/S1061386223010089>
23. Latukhin E.I., Umerov E.R., Amosov A.P. Preparation of  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ –Al cermets by combined use of SHS of  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  porous skeleton and spontaneous infiltration with Al and Al-based melts. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2023;32(1):23–29.  
<https://doi.org/10.3103/S1061386223010041>
24. Амосов А.П., Латухин Е.И., Умеров Э.Р. Применение процессов инфильтрации и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения керметов: Обзор. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2021;27(6):52–75.  
<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2021-6-52-75>  
Amosov A.P., Latukhin E.I., Umerov E.R. Applying infiltration processes and self-propagating high-temperature synthesis for manufacturing cermets: A review. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2022;63(1):81–100.  
<https://doi.org/10.3103/S1067821222010047>
25. Давыдов Д.М., Амосов А.П., Латухин Е.И., Умеров Э.Р., Новиков В.А. особенности состава и микроструктуры пористых каркасов MAX-фаз  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  и  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ , получаемых методом СВС на воздухе и в защитной оболочке из песка. *Вестник Сибирского государственного индустриального университета*. 2023;4:88–97.  
[https://doi.org/10.57070/2304-4497-2023-4\(46\)-88-97](https://doi.org/10.57070/2304-4497-2023-4(46)-88-97)  
Davydov D.M., Amosov A.P., Latukhin E.I., Umerov E.R., Novikov V.A. Features of the composition and microstructure of porous skeletons of MAX-phases  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  and  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  produced by the SHS method in air and in a protective shell of sand. *Vestnik Sibirskogo gosudarstvennogo industrial'nogo universiteta*. 2023;(4):88–97. (In Russ.).  
[https://doi.org/10.57070/2304-4497-2023-4\(46\)-88-97](https://doi.org/10.57070/2304-4497-2023-4(46)-88-97)
26. Davydov D.M., Umerov E.R., Amosov A.P., Latukhin E.I. Influence of starting reagents on the formation of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  porous skeleton by SHS in air. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2024;33(1):26–32.  
<https://doi.org/10.3103/S1061386224010023>
27. Amosov A., Amosov E., Latukhin E., Kichaev P., Umerov E. Producing TiC–Al cermet by combustion synthesis of TiC porous skeleton with spontaneous infiltration by aluminum melt. In: *Proc. 2020 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects. IEEE*. 2020. P. 1057–1062.  
<https://doi.org/10.1109/EFRE47760.2020.9241903>
28. Умеров Э.Р. Получение керметов с использованием самораспространяющегося высокотемпературного синтеза керамических каркасов TiC,  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ ,  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  и последующей самопроизвольной инфильтрации расплавами металлов Al, Sn, Cu: Автореф. дис.... к.т.н. Самара: СамГТУ, 2023.
29. Foster L.M., Long G., Hunter M.S. Reactions between aluminum oxide and carbon the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{Al}_4\text{C}_3$  phase diagram. *Journal of the American Ceramic Society*. 1956;39(1):1–11.  
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1956.tb15588.x>
30. Umerov E., Amosov A., Latukhin E., Kiran K.U., Choi H., Saha S., Roy S. Fabrication of MAX-phase composites by novel combustion synthesis and spontaneous metal melt infiltration: Structure and tribological behaviors. *Advanced Engineering Materials*. 2024;26(8):2301792.  
<https://doi.org/10.1002/adem.202301792>
31. Чичинадзе А., Берлинер Э., Браун Э., Буше Н., Буяновский И., Геккер Ф. Трение, износ и смазка (трибология и триботехника). М.: Машиностроение, 2003. 575 с.

## Сведения об авторах



## Information about the Authors

Эмиль Ринатович Умеров – к.т.н., вед. науч. сотрудник кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы», Самарский государственный технический университет (СамГТУ)

ORCID: 0000-0002-2050-6899

E-mail: umeroff2017@yandex.ru

Emil R. Umerov – Cand. Sci. (Eng.), Leading Research Fellow of the Department of Metals Science, Powder Metallurgy, Nanomaterials, Samara State Technical University (SamSTU)

ORCID: 0000-0002-2050-6899

E-mail: umeroff2017@yandex.ru

**Александр Петрович Амосов** – д.ф.-м.н., зав. кафедрой «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы», СамГТУ

 **ORCID:** 0000-0002-1510-6567

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

**Евгений Иванович Латухин** – к.т.н., доцент кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы», СамГТУ

 **ORCID:** 0000-0002-2071-3521

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

**Андрей Дмитриевич Качура** – аспирант кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы», СамГТУ

 **ORCID:** 0000-0001-9246-5638

 **E-mail:** ruw223@mail.ru

**Игорь Анатольевич Растегаев** – д.т.н., вед. науч. сотрудник лаборатории дизайна магневых материалов, Научно-исследовательский институт прогрессивных технологий, Тольяттинский государственный университет (ТГУ)

 **ORCID:** 0000-0003-3807-8105

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

**Максим Анатольевич Афанасьев** – вед. инженер лаборатории дизайна магневых материалов, ТГУ

 **ORCID:** 0000-0003-1424-7277

 **E-mail:** maxwel-i@yandex.ru

**Aleksandr P. Amosov** – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Head of the Department of Metals Science, Powder Metallurgy, Nanomaterials, SamSTU

 **ORCID:** 0000-0002-1510-6567

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

**Evgeny I. Latukhin** – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department of Metals Science, Powder Metallurgy, Nanomaterials, SamSTU

 **ORCID:** 0000-0002-2071-3521

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

**Andrey D. Kachura** – Postgraduate Student of the Department of Metals Science, Powder Metallurgy, Nanomaterials, SamSTU

 **ORCID:** 0000-0001-9246-5638

 **E-mail:** ruw223@mail.ru

**Igor A. Rastegaev** – Dr. Sci. (Eng.), Leading Researcher of the Magnesium Materials Design Laboratory, Togliatti State University (TSU)

 **ORCID:** 0000-0003-3807-8105

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

**Maxim A. Afanasiev** – Leading Engineer of the Magnesium Materials Design Laboratory, (TSU)

 **ORCID:** 0000-0003-1424-7277

 **E-mail:** maxwel-i@yandex.ru

### Вклад авторов



### Contribution of the Authors

**Э. Р. Умеров** – определение цели работы, проведение экспериментов, написание текста статьи.

**А. П. Амосов** – определение цели работы, участие в обсуждении результатов, написание текста статьи.

**Е. И. Латухин** – проведение экспериментов, участие в обсуждении результатов.

**А. Д. Качура** – подготовка шихтовых смесей и исходных образцов, участие в обсуждении результатов.

**И. А. Растегаев** – проведение трибологических исследований образцов, участие в обсуждении результатов.

**М. А. Афанасьев** – проведение исследований механических свойств образцов, участие в обсуждении результатов.

**E. R. Umerov** – defined the purpose of the work, conducted experiments, wrote the article.

**A. P. Amosov** – defined the purpose of the work, participated in the discussion of the results, wrote the article.

**E. I. Latukhin** – conducted experiments, participated in the discussion of the results, wrote the article.

**A. D. Kachura** – prepared the charge mixtures and initial samples, participated in the discussion of the results.

**I. A. Rastegaev** – conducted tribological studies of the samples, participated in the discussion of the results.

**M. A. Afanasiev** – conducted studies of the mechanical properties of the samples, participated in the discussion of the results.

Статья поступила 27.12.2024 г.  
Доработана 09.01.2025 г.  
Принята к публикации 14.01.2025 г.

Received 27.12.2024  
Revised 09.01.2025  
Accepted 14.01.2025



УДК 621.74 + 669.018

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-2-39-50>

Научная статья

Research article



## Разработка новых антифрикционных композиционных материалов путем армирования сплавов АМ4,5Кд и АК10М2Н высокодисперсной керамической фазой карбида титана

А. Р. Луц<sup>✉</sup>Самарский государственный технический университет  
Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

alya\_luts@mail.ru

**Аннотация.** Композиционные материалы на основе алюминиевых сплавов, армированные высокодисперсной фазой карбида титана, характеризуются повышенными показателями антифрикционных свойств, что позволяет отнести их к группе перспективных триботехнических материалов. Одним из наиболее доступных и эффективных способов их изготовления является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), который основан на экзотермическом взаимодействии прекурсоров титана и углерода непосредственно в алюминиевом расплаве и позволяет синтезировать карбидную фазу с размером частиц 100 нм – 2 мкм. Настоящая работа посвящена исследованию комплекса эксплуатационных и технологических характеристик композитов, полученных путем проведения СВС карбида титана в расплавах промышленных поршневых сплавов АМ4,5Кд и АК10М2Н, для определения возможности их применения в качестве антифрикционных материалов для изготовления поршней двигателей. Сравнительный анализ проводился на образцах исходных сплавов и полученных на их основе композиционных материалов после термической обработки в виде закалки и искусственного старения по режимам, обеспечивающим максимальные значения твердости. Результаты исследования показали, что у композита АМ4,5Кд–10 % TiC снизилась скорость изнашивания в 2,4 раза, коэффициент трения в 2,7 раза и задиростойкость в 1,7 раза относительно матричного сплава, а у образца АК10М2Н–10 % TiC – скорость изнашивания уменьшилась в 17 раз и коэффициент трения в 4 раза при сохранении уровня задиростойкости. При этом оба материала характеризуются сопоставимыми (с изменениями в пределах 10 %) с показателями матричных сплавов уровнем саморазогрева в процессе трения, термическим коэффициентом линейного расширения при температуре 300 °С, жаропрочностью при 250 °С, жидкотекучестью и линейной усадкой. Полученные данные дают основание рекомендовать их к применению для изготовления отливок поршней двигателей вместо исходных сплавов.

**Ключевые слова:** композиционный материал (КМ), антифрикционный алюминиевый сплав, карбид титана, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), трибологические свойства

**Для цитирования:** Луц А.Р. Разработка новых антифрикционных композиционных материалов путем армирования сплавов АМ4,5Кд и АК10М2Н высокодисперсной керамической фазой карбида титана. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2025;19(2):39–50. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-2-39-50>



# Development of novel antifriction composite materials through reinforcement of AM4.5Kd and AK10M2N alloys with highly dispersed titanium carbide ceramic phase

A. R. Luts 

Samara State Technical University  
244 Molodogvardeyskaya Str., Samara 443100, Russia

 alya\_luts@mail.ru

**Abstract.** Composite materials based on aluminum alloys reinforced with a highly dispersed titanium carbide phase demonstrate enhanced antifriction properties, allowing them to be classified as promising tribotechnical materials. One of the most accessible and efficient methods for producing such composites is Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS), which relies on the exothermic reaction between titanium and carbon precursors directly in the aluminum melt. This process enables the synthesis of a carbide phase with particle sizes ranging from 100 nm to 2  $\mu$ m. The present study investigates the set of performance and processing characteristics of composites obtained via SHS of titanium carbide in melts of the industrial piston alloys AM4.5Kd and AK10M2N, aiming to assess their potential application as antifriction materials for manufacturing engine pistons. A comparative analysis was conducted on both the base alloys and the composite materials produced from them, after heat treatment including quenching and artificial aging under heat treatment conditions ensuring maximum hardness. The results demonstrated that in the AM4.5Kd–10 % TiC composite, the wear rate decreased by a factor of 2.4, the friction coefficient decreased by a factor of 2.7, and scuff resistance improved by a factor of 1.7 compared to the matrix alloy. In the AK10M2N–10 % TiC composite, the wear rate decreased by a factor of 17 and the friction coefficient decreased by a factor of 4, while maintaining the same level of scuff resistance as the matrix alloy. Both materials exhibited thermal self-heating during friction, a thermal linear expansion coefficient at 300 °C, heat resistance at 250 °C, fluidity, and linear shrinkage comparable to those of the matrix alloys (with variations within 10 %). The obtained data support the recommendation of these composites for use in the production of cast engine pistons as replacements for the original alloys.

**Keywords:** composite material, antifriction aluminum alloy, titanium carbide, self-propagating high-temperature synthesis, tribological properties

**For citation:** Luts A.R. Development of novel antifriction composite materials through reinforcement of AM4.5Kd and AK10M2N alloys with highly dispersed titanium carbide ceramic phase. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2025;19(2):39–50. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-2-39-50>

## Введение

Антифрикционные материалы, обладающие повышенной стойкостью к износу, являются важной составляющей современного машиностроения. Они должны иметь минимальный коэффициент трения, быть пластичными и хорошо прирабатываться к контртелу, но при этом сохранять достаточный уровень прочностных свойств. Традиционно в этом качестве в основном используются баббиты и сплавы на основе меди – латуни, бронзы. Но современные условия эксплуатации трибосопрежений требуют снижения массы и стоимости таких материалов, поэтому все большее применение находят антифрикционные материалы на основе алюминия. Замена медных сплавов на алюминиевые уменьшает вес детали одинакового объема в 2,5–3,0 раза, а также существенно снижает стоимость отливок. Алюминиевые сплавы легче выплавляются за счет более низкой температуры плавления и проще обрабатываются

механически, но при этом имеют достаточную прочность и сопротивляемость коррозии, а из-за хорошей теплопроводности граничный слой смазочного материала на них сохраняется при больших скоростях скольжения и высоком давлении [1–3].

Первые антифрикционные алюминиевые сплавы, предназначенные для подшипников, создавались по принципу Шарпи, и в них роль мягкой пластичной матрицы выполняли твердые растворы на основе алюминия, а формируемые интерметаллические соединения ( $\text{CuAl}_2$ ,  $\text{FeAl}_3$ ,  $\text{NiAl}_3$ ,  $\text{Mg}_2\text{Si}$  и др.) воспринимали основную нагрузку и создавали выгодный микрорельеф, удерживающий слой смазки. Затем с целью предотвращения повышенного износа валов в состав сплавов стали вводить легкоплавкие олово и свинец, способствующие образованию мягких структурных составляющих, которые при эксплуатации выходят на поверхность, создавая защитную пленку, что позволяет использовать такие материалы в условиях полужидкостного и сухого трения [4].

Наиболее широкое применение для изготовления монометаллических подшипников нашли сплавы системы Al–Sn–Cu марок АО3-7, АО9-2, а для биметаллических подшипников – АО20-1, прочность в которых достигается за счет малой толщины антифрикционного слоя (0,5–1,0 мм) и использования прочного стального основания. Однако, имея хорошие антифрикционные характеристики, эти сплавы не отличаются высокими механическими свойствами, поэтому работы в этом направлении продолжают и в настоящее время.

Одним из вариантов решения проблемы недостаточного уровня механических свойств антифрикционных сплавов является их модифицирование для увеличения прочностных характеристик за счет измельчения зерна [5], но эффект в данном случае не будет значительным. Поэтому чаще исследователи идут по пути разработки сложнолегированных сплавов, содержащих в своем составе целый ряд интерметаллических фаз, упрочняющих матричную основу [6–9]. В частности, сообщается о создании антифрикционного материала на основе алюминия путем введения в его состав Cu, Si, Zn, Ti, а также 8–12 % Sn<sup>1</sup> и 2–4 % Pb, что позволяет получить материал, удовлетворяющий всем требованиям к подшипникам скольжения и превосходящий по комплексу свойств антифрикционные сплавы марок АО20-1, АО10С2, АО11С3 и бронзу БРО4Ц4С17 [10]. По близкой технологии изготавливается сплав, включающий Cu, Si, Zn, Mg, Ti и 5–11 % Sn, 2–4 % Pb, но, помимо несколько иного химического состава, в данном случае предполагается также термическая обработка в виде отжига отливок при температуре 250–300 °С в течение 10–12 ч, которая прекращает процессы естественного старения и приводит к улучшению как антифрикционных, так и механических свойств монометаллических подшипников скольжения [11]. Однако в работе [12], где в качестве антифрикционной изучена подобная система Al–Cu–Si–Sn–Pb–Bi, отмечается нецелесообразность введения в алюминиевые сплавы свинца и висмута в количестве более 1 %, поскольку при стандартных условиях плавки и литья высока вероятность ликвации по данным элементам, которые к тому же мало влияют на эффект дисперсионного упрочнения за счет закалки и старения. В связи с этим автором [13] рекомендуется не уступающая по свойствам дорогостоящим бронзам базовая композиция Al–4 % Cu–5 % Si–6 % Sn, которую следует подвергать термической обработке в виде выдержки при  $t = 500$  °С,  $\tau = 6$  ч, закалке в воде, старению при 175 °С, 6 ч, что приводит к сфероидизации кремниевой фазы и существенному

повышению прочности и износостойкости. В целом разработка сложнолегированных сплавов является, безусловно, перспективным направлением, но дороговизна олова и неоднозначность влияния свинца и висмута пока сдерживают их широкое внедрение.

Важной тенденцией последних лет в изготовлении антифрикционных материалов стал новый подход, заключающийся в изготовлении литых композиционных материалов (КМ) данного назначения путем ввода или формирования в составе алюминиевых сплавов помимо интерметаллических еще и керамических фаз [14–16]. В качестве керамического наполнителя первоначально использовали преимущественно карбид кремния, который отличается низкой стоимостью, но, как оказалось, при высоких температурах и длительной выдержке это соединение склонно к деградации с образованием нежелательных фаз [17]. Поэтому в последнее время предпочтение отдается карбиду титана, поскольку, во-первых, он обладает наибольшим сходством размерных параметров ГЦК-кристаллической решетки с матричным алюминием, что обеспечивает высокую смачиваемость и модифицирующий эффект, и во-вторых, характеризуется более высокими показателями твердости, модуля упругости и термодинамической стабильности [18].

Первые результаты таких исследований, проведенных в РФ, были достигнуты на матричных сплавах системы Al–Si – так называемых силуминах [19–23]. Например, в исследовании [24] предлагаются антифрикционные композиции на базе сплавов АК12, АК12М2МгН, армированные интерметаллическими фазами типа Al<sub>3</sub>Me (Me – V, Ti, Cr, Hf, Zr, Sc), введенными керамическими частицами SiC или TiC, а также модифицированные наноразмерными добавками (шунгиты, алмаз (С), TiCN и др.). Отмечается, что композиционные материалы, содержащие в качестве наполнителя фазу TiC в количестве 5 и 10 %, обладают меньшими значениями коэффициента трения, интенсивности и коэффициента изнашивания по сравнению с материалами, армированными фазой SiC.

Преимущество использования фазы карбида титана установлено и в более поздней работе [25], где в состав матричных расплавов уже и других систем легирования (Al–Si–Mg, Al–Si–Cu, Al–Mg, Al–Cu–Mg, Al–Sn–Cu и др.) механически вводились готовые керамические частицы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>4</sub>C, SiC или TiC (по фракционному составу исследовались 2 группы:  $d \leq 40$  мкм и  $d = 40 \div 100$  мкм), а затем полученные композиции наносились на стальную поверхность посредством электродуговой или плазменно-порошковой наплавки. По результатам сравнения автор делает вывод, что оптимальным наполнителем является состав с 10 % TiC и  $d = 40 \div 100$  мкм, поскольку

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

он обеспечивает максимальное увеличение износостойкости покрытия до 10 раз и снижение коэффициента трения на 60 % в сравнении с традиционными антифрикционными сплавами АО20-1 и Б83.

За рубежом также разрабатываются антифрикционные композиционные материалы путем ввода карбида титана в состав различных алюминиевых сплавов [26–30] как в минимальных концентрациях 0,07–0,18 об. % [31], так и в более существенном количестве 5–15 мас. % [32; 33], но отмечается, что снижение скорости износа и коэффициента трения тем существеннее, чем больше доля карбидной фазы. Также сообщается, что эффект повышения износостойкости КМ в присутствии карбида титана сохраняется и при повышенных температурах – 150 и 200 °С [34]. Результаты исследований уже внедряются в производство, и известно, например, об успешном использовании компанией Martin Marietta (США) композита  $Al/TiC_p$  для производства поршней автомобильных двигателей и шатунов [35].

Преимущественная доля проводимых в настоящее время научных изысканий и промышленное производство композиционных материалов, армированных фазой карбида титана, осуществляется традиционным и технологически доступным методом механического замешивания в расплав уже готовых (произведенных отдельно) частиц, однако его реализация на практике может сопровождаться рядом трудностей. Во-первых, обеспечение смачиваемости частиц расплавом в значительной степени определяется стехиометричностью  $TiC_x$ , который имеет широкий интервал стабильности ( $0,55 < C/Ti \leq 1,00$ ), и с повышением значения  $x$  уровень смачиваемости уменьшается, поэтому для ввода соединения стехиометрического состава, имеющего максимальный уровень механических характеристик, необходимо обеспечить температуру расплава не менее 1400 К [36]. Во-вторых, сложность вызывает ввод фазы карбида титана высокой дисперсности, которая хотя и отличается высокой стоимостью, но оказывает более существенное влияние [37; 38]. Например, в работе [39] показано, что износостойкость материалов на основе  $Al-5\% Cu$  с содержанием 0,5 % наноразмерных частиц  $TiC$  на 16,5 % выше, чем у композита с 5 % микрометровых частиц  $TiC$  при той же температуре. Такой значительный прирост антифрикционных характеристик связан с тем, что количества атомов в поверхностном слое и объеме высокодисперсных частиц оказываются сопоставимыми, вследствие чего возникают качественно новые эффекты и задействуются иные механизмы упрочнения [40; 41]. Но осуществить механическое замешивание в расплав частиц карбида титана высокой дисперсности чрезвычайно трудно, поскольку они склонны к агломерированию и имеют пониженную смачиваемость [42; 43].

Исключить указанные трудности можно путем применения принципиально нового технологического подхода, а именно формирования высокодисперсной карбидной фазы методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) путем проведения экзотермической реакции из соответствующих исходных порошковых реагентов в разогретом матричном расплаве. Работы в данном направлении проводятся учеными из Китая [44–46], Южной Кореи [47], Индии [48; 49] и других стран, однако не всегда в опубликованных ими исследованиях фазовый состав получаемых материалов, количество карбидной фазы и размеры ее частиц соответствуют оптимальному уровню для обеспечения высоких антифрикционных свойств.

В Самарском государственном техническом университете в последнее время также проводились активные изыскания в данной области, результаты которых позволили разработать доступную в исполнении методику изготовления композиционных материалов, включающую последовательное выполнение четырех этапов [50; 51]:

- 1) нагрев матричного сплава до температуры 900 °С;
- 2) введение в расплав СВС-шихты, состоящей из взятых в стехиометрическом соотношении порошков титана и углерода, а также флюса  $Na_2TiF_6$ , облегчающего инициирование их экзотермического взаимодействия;
- 3) выдержка 5 мин для завершения химических превращений и перемешивание расплава;
- 4) разливка композиционного материала, кристаллизация.

Предложенная технология отличается невысокой по сравнению с механическим замешиванием температурой расплава и коротким технологическим циклом, что уже позволяет снизить себестоимость производства, и при этом гарантированно обеспечивает синтез и равномерное распределение смачиваемой расплавом фазы карбида титана высокой дисперсности, получаемой из доступных по цене промышленных марок титана и углерода микрометровых размеров, что также выгодно экономически. Метод был апробирован на алюминиевых сплавах наиболее распространенных систем легирования ( $Al-Mg$ ,  $Al-Cu$ ,  $Al-Si$ ), и доказана возможность синтеза в их составе стехиометрической фазы карбида титана с размерами частиц от 100 нм до 2 мкм, что позволило повысить часть механических и трибологических характеристик разрабатываемых композиционных материалов [52; 53]. Однако для дальнейшего его внедрения в производство необходимо учитывать специфику эксплуатации конкретных изделий и рассматривать требуемые свойства в комплексе. Одним из наиболее востребованных приложений антифрикционных мате-



риалов является производство отливок поршней двигателей, и в настоящее время они преимущественно изготавливаются из жаропрочных алюминиевых сплавов, таких как АМ4,5Кд и АК10М2Н.

В связи с этим целью данного исследования был совокупный анализ эксплуатационных и технологических характеристик композиционных материалов АМ4,5Кд–10 % TiC и АК10М2Н–10 % TiC, полученных методом СВС в расплаве, для определения возможности их применения в качестве антифрикционных материалов для изготовления поршней двигателей.

## Методика исследований

Для получения матричных расплавов использовали литейные сплавы АМ4,5Кд (ГОСТ 1583–93), АК10М2Н (ГОСТ 30620–98) производства ООО «Саммет», Россия. Шихтовую смесь из порошков титана (ТПП-7, ТУ 1715-449-05785388) и углерода (П-701, ГОСТ 7585–86), взятых в стехиометрическом соотношении для протекания СВС-реакции  $\text{Ti} + \text{C} = \text{TiC}$ , смешивали с солью  $\text{Na}_2\text{TiF}_6$  (ГОСТ 10561–80) в количестве 5 % от массы шихты и затем отдельными навесками, завернутыми в алюминиевую фольгу, вводили в расплавы указанных сплавов, нагретых до температуры 900 °С в графитовом тигле плавильной печи ПП-20/12 (Россия). После протекания СВС-реакции и перемешивания расплав с частицами TiC

выливали в металлический кокиль для получения после охлаждения образцов литых композитов диаметром 20 мм и высотой около 150 мм. Для проведения дальнейших исследований из них изготавливали цилиндрические образцы диаметром и высотой по 20 мм, которые подвергали операциям закалки и искусственного старения, обеспечивающим максимальную твердость, по следующим режимам:

- АМ4,5Кд – выдержка 1 ч при  $t = 545$  °С, закалка, старение 6 ч при  $t = 170$  °С ( $HB = 136$ );
- АМ4,5Кд–10 % TiC – выдержка 1 ч при  $t = 545$  °С, закалка, старение 4 ч при  $t = 170$  °С ( $HB = 142$ );
- АК10М2Н – выдержка 2 ч при  $t = 515$  °С, закалка, старение 2 ч при  $t = 190$  °С ( $HB = 152$ );
- АК10М2Н–10 % TiC – выдержка 1 ч при  $t = 515$  °С, закалка, старение 2 ч при  $t = 190$  °С ( $HB = 171$ ).

Термическую обработку всех образцов проводили в лабораторной камерной печи СНОЛ (Россия) с рабочей температурой до 1300 °С.

Микроструктуры полученных КМ после проведения термической обработки представлены на рис. 1. Согласно данным рентгенофазового анализа, помимо карбида титана образец АМ4,5Кд–10 % TiC содержит 2 % фазы  $\text{Al}_2\text{Cu}$ , а в составе АК10М2Н–10 % TiC присутствуют 2 %  $\text{Al}_2\text{Cu}$ , 1 %  $\text{Al}_3\text{Ni}$  и 10 % Si.

Триботехнические испытания проводили на комплексе Универсал-1Б (Россия) по схеме «кольцо (контртело) – плоскость (образец)» с применением смазочной среды (трансмиссионного масла GL-5).

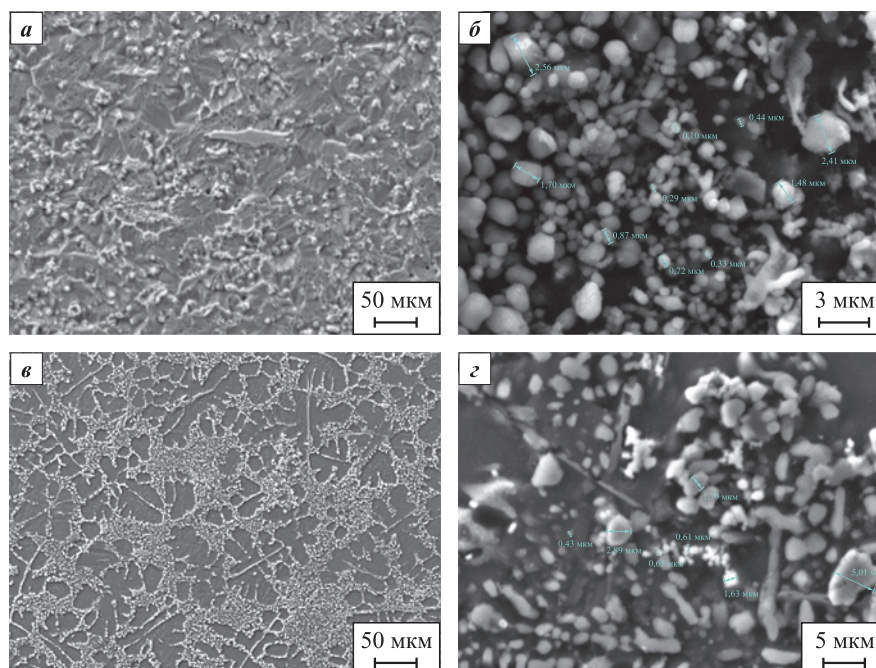


Рис. 1. Микроструктуры композиционных материалов АМ4,5Кд–10 % TiC (а, б) и АК10М2Н–10 % TiC (в, з)  
а, в – увеличение 500 $\times$ , б – увеличение 10 000 $\times$ , з – увеличение 5000 $\times$

Fig. 1. Microstructures of composite materials АМ4.5Кd–10 % TiC(а, б) and АК10М2Н–10 % TiC (в, з)  
а, в – magnification 500 $\times$ , б – magnification 10,000 $\times$ , з – magnification 5000 $\times$



Термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) определяли на механическом dilatометре на стержнях с начальной длиной 60 мм при следующих условиях: длительность испытания – 5 ч; термопара – ТХА тип К; предел температур – 300 °С; шаг температуры – 25 °С. Значения ТКЛР ( $\alpha$ , K<sup>-1</sup>) рассчитывали по формуле

$$\alpha = \frac{l_2 - l_1}{l_1(t_2 - t_1)}, \quad (1)$$

где  $t_1$  и  $t_2$  – начальная и конечная температуры образца, К;  $l_1$  и  $l_2$  – его длины, соответствующие  $t_1$  и  $t_2$ , мм.

Кратковременную жаропрочность определяли путем испытаний на сжатие при температурах 150 и 250 °С с использованием универсальной машины Instron 8802 (США) с термокамерой 3119-406 при нагрузке 100 кН со скоростью перемещения траверсы 1 мм/мин.

Литейные свойства исследовали с применением комплексной пробы Нехендзи–Купцова. Расплавы сплавов и композиционных материалов, разогретые до температуры 710 °С, заливали в подогретую

до 200–250 °С форму. Жидкотекучесть оценивали по высоте U-образного прутка. Линейную усадку ( $\epsilon_{\text{лин}}$ , %) рассчитывали по формуле

$$\epsilon_{\text{лин}} = \frac{L_{\text{ф}} - L_{\text{отл}}}{L_{\text{отл}}} \cdot 100 \%, \quad (2)$$

где  $L_{\text{ф}}$  = 152 мм – длина вертикальной полости литейной формы;  $L_{\text{отл}}$  – фактическая длина вертикального прутка при  $t = 20$  °С, мм.

## Результаты исследований и их обсуждение

Исследования антифрикционных характеристик проводили в режиме, моделирующем условия эксплуатации поверхностей трения «поршень – поршневой палец» в двигателе внутреннего сгорания при нормальной нагрузке 400 Н. Частота вращения контртела составляла 600 об./мин, длительность испытаний – 60 мин или до полного схватывания.

Вид поверхностей трения исходных сплавов и композиционных материалов на их основе после испытаний приведен на рис. 2. Анализ изображе-

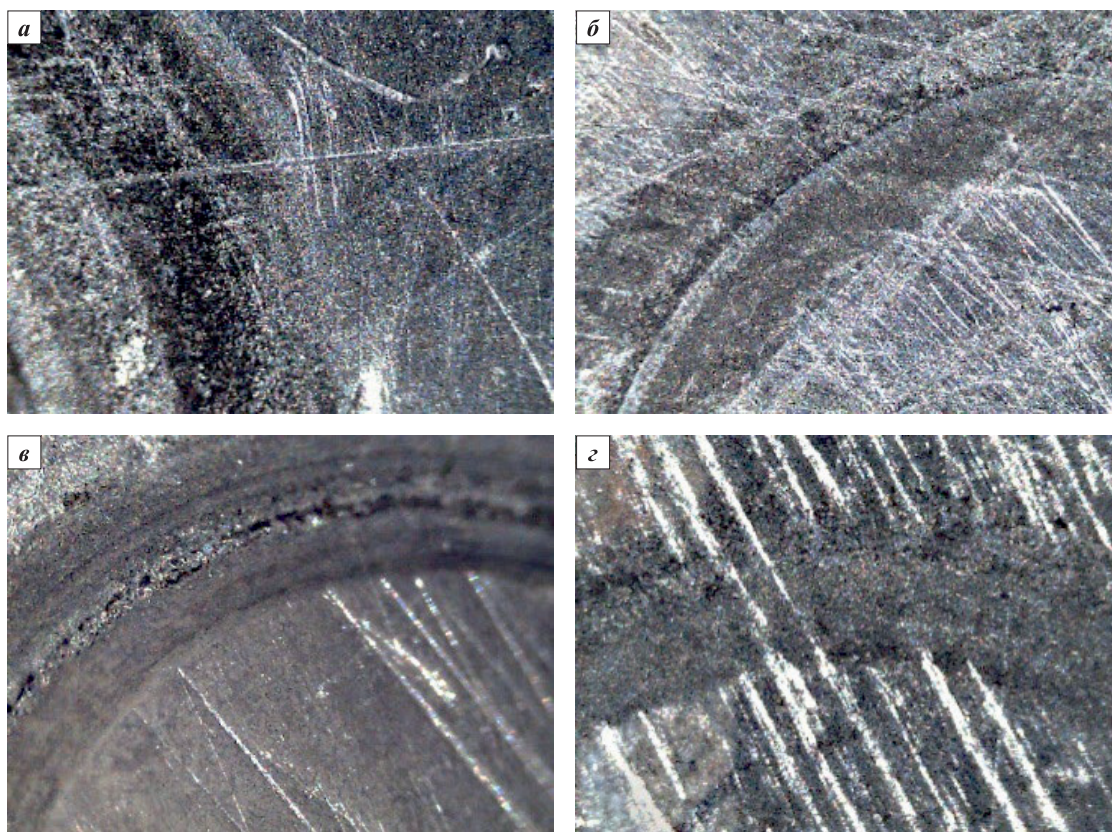


Рис. 2. Вид поверхностей трения после испытаний (100×)

*a* – AM4,5Kd; *б* – AM4,5Kd–10 % TiC; *в* – AK10M2H; *з* – AK10M2H–10 % TiC

Fig. 2. Appearance of friction surfaces after testing (100×)

*a* – AM4.5Kd; *б* – AM4.5Kd–10 % TiC; *в* – AK10M2N; *з* – AK10M2N–10 % TiC

ний поверхностей сплавов AM4,5Кд и АК10М2Н свидетельствует о наличии схватывания и абразивном изнашивании, а также формировании глубоких борозд вдоль направления трения. Характер поверхности КМ после испытаний отличается лучшей обрабатываемостью и отсутствием явных задигов.

Дальнейшая обработка эпюр трения подтвердила, что присутствие фазы карбида титана способствует существенному повышению износостойкости: для AM4,5Кд–10 % TiC отмечено уменьшение скорости изнашивания в 2,4 раза и коэффициента трения в 2,7 раза относительно матричного сплава, а для АК10М2Н–10 % TiC – снижение тех же параметров в 17 и 4 раза соответственно, при этом уровень температурного саморазогрева в процессе испытаний в обеих системах не изменился (рис. 3).

Для определения максимально допустимого уровня нагружения были проведены испытания на задиристость со ступенчато возрастающей нагрузкой. Длительность эксперимента на каждой ступени составляла 10 мин, шаг нагружения – 100 Н, максимальная нагрузка – 1300 Н. Полученные результаты показали, что для сплава AM4,5Кд схватывание отмечается при нагрузке 700 Н, а для композита AM4,5Кд–10 % TiC – лишь при 1200 Н, что в 1,7 раза больше (рис. 4).

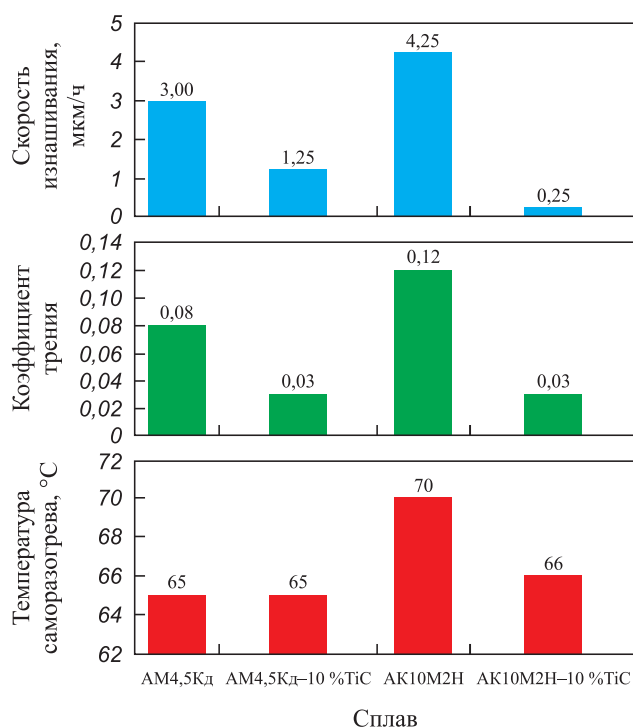


Рис. 3. Трибологические характеристики сплавов AM4,5Кд, АК10М2Н и композиционных материалов на их основе при постоянной нагрузке 400 Н

Fig. 3. Tribological characteristics of AM4.5Kd and AK10M2N alloys and the corresponding composite materials under a constant load of 400 N

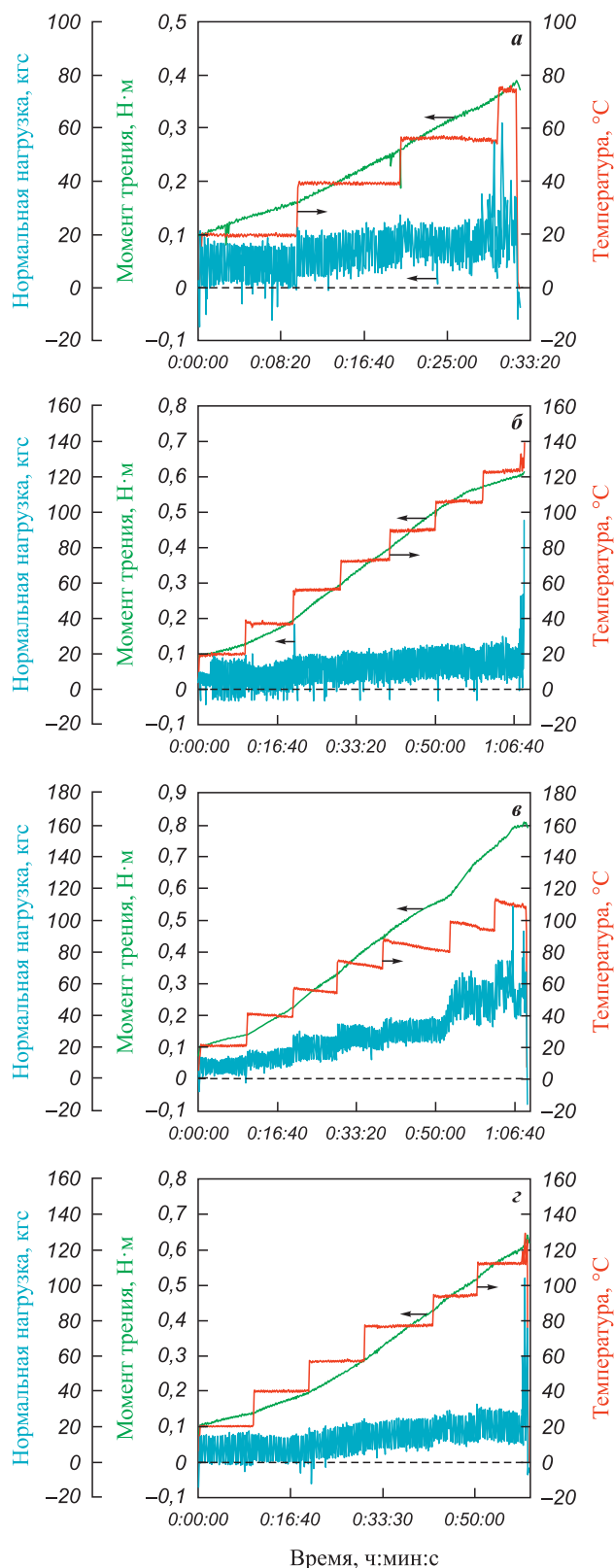


Рис. 4. Эпюры трибологических испытаний образцов при возрастающих нагрузках

а – AM4,5Кд; б – AM4,5Кд–10 % TiC;  
в – АК10М2Н; з – АК10М2Н–10 % TiC

Fig. 4. Friction force profiles of specimens under increasing loads

а – AM4.5Kd; б – AM4.5Kd–10 % TiC;  
в – АК10М2Н; з – АК10М2Н–10 % TiC

Для образцов АК10М2Н и АК10М2Н–10 % TiC полное схватывание наблюдается при одинаковой нагрузке 1100 Н, однако на матричном сплаве при нагрузках свыше 800 Н отмечаются колебания коэффициента трения, тогда как на образце композита этот показатель остается стабильным вплоть до максимальной нагрузки (см. рис. 4). Полученные данные позволяют сделать вывод о возросшей задиристости обоих композиционных материалов.

Помимо собственно антифрикционных свойств, для поршневых материалов не менее важной эксплуатационной характеристикой является способность сохранять линейные размеры при нагреве [54], поэтому в рамках данного исследования были определены термические коэффициенты линейного расширения для матриц и КМ при температурах 20 и 300 °С. Анализ приведенных на рис. 5 результатов показывает небольшое увеличение ТКЛР при нагреве у всех образцов, но термическое расширение у КМ обеих систем происходит приблизительно в той же степени, что и у матричных сплавов, и тем самым подтверждается их сопоставимый уровень термической стойкости. Полученные значения ТКЛР согласуются с данными исследования [55], где был установлен коэффициент расширения композиционного материала на основе Al–5 % Cu–0,8 % Mn, включающего в 2 раза меньшее количество армирующей фазы – 5 % В<sub>4</sub>С (размер частиц 5 мкм), полученного механическим замешиванием с последующей кристаллизацией под давлением. Его значения составили  $17,2 \cdot 10^{-6}$  в интервале температур 20–100 °С и  $19,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  в интервале 20–200 °С, причем в исследовании также выявлено, что циклический нагрев образцов не изменяет стабильность приведенных значений ТКЛР.

Полученные данные очень значимы, поскольку известно, что собственный ТКЛР соединения карбида титана выше, чем, например, у карбида кремния  $((6,52–7,15) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  и  $(4,63–4,70) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  соответ-

венно), поэтому его присутствие могло негативно сказаться на данном параметре. Кроме того, в работе [56] показано, что с увеличением размера частиц фракции SiC от 50 до 320 мкм значение ТКЛР композиционного материала Al–Mg–Cu–Si–65 об. % SiC уменьшается на 15–20 %. Авторы связывают полученные результаты с тем фактом, что чем мельче включения карбида кремния, тем больше количество межфазных границ, имеющих нестабильную структуру, что приводит к облегчению термического расширения. С этой точки зрения высокодисперсные частицы, входящие в состав разработанных композитов, образуют очень значительное число межфазных границ, в связи с чем значения ТКЛР тоже должны существенно возрасти, однако этого не происходит. Очевидно, полученные результаты достигаются за счет близости размерных параметров кристаллических решеток карбида титана и матрицы, а также высокого качества адгезионной связи на границах их межфазного взаимодействия.

Поскольку условия эксплуатации отливок поршней из сплавов АМ4,5Кд и АК10М2Н подразумевают высокие температуры (до 250 °С) и превалирующие напряжения сжатия, то далее была изучена еще одна рабочая характеристика – кратковременная жаропрочность при испытаниях на сжатие в условиях повышенных температур с нагрузкой до 100 кН (рис. 6). По сравнению с исходными сплавами оба композита показали чуть более высокий уровень жаропрочности при 20 и 150 °С, что объясняется тугоплавкостью карбидной фазы, а также сопоставимый с матричным результат при 250 °С, что связано с началом оплавления границ матричной основы.

В работе [55] был проведен расчет температур разогрева поршня двигателя и показано, что максимальная температура в нем составляет 225 °С, а возникающие при этом напряжения сжатия не превышают

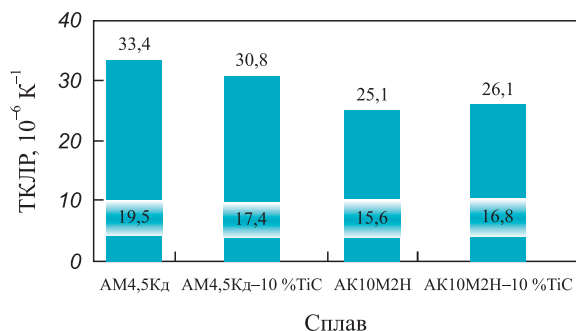


Рис. 5. ТКЛР сплавов АМ4,5Кд, АК10М2Н и композиционных материалов на их основе при температурах 20 °С (верхние значения) и 300 °С (нижние)

Fig. 5. TCLE of AM4.5Kd and AK10M2N alloys and the corresponding composite materials at temperatures of 20 °C (upper values) and 300 °C (lower values)

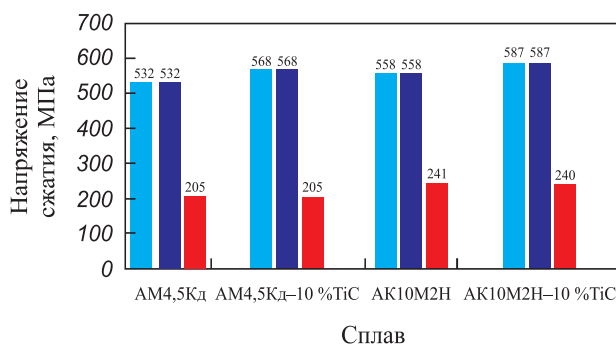


Рис. 6. Кратковременная жаропрочность сплавов АМ4,5Кд, АК10М2Н и композиционных материалов на их основе  
t, °C: ■ – 20, ■ – 150, ■ – 250

Fig. 6. Short-term high-temperature strength of AM4.5Kd and AK10M2N alloys and the corresponding composite materials  
t, °C: ■ – 20, ■ – 150, ■ – 250



120 МПа. Там же приводятся данные, что для композиционного материала Al–5 % Cu–0,8 % Mn–5 % B<sub>4</sub>C прочность на сжатие при 260 °С составляет 149 МПа. Сравнение результатов показывает, что в КМ, содержащих 10 % TiC, создается более существенный запас жаропрочности при режимах эксплуатации, соответствующих условиям работы поршня двигателя.

Помимо эксплуатационных, не менее важными для КМ на основе литейных сплавов АМ4,5Кд и АК10М2Н являются их технологические показатели, а именно литейные, наиболее значимые из которых – жидкотекучесть и усадка – определялись путем заливки расплавов в пробу Нехендзи–Купцова (рис. 7). В процессе кристаллизации все образцы показали высокую устойчивость к образованию горячих трещин, а КМ обеих систем продемонстрировали и общую тенденцию к снижению показателей линейной усадки, что, очевидно, обусловлено некоторым повышением вязкости расплавов в присутствии частиц карбидной фазы. Но при этом их высокая дисперсность не создает существенных препятствий свободному течению расплавов, и у композитов на основе АМ4,5Кд наблюдается лишь небольшое уменьшение жидкотекучести (>90 % от значения матричного сплава), а на основе АК10М2Н она вообще не изменяется.

Принято считать, что литейные характеристики КМ должны снижаться по мере увеличения доли карбидной фазы. Однако в работе [17] были исследованы литейные свойства композиционных материалов на основе АК9ч и АК12ММгН, включающих 10–20 об. % SiC, и также установлено, что при содержании карбида кремния 10 и 15 об. % композиты обладают высокой жидкотекучестью с более низ-

кими показателями линейной усадки относительно матричных сплавов, а при концентрации 20 об. % SiC наблюдается снижение жидкотекучести из-за существенно возрастающей вязкости расплава. Причиной высоких литейных характеристик композитов, включающих частицы карбида титана, может быть и различие в ТКЛР: TiC имеет коэффициент расширения на порядок меньший, чем Al ((6,52–7,15)·10<sup>–6</sup> и 2,4·10<sup>–5</sup> К<sup>–1</sup> соответственно), поэтому его присутствие в виде множества высокодисперсных частиц блочной формы не создает существенных препятствий движению расплавов и тем самым позволяет сохранить достаточные литейные свойства.

## Закключение

Проведенный комплекс исследований показал, что синтез высокодисперсной фазы карбида титана в расплавах поршневых алюминиевых сплавов АМ4,5Кд и АК10М2Н позволяет создать новые композиционные материалы АМ4,5Кд–10 % TiC и АК10М2Н–10 % TiC, которые характеризуются улучшенными по сравнению с матричными сплавами антифрикционными характеристиками при сохранении уровня термического расширения при нагреве, жаропрочности и литейных свойств, что дает основание рекомендовать их к применению с целью изготовления отливок поршней двигателей.

## Список литературы / References

1. Буше Н.А., Двоскина В.А., Раков К.М., Гуляев А.С. Подшипники из алюминиевых сплавов. М.: Транспорт, 1974. 256 с.
2. Миронов А.Е., Котова (Карачарова) Е.Г. Разработка новых марок литейных алюминиевых антифрикционных сплавов для замены бронз в узлах трения. *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. 2011;13(4):1136–1140.  
Mironov A.E., Kotova (Karacharova) E.G. Development of new grades of cast aluminum antifriction alloys to replace bronze in friction units. *Izvestiya Samarского nauchnogo tsentra Rossiiskoi akademii nauk*. 2011;13(4); 1136–1140. (In Russ.).
3. Menezes P.L., Ingole S.P., Nosonovsky M., Kailas S.V., Lovell M.R. Tribology for scientists and engineers. From basics to advanced concepts. NY: Springer, 2013. 948 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1945-7>
4. Миронов А.Е., Белов Н.А., Столярова О.О. Алюминиевые сплавы антифрикционного назначения: Монография. М.: Изд. Дом МИСИС, 2016. 222 с.
5. Маликова Е.В. Исследование возможности модифицирования алюминивно-оловянного сплава АО20-1. *Вестник ТГУ*. 1997;2(3):335–336.  
Malikova E.V. Study of the possibility of modifying aluminum-tin alloy AO20-1. *Vestnik TGU*. 1997;2(3): 335–336. (In Russ.).

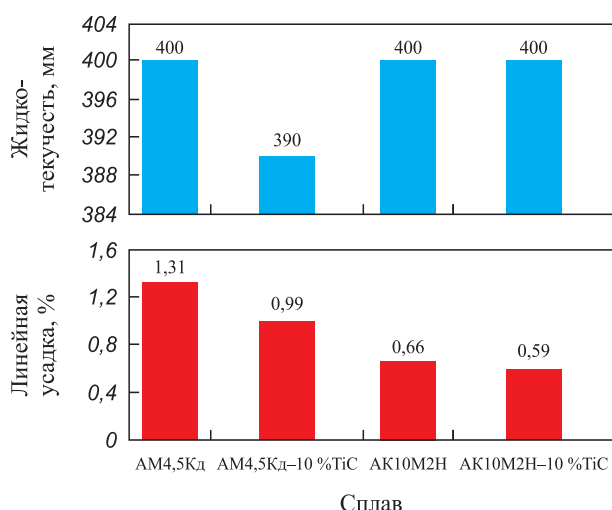


Рис. 7. Литейные свойства сплавов АМ4,5Кд, АК10М2Н и композиционных материалов на их основе

Fig. 7. Casting properties of АМ4.5Кd and АК10М2Н alloys and the corresponding composite materials



6. Нойхауз П., Рот А., Штеер М. Антифрикционный сплав на основе алюминия: Патент 1254 (Республика Казахстан). 1994.
7. Mironov A., Gershman I., Gershman E., Podrabinnik P., Kuznetsova E., Peretyagin P., Peretyagin N. Properties of journal bearing materials that determine their wear Resistance on the example of aluminum-based alloys. *Materials*. 202;14(3):535. <https://doi.org/10.3390/ma14030535>
8. Gershman I., Mironov A., Podrabinnik P., Kuznetsova E., Gershman E., Peretyagin P. Relationship of secondary structures and wear resistance of antifriction aluminum alloys for journal bearings from the point of view of self-organization during friction. *Entropy*. 2019;21(11):1048. <https://doi.org/10.3390/e21111048>
9. Миронов А.Е., Антюхин Г.Г., Гершман Е.И., Подрабинник П.А., Кузнецова Е.В., Перетягин Н.Ю. Новые антифрикционные алюминиевые сплавы для литых монометаллических подшипников скольжения. Стендовые испытания. *Вестник научно-исследовательского института железнодорожного транспорта*. 2020;79(4):217–223. <https://doi.org/10.21780/2223-9731-2020-79-4-217-223>  
 Mironov A.E., Antyukhin G.G., Gershman E.I., Podrabinnik P.A., Kuznetsova E.V., Peretyagin N.Yu. New antifriction aluminum alloys for cast monometallic plain bearings. Bench tests. *Vestnik nauchno-issledovatel'skogo instituta zheleznodorozhnogo transporta*. 2020;79(4):217–223. (In Russ.). <https://doi.org/10.21780/2223-9731-2020-79-4-217-223>
10. Миронов А.Е., Гершман И.С., Овечкин А.В., Котова Е.Г., Кошелев М.А., Гершман Е.И. Антифрикционный сплав на основе алюминия и способ его изготовления: Патент 2577876 (РФ). 2016.
11. Миронов А.Е., Гершман И.С., Гершман Е.И. Литейный антифрикционный сплав на основе алюминия для монометаллических подшипников скольжения и способ его изготовления: Патент 2571665 (РФ). 2015.
12. Столярова О.О. Обоснование состава и структуры литейных антифрикционных алюминиевых сплавов, легированных легкоплавкими металлами: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: МИСИС, 2016. 27 с.
13. Столярова О.О., Муравьева Т.И., Загорский Д.Л., Белов Н.А. Микроскопия в исследовании поверхности антифрикционных многокомпонентных алюминиевых сплавов. *Физическая мезомеханика*. 2016;19(5):105–114.  
 Stolyarova O.O., Muravyova T.I., Zagorsky D.L., Belov N.A. Microscopy in the study of the surface of antifriction multicomponent aluminum alloys. *Fizicheskaya mezomekhanika*. 2016;19(5):105–114. (In Russ.).
14. Rohatgi P.K., Tabandeh-Khorshid M., Omrani E., Lovell M.R., Menezes P.L. Tribology of metal matrix composites. In: *Tribology for Scientists and Engineers*. NY: Springer, 2013. P. 233–268. [https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1945-7\\_8](https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1945-7_8)
15. Wazeer A., Mukherjee A., Das A., Sengupta B., Mandal G., Sinha A. Mechanical properties of aluminium metal matrix composites: Advancements, opportunities and perspective. In: *Structural Composite Materials. Composites Science and Technology*. Singapore: Springer, 2024. P. 145–160. [https://doi.org/10.1007/978-981-99-5982-2\\_9](https://doi.org/10.1007/978-981-99-5982-2_9)
16. Rao J.K., Madhusudhan R., Rao T.B. Recent progress in stir cast aluminum matrix hybrid composites: overview on processing, mechanical and tribological characteristics, and strengthening mechanisms. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*. 2022;8:74. <https://doi.org/10.1007/s40735-022-00670-4>
17. Аксенов А.А. Оптимизация состава и структуры композиционных материалов на алюминиевой и медной основах, получаемых жидкофазными методами и механическим легированием: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. М.: МИСИС, 2007. 51 с.
18. Pan S., Jin K., Wang T., Zhang Z., Zheng L., Umehara N. Metal matrix nanocomposites in tribology: Manufacturing, performance, and mechanisms. *Friction*. 2022;10: 1596–1634. <https://doi.org/10.1007/s40544-021-0572-7>
19. Курганова Ю.А., Колмаков А.Г. Конструкционные металломатричные композиционные материалы: учебное пособие. М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2015. 141 с.
20. Прусов Е.С., Панфилов А.А., Кечин В.А. Роль порошковых прекурсоров при получении композиционных сплавов жидкофазными методами. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2016;2:47–58. <http://doi.org/10.17073/1997-308X-2016-2-47-58>  
 Prusov E.S., Panfilov A.A., Kechin V.A. Role of powder precursors in production of composite alloys using liquid-phase methods. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2017;58(3):308–316. <http://doi.org/10.3103/S1067821217030154>
21. Prusov E.S., Deev V.B., Aborkin A.V., Ri E.K., Rakhuba E.M. Structural and morphological characteristics of the friction surfaces of in-situ cast aluminum matrix composites. *Journal of Surface Investigation*. 2021;15(6):1332–1337. <https://doi.org/10.1134/S1027451021060410>
22. Михеев Р.С., Чернышова Т.А. Алюмоматричные композиционные материалы с карбидным упрочнением для решения задач новой техники. М.: Изд. РФФИ, 2013. 353 с.
23. Михеев Р.С., Коберник Н.В., Калашников И.Е., Болотова Л.К., Кобелева Л.И. Триботехнические свойства антифрикционных покрытий на основе композиционных материалов. *Перспективные материалы*. 2015;3:48–54.  
 Mikheev R.S., Kobernik N.V., Kalashnikov I.E., Bolotova L.K., Kobeleva L.I. Tribological properties of antifriction coatings based on composite materials. *Perspektivnyye materialy*. 2015;3:48–54. (In Russ.).
24. Калашников И.Е. Развитие методов армирования и модифицирования структуры алюмоматричных композиционных материалов: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. М.: ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН. 2011. 50 с.
25. Михеев Р.С. Перспективные покрытия с повышенными триботехническими характеристиками из композиционных материалов на основе цветных сплавов: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. М.: ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, 2018. 45 с.

26. Lakshmikanthan A., Angadi S., Malik V., Saxena K.K., Prakash C., Dixit S., Mohammed K.A. Mechanical and tribological properties of aluminum-based metal-matrix composites. *Materials*. 2022;15:6111. <https://doi.org/10.3390/ma15176111>
27. Samal P., Vundavilli P.R., Meher A., Mahapatra M.M. Recent progress in aluminum metal matrix composites: A review on processing, mechanical and wear properties. *Journal of Manufacturing Processes*. 2020;59:131–152. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2020.09.010>
28. Kareem A., Qudeiri J.A., Abdudeen A., Ahammed T., Ziout A. A Review on A 6061 metal matrix composites produced by stir casting. *Materials*. 2021;14(1):175. <https://doi.org/10.3390/ma14010175>
29. Prasad C., Gali A. Microstructure, mechanical, and tribological properties of TiC- and Ni-reinforced AA6061 matrix composite fabricated through stir casting. *Transactions of the Indian Institute of Metals*. 2024;77:2625–2636. <https://doi.org/10.1007/s12666-024-03345-5>
30. Lekatou A., Karantzalis A.E., Evangelou A., Gousia V., Kaptay G., Gacsi Z., Baumali P., Simon A. Aluminium reinforced by WC and TiC nanoparticles (*ex-situ*) and aluminid particles (*in-situ*): Microstructure, wear and corrosion behavior. *Materials and Design*. 2015;65:1121–1135. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.08.040>
31. Tyagi R. Synthesis and tribological characterization of in situ cast Al–TiC composites. *Wear*. 2005;259(1-6): 569–576. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2005.01.051>
32. Liu G., Amara A.A., Eskin D., McKay B. Manufacture of nano-to-submicron-scale TiC particulate reinforced aluminium composites by ultrasound-assisted stir casting. In: *Light Metals 2023. TMS 2023. The Minerals, Metals and Materials Series*. Springer, 2023. P. 339–348. [https://doi.org/10.1007/978-3-031-22532-1\\_47](https://doi.org/10.1007/978-3-031-22532-1_47)
33. Venkateshwar Reddy P., Rajendra Prasad P., Mohana Krishnudu D., Venugopal Goud E. An investigation on mechanical and wear characteristics of Al 6063/TiC metal matrix composites using RSM. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*. 2019;5:90. <https://doi.org/10.1007/s40735-019-0282-0>
34. Jerome S. Synthesis and evaluation of mechanical and high temperature tribological properties of in-situ Al–TiC composites. *Tribology International*. 2010;43(11):2029–2036. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2010.05.007>
35. Sethi V. Effect of aging on abrasive wear resistance of silicon carbide particulate reinforced aluminum matrix composite. USA: University of Cincinnati, 2007. 114 p.
36. Froumin N., Frage N., Polak M., Dariel M.P. Wettability and phase formation in the TiC<sub>x</sub>/Al system. *Scripta Materialia*. 1997;37(8):1263–1267. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(97\)00235-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(97)00235-2)
37. Yi G., Li H., Zang C., Xiao W., Ma C. Remarkable improvement in strength and ductility of Al–Cu foundry alloy by submicron-sized TiC particles. *Materials Science and Engineering: A*. 2022;885:143903. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.143903>
38. Yang H., Tian S., Gao T., Nie J., You Z., Liu G., Wang H., Liu X. High-temperature mechanical properties of 2024 Al matrix nanocomposite reinforced by TiC network architecture. *Materials Science and Engineering: A*. 2019;763:138121. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138121>
39. Tian W.S., Zhao Q.L., Zhao C.J., Qiu F., Jiang Q.C. The dry sliding wear properties of nano-sized TiC<sub>p</sub>/Al–Cu composites at elevated temperatures. *Materials*. 2017; 10(8):939. <https://doi.org/10.3390/ma10080939>
40. Sanaty-Zadeh A. Comparison between current models for the strength of particulate-reinforced metal matrix nanocomposites with emphasis on consideration of Hall–Petch effect. *Material Science and Engineering: A*. 2012;531(1):112–118. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2011.10.043>
41. Zhang Z., Chen D.L. Contribution of Orowan strengthening effect in particulate-reinforced metal matrix nanocomposites. *Material Science and Engineering: A*. 2008;483(15):148–152. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.10.184>
42. Borgonovo C., Apelian D. Manufacture of aluminum nanocomposites: A critical review. *Material Science Forum*. 2011;678:1–22. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.678.1>
43. Rana R.S., Purohit R., Das S. Review of recent studies in Al matrix composites. *International Journal of Scientific and Engineering Research*. 2012;2(6):1–16.
44. Li C., Yin Y., Cao G. Effect of TiC on microstructure and strength of Al–Bi–Cu alloys. *Journal. of Material Engineering and Perform.* 2022;31:524–533. <https://doi.org/10.1007/s11665-021-06188-z>
45. Tang P., Zhou Y., Lai J. Preparation, microstructure and mechanical properties of in-situ TiC/Al–Si–Fe aluminum matrix composites. *Transactions of the Indian Institute of Metals*. 2023;76:1893–1903. <https://doi.org/10.1007/s12666-023-02885-6>
46. Song M.S., Huang B., Zhang M.X., Li J.G. Study of formation behavior of TiC ceramic obtained by self-propagating high-temperature synthesis from Al–Ti–C elemental powders. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2009;27(3):584–589. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2008.09.009>
47. Cho Y.H., Lee J.M., Kim S.H. Composites fabricated by a thermally activated reaction process in an Al melt using Al–Ti–C–CuO powder mixtures. Part I: Microstructural evolution and reaction mechanism. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2014;45(12):5667–5678. <https://doi.org/10.1007/s11661-014-2476-x>
48. Lingaraju S.V., Hatti G., Jadhav M.R. Investigation on tribological behavior of Al7075-TiC/Graphene nano-composite using Taguchi method. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*. 2024;10:110. <https://doi.org/10.1007/s40735-024-00908-3>
49. Sujith S.V., Mahapatra M.M., Mulik R.S. An investigation into fabrication and characterization of direct reaction synthesized Al–7079–TiC in situ metal matrix composites. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*. 2019;19(1):63–78. <https://doi.org/10.1016/j.acme.2018.09.002>
50. Li P., Kandalova E.G., Nikitin V.I., Makarenko A.G., Luts A.R., Yanfei Zh. Preparation of Al–TiC composites by self-propagating high-temperature synthesis. *Scripta Materialia*. 2003;49(7):699–703. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(03\)00402-0](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(03)00402-0)

51. Амосов А.П., Луц А.Р., Латухин Е.И., Ермошкин А.А. Применение процессов СВС для получения *in situ* алюмоматричных композиционных материалов, дискретно армированных наноразмерными частицами карбида титана: обзор. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2016;(1):39–49.  
<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2016-1-39-49>  
Amosov A.P., Luts A.R., Latukhin E.I., Ermoshkin A.A. Application of SHS processes for *in situ* preparation of alumomatrix composite materials discretely reinforced by nanodimensional titanium carbide particles (review). *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2016;57(2):117–123.  
<https://doi.org/10.3103/S1067821216020024>
52. Луц А.Р., Шерина Ю.В., Амосов А.П., Качура А.Д. Жидкофазное получение методом СВС и термическая обработка композитов на основе алюминиево-магние-вых сплавов, упрочненных высокодисперсной фазой карбида титана. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2023;29(4):70–86.  
<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-4-70-86>  
Luts A.R., Sherina Yu.V., Amosov A.P., Kachura A.D. Liquid matrix SHS manufacturing and heat treatment of Al–Mg composites reinforced with fine titanium carbide. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2023;29(4):70–86.  
<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-4-70-86>
53. Луц А.Р., Шерина Ю.В., Амосов А.П., Минаков Е.А., Ибатуллин И.Д. Выбор термической обработки и исследование ее влияния на структуру и свойства композиционного материала АК10М2Н–10%TiC, полученного методом СВС в расплаве. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2024;30(2):30–43.  
<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-2-30-43>  
Luts A.R., Sherina Yu.V., Amosov A.P., Minakov E.A., Ibatullin I.D. Selection of heat treatment and its impact on the structure and properties of AK10M2N–10%TiC composite material obtained via SHS method in the melt. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2024;30(2):30–43.  
<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-2-30-43>
54. Никитин К.В., Никитин В.И., Тимошкин И.Ю. Влияние модификаторов на изменение механических свойств силуминов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2017;(3):72–76.  
<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2017-3-72-76>  
Nikitin K.V., Nikitin V.I., Timoshkin I.Yu. The influence of modifiers on the change in the mechanical properties of silumins. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2017;3:72–76. (In Russ.).  
<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2017-3-72-76>
55. Мостафа Ахмед Лотфи Мохаммед. Структура и свойства композитов на основе алюминия с низким коэффициентом термического расширения: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: МИСИС, 2018.
56. Няфкин А.Н., Шавнев А.А., Курбаткина Е.И., Косолапов Д.В. Исследование влияния размера частиц карбида кремния на температурный коэффициент линейного расширения композиционного материала на основе алюминиевого сплава. *Труды ВИАМ*. 2020;86:41–49.  
<https://doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-2-41-49>  
Nyafkin A.N., Shavnev A.A., Kurbatkina E.I., Kosolapov D.V. Study of the influence of silicon carbide particle size on the temperature coefficient of linear expansion of a composite material based on an aluminum alloy. *Trudy VIAM*. 2020;86:41–49. (In Russ.).  
<https://doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-2-41-49>

#### Сведения об авторе



**Альфия Расимовна Луц** – к.т.н., доцент кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы», Самарский государственный технический университет

 **ORCID:** 0000-0001-7889-9931

 **E-mail:** alya\_luts@mail.ru

#### Information about the Author

**Alfiya R. Luts** – Cand. Sci. (Eng.), Assistant Professor of the Department of Metal Science, Powder Metallurgy, Nanomaterials, Samara State Technical University

 **ORCID:** 0000-0001-7889-9931

 **E-mail:** alya\_luts@mail.ru

Статья поступила 18.12.2024 г.  
Доработана 10.01.2025 г.  
Принята к публикации 17.01.2025 г.

Received 18.12.2024  
Revised 10.01.2025  
Accepted 17.01.2025





УДК 621.762

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-2-51-61>

Научная статья

Research article



# Смежность зерен карбида вольфрама и твердость наноструктурных и ультрамелкозернистых твердых сплавов WC–(Co)–VC–Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, полученных искровым плазменным и жидкофазным спеканием

М. И. Дворник<sup>1</sup>, Е. А. Михайленко<sup>1</sup> , О. О. Шичалин<sup>2</sup>,И. Ю. Буравлев<sup>2</sup>, А. А. Бурков<sup>1</sup>, Н. М. Власова<sup>1</sup>,Е. В. Черняков<sup>1</sup>, В. К. Хе<sup>1</sup>, П. Г. Чигрин<sup>1</sup><sup>1</sup> Хабаровский федеральный исследовательский центр Дальневосточного отделения  
Российской академии наук

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

<sup>2</sup> Дальневосточный федеральный университет

Россия, 690922, г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс, 10

 [mea80@list.ru](mailto:mea80@list.ru)

**Аннотация.** Проведено исследование зависимостей смежности и твердости образцов наноструктурных и ультрамелкозернистых вольфрамокобальтовых твердых сплавов и карбида вольфрама, полученных методами искрового плазменного и жидкофазного спекания. Определены основные параметры микроструктуры: средний диаметр зерен WC, смежность зерна, средняя длина свободного пути в кобальте. Установлено, что средняя величина зерен WC в вольфрамокобальтовых металлокерамических твердых сплавах, полученных искровым плазменным спеканием, не превышает 0,2 мкм, поэтому их можно отнести к наноструктурным. Средний диаметр зерен WC в твердых сплавах, полученных жидкофазным или искровым плазменным спеканием, находится в пределах от 0,2 до 0,5 мкм, что позволяет классифицировать эти материалы как ультрамелкозернистые. Проанализирована пригодность существующих моделей, разработанных для средне- и мелкозернистых твердых сплавов, для описания зависимости смежности от объемной доли кобальта в полученных ультрамелкозернистых и наноструктурных материалах. Определено, что для спеченных в данной работе образцов подходит экспоненциальная зависимость. Проведен анализ применимости теоретической зависимости твердости от основных параметров микроструктуры. Твердость получаемых сплавов оказалась ниже, чем это предсказывает теоретическая закономерность, основанная на соотношении Холла–Петча. Наибольшей твердостью ( $HV = 2260 \pm 30$ ) из всех полученных образцов обладает наноструктурный сплав состава WC–5Co–0,4VC–0,4Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, полученный искровым плазменным спеканием. Твердость ультрамелкозернистого спеченного карбида вольфрама оказалась немного ниже ( $HV = 2250 \pm 20$ ).

**Ключевые слова:** наноструктурный твердый сплав, карбид вольфрама, жидкофазное спекание (ЖФС), искровое плазменное спекание (ИПС), твердость, смежность зерен

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках государственного задания ХФИЦ ДВО РАН.

**Для цитирования:** Дворник М.И., Михайленко Е.А., Шичалин О.О., Буравлев И. Ю., Бурков А.А., Власова Н.М., Черняков Е.В., Хе В.К., Чигрин П.Г. Смежность зерен карбида вольфрама и твердость наноструктурных и ультрамелкозернистых твердых сплавов WC–(Co)–VC–Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, полученных искровым плазменным и жидкофазным спеканием. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2025;19(2):51–61. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-2-51-61>

# Grain contiguity of tungsten carbide and hardness of nanostructured and ultrafine-grained WC–(Co)–VC–Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> cemented carbides fabricated by spark plasma and liquid phase sintering

M. I. Dvornik<sup>1</sup>, E. A. Mikhailenko<sup>1</sup> , O. O. Shichalin<sup>2</sup>,

I. Yu. Buravlev<sup>2</sup>, A. A. Burkov<sup>1</sup>, N. M. Vlasova<sup>1</sup>,

E. V. Chernyakov<sup>1</sup>, V. K. Khe<sup>1</sup>, P. G. Chigrin<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Khabarovsk Federal Research Center of the Far Eastern Branch  
of the Russian Academy of Sciences

153 Tikhookeanskaya Str., Khabarovsk 680042, Russia

<sup>2</sup> Far Eastern Federal University

10 Ajax Bay, Russky Island Vladivostok 690922, Russia

 mea80@list.ru

**Abstract.** This study investigates the dependencies between contiguity and hardness in nanostructured and ultrafine-grained tungsten-cobalt cemented carbides and tungsten carbide samples fabricated using spark plasma sintering (SPS) and liquid phase sintering (LPS). The main microstructural parameters were determined: average WC grain size, grain contiguity, and mean free path in cobalt. The average WC grain size in tungsten-cobalt cemented carbides produced by spark plasma sintering does not exceed 0.2 μm, classifying them as nanostructured materials. In cemented carbides obtained by liquid phase sintering and tungsten carbide fabricated using spark plasma sintering, the average WC grain size ranges from 0.2 to 0.5 μm, which corresponds to ultrafine-grained materials. The applicability of existing models developed for medium- and fine-grained cemented carbides was analyzed to describe the dependencies of contiguity on the cobalt volume fraction in the obtained ultrafine-grained and nanostructured materials. It was found that an exponential dependence adequately describes this relationship for the samples sintered in this study. The applicability of the theoretical hardness dependence on key microstructural parameters was also analyzed. The hardness of the obtained alloys was lower than predicted by the theoretical dependence based on the Hall–Petch law. The highest hardness ( $HV = 2260 \pm 30$ ) among all the samples was observed in the nanostructured WC–5Co–0.4VC–0.4Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> alloy produced by spark plasma sintering. The hardness of ultrafine-grained sintered tungsten carbide was slightly lower ( $HV = 2250 \pm 20$ ).

**Keywords:** nanostructured cemented carbide, tungsten carbide, spark plasma sintering, liquid phase sintering, hardness, grain contiguity

**Acknowledgements:** This study was carried out within the framework of the state assignment of the KhFRC FEB RAS.

**For citation:** Dvornik M.I., Mikhailenko E.A., Shichalin O.O., Buravlev I.Yu., Burkov A.A., Vlasova N.M., Chernyakov E.V., Khe V.K., Chigrin P.G. Grain contiguity of tungsten carbide and hardness of nanostructured and ultrafine-grained WC–(Co)–VC–Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> cemented carbides fabricated by spark plasma and liquid phase sintering. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2025; 19(2):51–61. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-2-51-61>

## Введение

Вольфрамкобальтовые твердые сплавы (ТС) являются наиболее распространенным инструментальным материалом, применяемым в промышленности для обработки резанием, благодаря сочетанию твердости, прочности, жаропрочности, жаростойкости и износостойкости. Микроструктура ТС характеризуется в первую очередь объемной долей кобальтовой фазы ( $V_{Co}$ ) и средним диаметром зерен WC ( $d$ ). В промышленности наиболее широко применяют среднезернистые (СЗ) ( $d = 1,3 \div 2,5$  мкм), мелкозернистые (МЗ) ( $d = 0,8 \div 1,3$  мкм) и субмикронные (СМ) ( $d = 0,5 \div 0,8$  мкм) твердые сплавы. Существует необходимость в дальнейшем увеличении эксплуата-

ционной стойкости ТС, которая зависит в значительной степени от их твердости, которую можно повысить за счет снижения концентрации кобальта или уменьшения среднего диаметра зерен WC. Последнее – более перспективное направление, так как позволяет улучшить твердость без значительного снижения вязкости разрушения.

В последние десятилетия получили распространение ультрамелкозернистые (УМЗ) ТС, в которых размер зерен уменьшен до 0,2–0,5 мкм для увеличения их твердости и износостойкости. Также активно проводятся исследования по получению наноструктурных (НС) ТС, в которых средний диаметр зерен не превышает 0,2 мкм. Подтверждено, что такие сплавы характеризуются высокой твер-

достью:  $HV = 1941$  [1; 2], 1620 [3], 2356 [4], 1836 [5], 2100 [6], а следовательно, и повышенной износостойкостью при абразивном износе [7] и резании. Это уже привело к росту их производства и применению в качестве инструментальных и износостойких материалов в промышленности. Для дальнейшего развития данного направления необходимы модели, достоверно описывающие структуру и свойства УМЗ- и НС-сплавов.

Основной проблемой спекания этих материалов является рост зерен из-за высокой температуры и длительности процесса. Есть исследования, показывающие, что УМЗ ТС можно получать жидкофазным спеканием (ЖФС) в вакууме [1–3; 7] или под давлением [8], используя ингибиторы роста зерен ( $VC$ ,  $Cr_3C_2$  и т.д.). Но этих условий недостаточно для получения наноструктурных ТС. Для получения НС и УМЗ твердых сплавов исследователи в последнее время используют искровое плазменное спекание (ИПС) [4; 9–11], при котором происходит процесс консолидации порошка под действием импульсных токов и разрядной плазмы, образующейся под действием искрового разряда в промежутке между частицами порошка, что резко стимулирует диффузионное уплотнение, а это позволяет сократить время спекания и предотвратить рост зерен.

Увеличение максимальной твердости за счет уменьшения концентрации кобальта привело к появлению спеченного  $WC$  [12–16], спекание которого до достаточной плотности ( $>99\%$ ) возможно лишь при использовании давления. Технология ИПС является наиболее эффективным методом получения спеченного  $WC$ , так как сочетает использование давления и быстрого нагрева, которые предотвращают избыточный рост зерен.

Существует множество отдельных исследований микроструктуры и механических свойств (в первую очередь – твердости) УМЗ и НС твердых сплавов и спеченного карбида вольфрама. Одной из основных характеристик микроструктуры в данных моделях является смежность, характеризующая долю удельной поверхности зерен  $WC$ , которая, в свою очередь, приходится на межзеренные контакты  $WC/WC$  [17]:

$$C = \frac{S_{WC/WC}}{S_{WC/WC} + S_{WC/Co}}, \quad (1)$$

где  $S_{WC/WC}$  и  $S_{WC/Co}$  – площади поверхности границ раздела  $WC/WC$  и  $WC/Co$ .

От смежности зависят средняя длина свободного пути ( $\lambda$ ) в кобальте, твердость, вязкость разрушения и другие характеристики. Существует множество закономерностей, описывающих зависимость смежности от объемной доли кобальта обычных металллокерамических вольфрамкобальтовых ТС [4; 7; 10; 11].

Однако применимость всех этих закономерностей для описания УМЗ и НС твердых сплавов не подтверждена.

Существуют модели, хорошо описывающие взаимосвязь основных параметров микроструктуры ( $d$ ,  $V_{Co}$ ,  $C$  и  $\lambda$ ) и твердости среднезернистых, мелкозернистых и субмикронных ТС. В настоящее время особый интерес представляет исследование применимости данной зависимости твердости от основных параметров микроструктуры [18–20] для описания твердости УМЗ и НС твердых сплавов и спеченного карбида вольфрама.

Целью настоящей работы являлся анализ зависимостей смежности и твердости УМЗ и НС вольфрамкобальтовых ТС, полученных методами жидкофазного и искрового плазменного спекания от параметров микроструктуры.

## Методика экспериментов

Методом порошковой металлургии с помощью искрового плазменного спекания были изготовлены три образца наноструктурных вольфрамкобальтовых металллокерамических твердых сплавов с содержанием кобальта 4, 5 и 10 %<sup>1</sup> и один образец спеченного карбида вольфрама ( $WC$ ). По технологии ЖФС были получены четыре УМЗ ТС содержащие 6, 8, 10 и 15 %  $Co$ . Содержание кобальта в металллокерамических сплавах, получаемых методом ЖФС, должно быть больше 6 %, так как при меньшей его концентрации сложно достичь достаточной плотности и одновременно ограничить рост зерен.

В качестве сырья для всех получаемых материалов использовали наноразмерный порошок  $WC$  (Hongwu, Китай,  $d = 80 \div 100$  нм, чистота 99,95 %) и кобальтовый порошок (ПК-1, Россия, ГОСТ 9721-79,  $d = 1 \div 30$  мкм) (рис. 1). Для замедления роста зерен  $WC$  в порошковые смеси добавляли ингибиторы – химически чистые порошки карбидов ванадия ( $VC$ ) и хрома ( $Cr_3C_2$ ) производства компании «Реохим», Россия.

Порошковые смеси (табл. 1) массой по 50 г получали смешиванием в течение 1 ч в планетарной шаровой мельнице РМ-400 (Retsch, Германия) при частоте 250 об/мин и соотношении масс шаров и порошка 10:1, после чего их высушивали при  $t = 100$  °С. Перед ИПС из каждой порошковой смеси (1–4) предварительно спрессовывали цилиндрические заготовки при давлении 20 МПа. В смеси 5–8 в качестве пластификатора добавляли 10 %-ный раствор каучука в бензине в таком количестве, чтобы гранулы, готовые к прессованию, после высыхания содержали

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



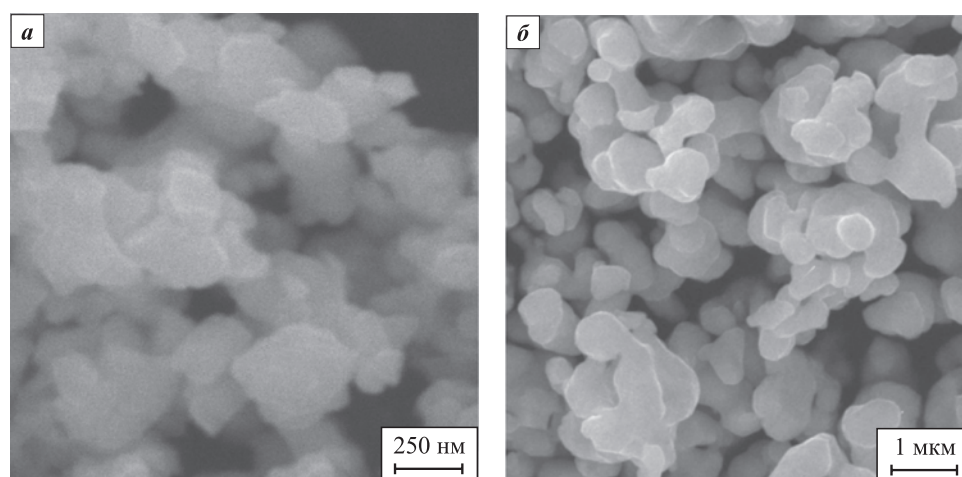


Рис. 1. Фотографии исходных коммерческих порошков карбида вольфрама (а) и кобальта (б), использованных для получения спеченного карбида вольфрама и твердого сплава

Fig. 1. Images of the initial commercial powders: tungsten carbide (a) and cobalt (b), used for the fabrication of sintered tungsten carbide and cemented carbide

1 % каучука. После повторной сушки для удаления бензина из порошковых смесей были спрессованы 4 заготовки размерами 24×8×8 мм и массой 12 г.

Смеси 1–4 спекали методом ИПС в графитовой цилиндрической форме, диаметр которой составлял 10,5 мм, на установке SPS-515S (Dr. Sinter LAB, Япония) при постоянном давлении 57,3 МПа и скорости нагрева 87,5 °С/мин. Для достижения наибольшей плотности образцы ТС выдерживали при максимальной (1200 °С) температуре спекания в течение 5 мин, а образцы карбида вольфрама – при  $t_{\max} = 2000$  °С,  $\tau = 10$  мин. Температура и время процесса были выбраны на основе опыта искрового плазменного спекания наноструктурных твердых сплавов [5; 10; 15] с целью предотвращения роста зерен WC и недопущения выдавливания кобальта из образцов под действием давления. Режимы спекания для карбида вольфрама заимствованы из

работы [15] для достижения максимально высокой плотности. Полученные заготовки 5–8 подвергали жидкофазному спеканию в вакуумной печи Carbolite STF (Carbolite gero, Англия) при  $t_{\max} = 1450$  °С в течение 1 ч для обеспечения высокой плотности согласно [1–3; 7]. Составы изготовленных образцов, методика и максимальные температуры спекания представлены в табл. 1. Объемная доля кобальта ( $V_{\text{Co}}$ ) в микроструктуре вольфрамкобальтового твердого сплава была рассчитана по известным значениям плотности карбида вольфрама (15,65 г/см<sup>3</sup>) и кобальта (8,7 г/см<sup>3</sup>) с учетом массовой концентрации компонентов (см. табл. 1).

Плотность образцов определяли гидростатическим взвешиванием на весах Vibra (Shinko, Япония). Поверхность спеченных образцов шлифовали и полировали для дальнейшего исследования микроструктуры на растровом микроскопе Vega

Таблица 1. Составы образцов твердых сплавов, объемная доля кобальта и максимальная температура спекания

Table 1. Compositions of cemented carbide samples, cobalt volume fraction, and maximum sintering temperature

| № смеси | Состав образца                                  | Содержание компонентов, мас. % |      |                                |     | $V_{\text{Co}}$ , об. % | Методика спекания | $t_{\max}$ , °С |
|---------|-------------------------------------------------|--------------------------------|------|--------------------------------|-----|-------------------------|-------------------|-----------------|
|         |                                                 | WC                             | Co   | Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> | VC  |                         |                   |                 |
| 1       | WC–4Co–0,4VC–0,4Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>  | 95,2                           | 4,0  | 0,4                            | 0,4 | 7,6                     | ИПС               | 1200            |
| 2       | WC–5Co–0,4VC–0,4Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>  | 94,2                           | 5,0  | 0,4                            | 0,4 | 8,4                     | ИПС               | 1200            |
| 3       | WC–10Co–0,4VC–0,4Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> | 89,2                           | 10,0 | 0,4                            | 0,4 | 16,3                    | ИПС               | 1200            |
| 4       | WC–0,4VC–0,4Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>      | 100,0                          | 0    | 0,4                            | 0,4 | 0                       | ИПС               | 2000            |
| 5       | WC–6Co–0,4VC–0,4Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>  | 93,2                           | 6,0  | 0,4                            | 0,4 | 10,0                    | ЖФС               | 1450            |
| 6       | WC–8Co–0,4VC–0,4Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>  | 91,2                           | 8,0  | 0,4                            | 0,4 | 13,2                    | ЖФС               | 1450            |
| 7       | WC–10Co–0,4VC–0,4Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> | 89,2                           | 10,0 | 0,4                            | 0,4 | 16,3                    | ЖФС               | 1450            |
| 8       | WC–15Co–0,4VC–0,4Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> | 84,2                           | 15,0 | 0,4                            | 0,4 | 23,6                    | ЖФС               | 1450            |

(Tescan Orsay Holding, Чехия). Для выявления границ зерен карбида вольфрама проводили травление по стандартной методике 3 согласно ASTM B657-92. В качестве травителя использовали смесь равных по массе 10 %-ных растворов красной кровяной соли и гидроксида натрия. Средний диаметр зерен карбида вольфрама ( $d$ ) и длину пути кобальтовых участков ( $\lambda$ ) рассчитывали методом случайных секущих по стандартной методике ASTM E112-24. Экспериментальное значение смежности зерен WC определяли методом секущих по формуле

$$C = \frac{N_{WC/WC}}{N_{WC/WC} + N_{WC/Co}}, \quad (2)$$

где  $N_{WC/WC}$  и  $N_{WC/Co}$  – суммы пересечений случайной линии границ зерен WC/WC и WC/Co.

Уравнения (1) и (2) эквивалентны [2]. Твердость образцов оценивали на твердомере HVS-50 (Time Group inc., Китай) при нагрузке 30 кгс.

## Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены микроструктуры материалов, полученных методами искрового плазменного и жидкофазного спекания. Плотность спеченных металлокерамических сплавов (рис. 2, обр. 1–3) увеличивается с 98,4 до 99,5 % при повышении концентрации кобальта с 4 до 10 % благодаря его большей пластичности (рис. 3). Дальнейшее ее увеличение за счет повышения температуры ИПС выше 1200 °C ограничено необходимостью избежать роста зерен и выдавливания кобальтовой фазы из образцов. Использование невысокой температуры и применение ингибиторов роста зерен позволило ограничить их рост до 0,17–0,19 мкм (обр. 1–3, табл. 2). Поэтому все спеченные методом ИПС вольфрамокобальтовые ТС можно отнести к наноструктурным. В этих образцах огранка зерен не выражена, так как рост зерен был не достаточно интенсивным.

Относительная плотность спеченного методом ИПС карбида вольфрама достигла 99,9 % благодаря высокой температуре процесса (2000 °C) и длительной выдержке (табл. 2). Полученный WC является ультрамелкозернистым материалом, так как средний диаметр зерен в нем не превышает 0,5 мкм (см. рис. 2, обр. 4), несмотря на наличие ингибиторов роста зерен.

Максимальная температура и время выдержки при ЖФС ограничены лишь ростом зерен. Увеличение концентрации кобальта с 6 до 15 % ведет к повышению плотности всех полученных образцов (см. рис. 3, табл. 2). При ЖФС происходит интенсивный рост зерен перекристаллизацией через жидкую фазу. В результате средний диаметр зерен в обр. 5–8

оказался значительно больше, чем у полученных методом ИПС (рис. 2, обр. 1–4). Зерна карбида вольфрама в этих сплавах приобретают характерную огранку.

Можно ожидать, что значения смежности зерен, получаемых методами ИПС и ЖФС в вакууме, также будут отклоняться от существующих закономерностей [4; 7; 10; 11]. Для описания смежности авторы [21] предложили использовать экспоненциальную и степенную зависимости:

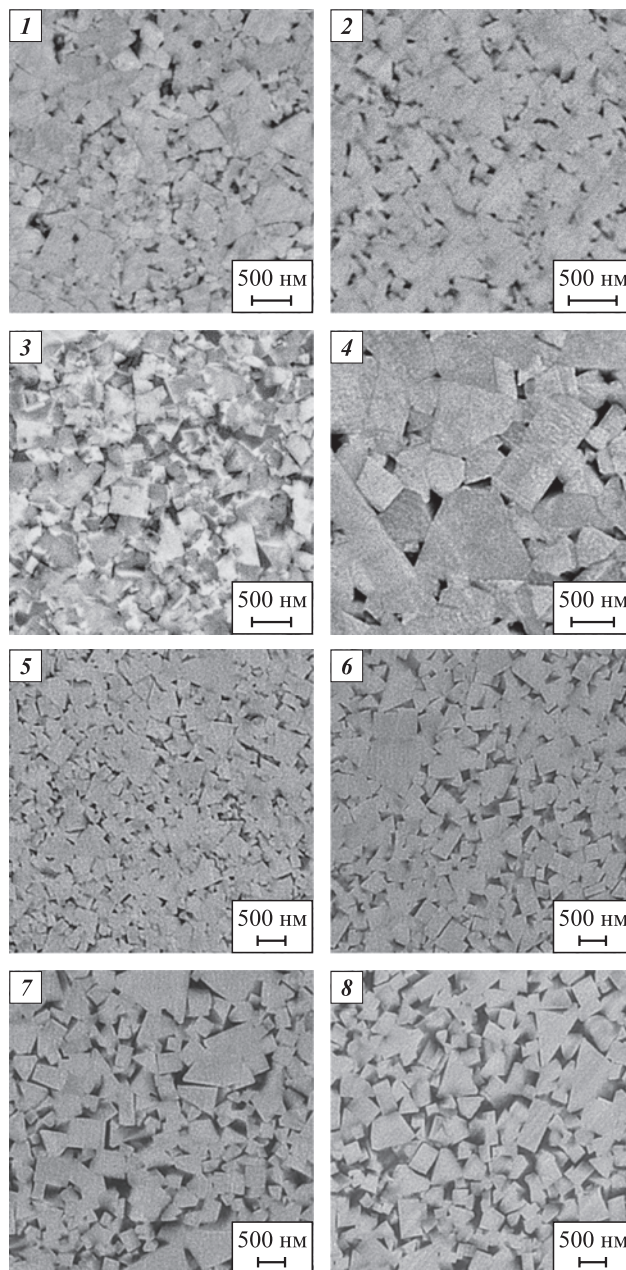


Рис. 2. Микроструктуры образцов, полученных методом ИПС (1–4) и по технологии ЖФС в вакууме (5–8)

Fig. 2. Microstructures of the samples fabricated using spark plasma sintering (1–4) and liquid phase sintering vacuum (5–8)

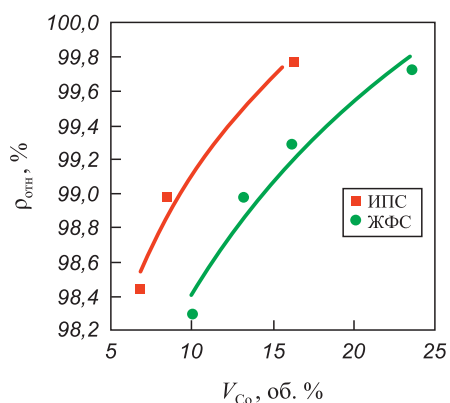


Рис. 3. Зависимость относительной плотности спеченных образцов от объемной доли кобальта

Fig. 3. Dependence of the relative density of sintered samples on the cobalt volume fraction

$$C = 1,03e^{-5V_{Co}}, \quad (3)$$

$$C = 0,074V_{Co}^{-1}. \quad (4)$$

В работе [22] приведены линейная и степенная зависимости:

$$C = 0,85 - 1,8V_{Co}, \quad (5)$$

$$C = 0,2V_{Co}^{-0,45}. \quad (6)$$

Авторы [17] описали результаты измерения смежности на растровом микроскопе, используя степенную закономерность:

$$C = 1 - 1,43V_{Co}^{0,63}. \quad (7)$$

Для описания смежности авторы [23] для своих экспериментальных данных предложили еще одну экспоненциальную зависимость и соотношение на основе квадратичной функции:

$$C = e^{-8,4V_{Co}}, \quad (8)$$

$$C \cong 1 - \frac{V_{Co}}{(1 - V_{Co})(5,975V_{Co}^2 - 0,691V_{Co} + 0,214)}. \quad (9)$$

На рис. 4 представлены экспериментальные значения смежности полученных материалов и закономерностей (3)–(9). Для каждой зависимости был определен коэффициент детерминации, который показывает, насколько велики отклонения экспериментальных данных от теоретических. Видно, что для описания зависимости смежности более других подходят закономерности (3), (5), (6) и (7), для которых коэффициент детерминации находится в диапазоне от 0,75 до 0,89, что заметно больше порогового значения (0,5), и они находятся выше, чем остальные (4), (8) и (9). Причиной может быть то, что смежность зерен WC в УМЗ и НС ТС выше, чем в обычных твердых сплавах. Это может быть обусловлено тем,

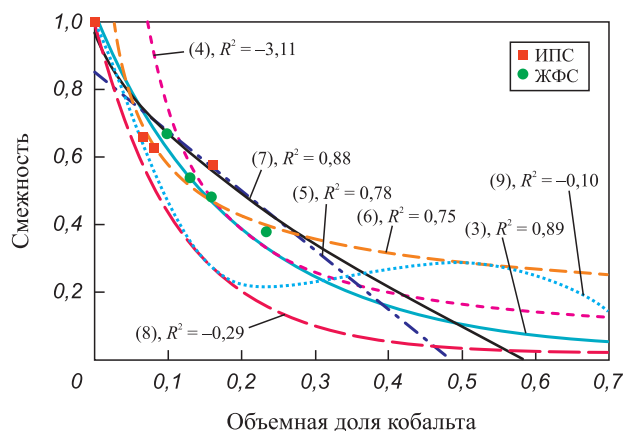


Рис. 4. Зависимость экспериментальных значений смежности от объемной доли кобальта в микроструктуре исследуемых ультрамелкозернистых твердых сплавов, полученных методами ИПС и ЖФС в данном исследовании

Fig. 4. Dependence of the experimental contiguity values on the cobalt volume fraction in the microstructure of ultrafine-grained cemented carbide fabricated using SPS and LPS in this study

Таблица 2. Характеристики спеченных образцов

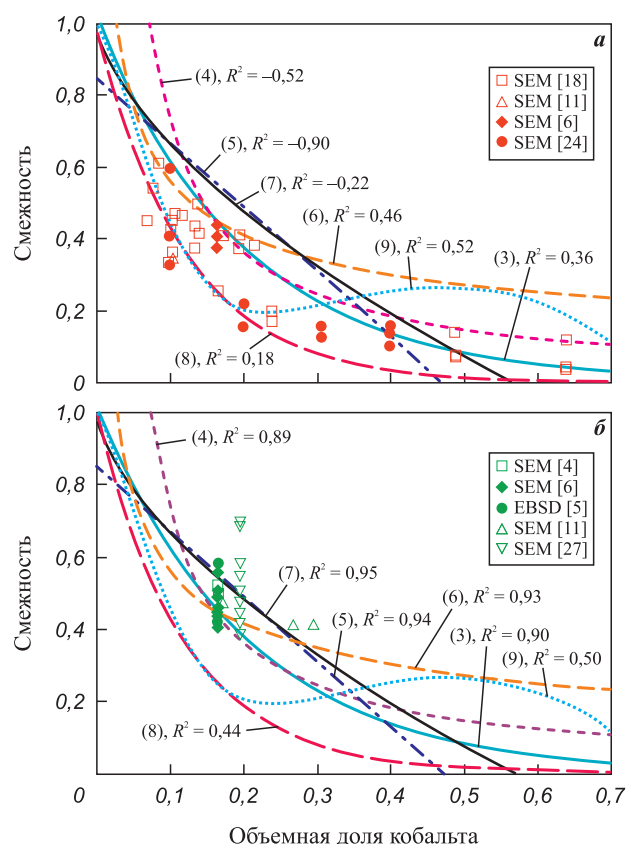
Table 2. Characteristics of the sintered samples

| № образца | $\rho_{отн}, \%$ | $d_{WC}, \text{мкм}$ | $\lambda, \text{мкм}$ | $C$  | $HV$          | $K_{Ic}, \text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ |
|-----------|------------------|----------------------|-----------------------|------|---------------|-------------------------------------------|
| 1         | 98,4             | 0,19                 | 0,06                  | 0,60 | $2160 \pm 10$ | $10,6 \pm 0,2$                            |
| 2         | 99,0             | 0,17                 | 0,11                  | 0,57 | $2260 \pm 30$ | $11,0 \pm 0,4$                            |
| 3         | 99,9             | 0,19                 | 0,16                  | 0,47 | $1850 \pm 20$ | $15,0 \pm 0,6$                            |
| 4         | 99,9             | 0,50                 | 0                     | 1,00 | $2250 \pm 20$ | $9,1 \pm 0,3$                             |
| 5         | 98,3             | 0,25                 | 0,08                  | 0,68 | $1870 \pm 40$ | $8,6 \pm 1,0$                             |
| 6         | 99,0             | 0,24                 | 0,14                  | 0,46 | $1920 \pm 20$ | $9,7 \pm 0,4$                             |
| 7         | 99,4             | 0,29                 | 0,12                  | 0,42 | $1880 \pm 30$ | $10,4 \pm 0,7$                            |
| 8         | 99,9             | 0,28                 | 0,12                  | 0,16 | $1610 \pm 20$ | $12,1 \pm 1,6$                            |



что атомы кобальта не всегда способны заполнить пространство между зернами WC, когда расстояние между ними близко к параметру кристаллической решетки кобальта ( $\approx 0,4$  нм). В таком случае увеличивается длина контакта WC/WC и сокращается длина границы раздела WC/Co. Необходимо отметить, что недостаточная разрешающая способность растровых микроскопов затрудняет наблюдение за подобными участками микроструктуры.

Для того чтобы подтвердить данный эффект, дополнительно был проведен анализ пригодности зависимостей (рис. 4 и 5) для описания микроструктур ультрамелкозернистых ТС в сравнении с обычными твердыми сплавами из литературных данных [4; 5; 11; 18; 23–26]. Необходимо отметить, что все измерения смежности в источниках сделаны по фотографиям, полученным с помощью растрового электронного микроскопа обычным способом (SEM).



**Рис. 5.** Зависимость экспериментальных значений смежности от объемной доли кобальта в микроструктуре субмикронных, мелко- и среднезернистых (а), а также наноструктурных и ультрамелкозернистых (б) металлокерамических вольфрамокобальтовых сплавов, полученных разными исследователями

**Fig. 5.** Dependence of the experimental contiguity values on the cobalt volume fraction in the microstructure of submicron, fine-, and medium-grained (a), as well as nanostructured and ultrafine-grained (b) tungsten-cobalt cemented carbides fabricated by various researchers

Использование метода дифракции обратнорассеянных электронов (EBSD) позволяет выявить больше границ зерен WC/WC и тем самым более достоверно оценить смежность [6; 19–23; 25–28]. Однако его сложно применить для анализа УМЗ и НС металлокерамических вольфрамокобальтовых сплавов ввиду недостаточности разрешения. К тому же зависимости твердости и прочности от смежности и других параметров микроструктуры в настоящее время созданы на основе данных, полученных методом SEM, и поэтому для таких закономерностей значения смежности, полученные с использованием EBSD, неприменимы.

Из рис. 5, а видно, что лишь зависимость (9) удовлетворительно описывает ( $R^2 = 0,52 > 0,5$ ) смежности обычных металлокерамических вольфрамокобальтовых сплавов, взятые из достаточно большого набора данных (87 значений) 10 разных исследований. Зависимость (9) располагается ниже, чем закономерности (3), (5), (6) и (7), описывающие ультрамелкозернистые и наноструктурные ТС. На рис. 5, б отображены значения смежности УМЗ и НС твердых сплавов, взятые из тех же литературных источников. Видно, что набор данных неполный, так как неравномерно представлены различные концентрации кобальта, поэтому невозможно достоверно оценить их применимость для описания смежности УМЗ и НС металлокерамических вольфрамокобальтовых сплавов. Однако из рис. 5, б следует, что значения смежности УМЗ и НС твердых сплавов находятся в верхней области диапазона вблизи закономерностей (3)–(7) и вдали от (8)–(9), находящихся ниже. То есть литературные данные также подтверждают, что смежность УМЗ и НС сплавов больше, чем обычных ТС.

В основе всех существующих моделей, описывающих твердость ТС, лежит теория о взаимном блокировании движения дислокаций в кобальтовой матрице и карбидном скелете [11; 18; 29]. Влияние микродефектов на твердость ТС изучено недостаточно [11]. Всеобщее признание и наибольшее распространение для описания твердости обычных ТС получила модель авторов [18–20], которую используют в качестве нулевой гипотезы все исследователи, работающие над созданием новых моделей [30–33]. В ее основе лежат правило смеси и гипотеза о взаимном блокировании движения дислокаций в карбидном скелете и кобальтовых прослойках:

$$HV = HV_{WC} V_{WC} C + HV_{Co} (1 - V_{WC} C). \quad (10)$$

Твердость карбидного скелета ( $HV_{WC}$ ) и прослойки кобальта ( $HV_{Co}$ ) определяется с помощью закона Холла–Петча [11; 18; 29]:

$$HV_{WC} = 1382 + \frac{23,1}{\sqrt{d/1000}}, \quad (11)$$

$$HV_{Co} = 304 + \frac{12,7}{\sqrt{\lambda / 1000}}. \quad (12)$$

где  $d$  – средний диаметр зерен WC, мкм;  $\lambda$  – средняя длина пути в кобальте, мкм.

На рис. 6 видно, что экспериментальные значения твердости всех образцов находятся ниже теоретической оценки, рассчитанной по уравнениям (10)–(12) по параметрам микроструктуры (см. табл. 2). Вероятно, это связано с отклонением твердости элементов сплава (WC и Co) от ее значений, предсказанных зависимостями Холла–Петча (11) и (12). Особенно сильное отклонение наблюдается у НС сплавов 1–3. Представленные на рис. 6 значения твердости УМЗ сплавов других исследователей [5; 6], наибольшее из которых не превышает 2100 HV, удовлетворительно описываются закономерностью (10) ( $R^2 = 0,53$  и  $0,88$ ). Твердость НС сплава (2356 HV) [4] оказалась на 50 % ниже расчетного значения (3517 HV). Отклонения экспериментальных значений твердости от расчетных в НС твердых сплавах, подтвержденные в настоящем исследовании, вероятно происходят из-за реализации недислокационных механизмов деформации.

За счет меньшего размера зерен твердость всех образцов (рис. 6) оказалась значительно выше ( $HV = 1770 \div 2260$ ), чем у обычных металлокерамических сплавов ( $HV = 1063 \div 1630$ ). Поэтому такие инструментальные материалы должны обладать высокими эксплуатационными характеристиками (износостойкость, точность обработки). Твердость сплавов 5–8, полученных жидкофазным спеканием, уступает твердости сплавов, спеченных ИПС (обр. 1–4). Это объясняется повышенным содержанием в них кобальта и большим средним диаметром

зерен карбида вольфрама. За счет малого размера карбидных зерен (0,17 мкм) и высокого содержания WC наноструктурный ТС (образец 2) состава WC–5Co–0,4VC–0,4Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> обладает наиболее высокой твердостью ( $HV = 2260 \pm 30$ ). Спеченный методом ИПС карбид вольфрама из-за большого среднего диаметра зерен (0,5 мкм) показал немного меньшую твердость ( $HV = 2250 \pm 20$ ).

## Заключение

Искровым плазменным спеканием при температуре 1200 °С нанодисперсных порошков с добавлением ингибиторов роста зерен можно получить наноструктурные металлокерамические вольфрамокобальтовые ТС со средним диаметром зерен  $d \sim 0,2$  мкм. Увеличение объемной доли кобальта с 6,8 до 16,3 % ведет к росту плотности спеченных наноструктурных твердых сплавов с 98,4 до 99,5 % и мало влияет на величину зерен WC. Жидкофазным спеканием в течение 1 ч при температуре 1450 °С порошков, содержащих от 6 до 15 % Co, можно получить сплавы с плотностью от 98,3 до 99,9 % и  $d = 0,24 \div 0,28$  мкм. Повышение концентрации кобальта ведет к росту плотности (за счет повышения скорости заполнения пор) и размера зерна при перекристаллизации через жидкую фазу. Искровым плазменным спеканием нанодисперсного карбида вольфрама при температуре 2000 °С можно получить УМЗ керамический материал со средним диаметром зерен 0,5 мкм, который будет обладать максимальной относительной плотностью – 99,9 %.

Измерение смежности наноструктурных металлокерамических вольфрамокобальтовых ТС затруднено из-за малого размера их зерен. Зависимость смежности спеченных наноструктурных и ультрамелкозернистых твердых сплавов от объемной доли кобальта наилучшим образом удалось описать известной экспоненциальной закономерностью  $C = 1,03 \exp(-5V_{Co})$ . Анализ литературных данных показал, что многие разработанные ранее для обычных (СЗ, МЗ и СМ) твердых сплавов зависимости смежности от объемной доли кобальта неприменимы для описания наноструктурных и ультрамелкозернистых материалов, так как рассчитываемые по ним значения находятся ниже экспериментальных данных.

Твердость полученных в данной работе металлокерамических вольфрамокобальтовых сплавов оказалась значительно выше, чем у среднезернистых, мелкозернистых и субмикронных ТС, за счет меньшего диаметра зерен. При этом наблюдается отклонение в меньшую сторону экспериментальных значений твердости спеченных ТС от теоретических, предсказываемых по микроструктуре с помощью модели Gurland и Lee [18], основанной на законе

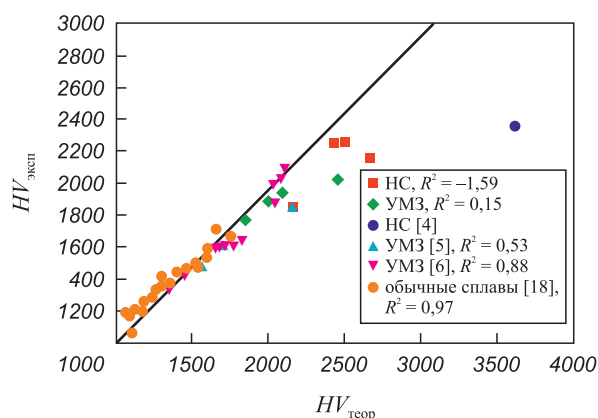


Рис. 6. Сопоставление экспериментальных и теоретических значений твердости образцов УМЗ и НС обычных твердых сплавов и полученных методами ЖФС и ИПС

Fig. 6. Comparison of experimental and theoretical hardness values of ultrafine-grained and nanostructured conventional cemented carbides and those fabricated using LPS and SPS

Холла–Петча. Вероятно, это происходит из-за реализации недислокационных механизмов деформации. За счет малого размера карбидных зерен и высокого содержания карбида вольфрама образец 2 состава WC–5Co–0,4VC–0,4Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> со средним диаметром зерен карбида вольфрама 0,17 мкм обладает самой высокой твердостью ( $HV = 2260 \pm 30$ ). Спеченный путем ИПС карбид вольфрама с большим средним диаметром зерен (0,5 мкм) обладает приблизительно такой же твердостью ( $HV = 2250 \pm 20$ ).

## Список литературы / References

1. Дворник М.И., Зайцев А.В. Изменение прочности, твердости и трещиностойкости при переходе от среднезернистого к ультрамелкозернистому твердому сплаву. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2017;(2):39–46. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-39-46>  
Dvornik M.I., Zaitsev A.V. Change in strength, hardness and cracking resistance in transition from medium-grained to ultrafine hard alloy. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2017;(2):39–46. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-39-46>
2. Dvornik M.I., Zaitsev A.V. Variation in strength, hardness, and fracture toughness in transition from medium-grained to ultrafine hard alloy. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2018;59(5):563–569. <https://doi.org/10.3103/S1067821218050024>
3. Дворник М.И., Михайленко Е.А. Создание ультрамелкозернистого твердого сплава WC–15Co из порошка, полученного электроэрозионным диспергированием отходов сплава ВК15 в воде. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020;14(3):4–16. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-4-16>  
Dvornik M.I., Mikhailenko E.A. Production of WC–15Co ultrafine-grained hard alloy from powder obtained by VK15 alloy waste spark erosion in water. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2020;14(3):4–16. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-4-16>
4. Peng Y., Wang H., Zhao C., Hu H., Liu X., Song X. Nanocrystalline WC–Co composite with ultrahigh hardness and toughness. *Composites Part B: Engineering*. 2020;197:108161. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108161>
5. Zhao S., Song X., Wei C., Zhang L., Liu X., Zhang J. Effects of WC particle size on densification and properties of spark plasma sintered WC–Co cermet. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2009;27(6):1014–1018. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2009.07.017>
6. Zhao S., Wei C. Quantitative relationships between microstructure parameters and mechanical properties of ultrafine cemented carbides. *Acta Metallurgica Sinica*. 2011;47(9):1188–1194.
7. Дворник М., Мокрицкий Б., Зайцев А. Сравнительный анализ микроабразивной износостойкости традиционных твердых сплавов и субмикронного твердого сплава WC–8Co–1Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. *Вопросы материаловедения*. 2015;(1):45–51.  
Dvornik M., Mokritskiy B., Zaitsev A. Comparative analysis of microabrasive wear resistance of traditional hard alloys and submicron hard alloy WC–8Co–1Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. *Voprosy materialovedeniya*. 2015;(1):45–51. (In Russ.).
8. Федоров Д.В., Семенов О.В., Румянцев В.И., Орда-ньян С.С. Особенности уплотнения при спекании сплава ВН8М с добавками наноразмерного карбида вольфрама. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2014;(3):26–30. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2014-3-26-30>  
Fedorov D.V., Semenov O.V., Rumyantsev V.I., Ordanyan S.S. Peculiarities of compacting during sintering of VH8M alloy with addition of nanosized tungsten carbide. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2014;(3):26–30. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2014-3-26-30>
9. Wu Y., Lu Z., Qin Y., Bao Z., Luo L. Ultrafine/nano WC–Co cemented carbide: Overview of preparation and key technologies. *Journal of Materials Research and Technology*. 2023;27:5822–5839. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.10.315>
10. Siwak P. Indentation induced mechanical behavior of spark plasma sintered WC–Co cemented carbides alloyed with Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, TaC–NbC, TiC, and VC. *Materials*. 2021; 14(1):217–234. <https://doi.org/10.3390/ma14010217>
11. Jia K., Fischer T., Gallois B. Microstructure, hardness and toughness of nanostructured and conventional WC–Co composites. *Nanostructured materials*. 1998;10(5):875–891. [https://doi.org/10.1016/s0965-9773\(98\)00123-8](https://doi.org/10.1016/s0965-9773(98)00123-8)
12. Sun J., Zhao J., Huang Z., Yan K., Shen X., Xing J., Gao Y., Jian Y., Yang H., Li B. A review on binderless tungsten carbide: Development and application. *Nano-Micro Letters*. 2020;12(1):1–37. <https://doi.org/10.1007/s40820-019-0346-1>
13. Kim H.-C., Shon I.-J., Garay J., Munir Z. Consolidation and properties of binderless sub-micron tungsten carbide by field-activated sintering. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2004;22(6):257–264. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2004.08.003>
14. Kim H.-C., Yoon J.-K., Doh J.-M., Ko I.-Y., Shon I.-J. Rapid sintering process and mechanical properties of binderless ultra fine tungsten carbide. *Materials Science and Engineering: A*. 2006;435–436:717–724. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.07.127>
15. Huang B., Chen L., Bai S. Bulk ultrafine binderless WC prepared by spark plasma sintering. *Scripta Materialia*. 2006;54(3):441–445. <https://doi.org/10.1016/J.SCRIPTAMAT.2005.10.014>
16. Dopita M., Salomon A., Chmelik D., Reichelt B., Rafaja D. Field assisted sintering technique compaction of ultrafine-grained binderless WC hard metals. *Acta Physica Polonica A*. 2012;122(3):639–642. <http://dx.doi.org/10.12693/APhysPolA.122.639>
17. Mingard K. P., Roebuck B. Interlaboratory measurements of contiguity in WC–Co hardmetals. *Metals*. 2019; 9(3):328. <https://doi.org/10.3390/MET9030328>



18. Lee H.-C., Gurland J. Hardness and deformation of cemented tungsten carbide. *Materials science and engineering*. 1978;33(1):125–133.  
[https://doi.org/10.1016/0025-5416\(78\)90163-5](https://doi.org/10.1016/0025-5416(78)90163-5)
19. Chermant J., Osterstock F. Elastic and plastic characteristics of WC–Co composite materials. *Journal of Materials Science*. 1976;11(3):106–109.
20. Gurland J. A structural approach to the yield strength of two-phase alloys with coarse microstructures. *Materials Science and Engineering*. 1979;40(1):59–71.  
[https://doi.org/10.1016/0025-5416\(79\)90008-9](https://doi.org/10.1016/0025-5416(79)90008-9)
21. Exner H., Fischmeister H. Structure of sintered tungsten carbide-cobalt alloys. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*. 1966;(37):409–415.
22. Roebuck B., Bennett E.G. Phase size distribution in WC/Co hardmetal. *Metallography*. 1986;19(1):27–47.  
[https://doi.org/10.1016/0026-0800\(86\)90005-4](https://doi.org/10.1016/0026-0800(86)90005-4)
23. Luyckx S., Love A. The dependence of the contiguity of WC on Co content and its independence from WC grain size in WC–Co alloys. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2006;24(1-2):75–79.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2005.04.012>
24. Nakamura M., Gurland J. The fracture toughness of WC–Co two-phase alloys – A preliminary model. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 1980;11(1):141–146.  
<https://doi.org/10.1007/BF02700449>
25. Mingard K., Roebuck B., Bennett E., Gee M., Nordenstrom H., Sweetman G., Chan P. Comparison of EBSD and conventional methods of grain size measurement of hardmetals. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2009;27(2):213–223.  
<https://doi.org/10.1016/J.IJRMHM.2008.06.009>
26. Tarrago J.M., Coureaux D., Torres Y., Wu F., Al-Dawery I., Llanes L. Implementation of an effective time-saving two-stage methodology for microstructural characterization of cemented carbides. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2016;55:80–86.  
<https://doi.org/10.1016/J.IJRMHM.2015.10.006>
27. Mandel K., Krüger L., Schimpf C. Study on parameter optimisation for field-assisted sintering of fully-dense, near-nano WC–12Co. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2014;45:153–159.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.04.009>
28. Pellán M., Lay S., Missiaen J. M., Norgren S., Angseyrd J., Coronel E., Persson T. Effect of binder composition on WC grain growth in cemented carbides. *Journal of the American Ceramic Society*. 2015;98(11):3596–3601.  
<https://doi.org/10.1111/jace.13748>
29. Liu X., Zhang J., Hou C., Wang H., Song X., Nie Z. Mechanisms of WC plastic deformation in cemented carbide. *Materials & Design*. 2018;150:154–164.  
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.04.025>
30. Xu Z.-H., Ågren J. A modified hardness model for WC–Co cemented carbides. *Materials Science and Engineering: A*. 2004;386(1-2):262–268.  
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.07.061>
31. Cha S.I., Lee K.H., Ryu H.J., Hong S.H. Analytical modeling to calculate the hardness of ultra-fine WC–Co cemented carbides. *Materials Science and Engineering: A*. 2008;489(1-2):234–244.  
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.12.036>
32. Makhele-Lekala L., Luyckx S., Nabarro F. Semi-empirical relationship between the hardness, grain size and mean free path of WC–Co. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2001;19(4-6):245–249.  
[https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(01\)00022-1](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(01)00022-1)
33. Kresse T., Meinhard D., Bernthaler T., Schneider G. Hardness of WC–Co hard metals: Preparation, quantitative microstructure analysis, structure-property relationship and modeling. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 2018;(75):287–293.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.05.003>

## Сведения об авторах



## Information about the Authors

**Максим Иванович Дворник** – к.т.н., ст. науч. сотрудник, зав. лабораторией порошковой металлургии, Хабаровский федеральный исследовательский центр Дальневосточного отделения Российской академии наук (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, ХФИЦ ДВО РАН

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

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

**Олег Олегович Шичалин** – к.х.н., ст. науч. сотрудник Института наукоемких технологий и передовых материалов, Дальневосточный федеральный университет

 **ORCID:** 0000-0002-2441-6209

 **E-mail:** oleg\_shich@mail.ru

**Игорь Юрьевич Буравлев** – к.х.н., зам. директора по развитию Института наукоемких технологий и передовых материалов, Дальневосточный федеральный университет

 **ORCID:** 0000-0003-3944-3629

 **E-mail:** buravlev.i@gmail.com

**Maksim I. Dvornik** – Cand. Sci. (Eng.), Senior Research Scientist, Head of the Powder Metallurgy Laboratories, Khabarovsk Federal Research Center of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences (KhFRC FEB RAS)

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

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

**Elena A. Mikhailenko** – Cand. Sci. (Phys.-Math.) Senior Research Scientist of the Laboratory of Powder Metallurgy, KhFRC FEB RAS

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

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

**Oleg O. Shichalin** – Cand. Sci. (Chem.) Senior Research Scientist of the Institute of Science-Intensive Technologies and Advanced Materials, Far Eastern Federal University

 **ORCID:** 0000-0002-2441-6209

 **E-mail:** oleg\_shich@mail.ru

**Igor Yu. Buravlev** – Cand. Sci. (Chem.) Deputy Director for Development of the Institute of Science-Intensive Technologies and Advanced Materials, Far Eastern Federal University

 **ORCID:** 0000-0003-3944-3629

 **E-mail:** buravlev.i@gmail.com

**Александр Анатольевич Бурков** – к.ф.-м.н., ст. науч. сотрудник, зав. лабораторией физико-химических основ технологии материалов, ХФИЦ ДВО РАН

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

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

**Нурия Мунавировна Власова** – к.т.н., науч. сотрудник лаборатории порошковой металлургии, ХФИЦ ДВО РАН

 **ORCID:** 0000-0003-0198-0912

 **E-mail:** vlasova64@yandex.ru

**Евгений Витальевич Черняков** – лаборант лаборатории порошковой металлургии, ХФИЦ ДВО РАН

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

**Владимир Канчерович Хе** – мл. науч. сотрудник лаборатории конструкционных и инструментальных материалов, ХФИЦ ДВО РАН

 **ORCID:** 0000-0001-7672-1013

 **E-mail:** khevlad@ya.ru

**Павел Геннадьевич Чигрин** – к.х.н., ст. науч. сотрудник лаборатории физико-химических основ технологии материалов, ХФИЦ ДВО РАН

 **ORCID:** 0000-0002-1560-489X

 **E-mail:** pal\_chig@mail.ru

**Aleksandr A. Burkov** – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Head of the Laboratory of Physical and Chemical Fundamentals of Material's Technology, KhFRC FEB RAS

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

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

**Nuriya M. Vlasova** – Cand. Sci. (Eng.), Research Scientist of the Powder Metallurgy Laboratories, KhFRC FEB RAS

 **ORCID:** 0000-0003-0198-0912

 **E-mail:** vlasova64@yandex.ru

**Evgeny V. Chernyakov** – Laboratory Assistant of the Powder Metallurgy Laboratories, KhFRC FEB RAS

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

**Vladimir K. Khe** – Junior Research Scientist of the Laboratories of Construction and Instrumental Materials, KhFRC FEB RAS

 **ORCID:** 0000-0001-7672-1013

 **E-mail:** khevlad@ya.ru

**Pavel G. Chigrin** – Cand. Sci. (Chem.) Senior Research Scientist of the Laboratory of Physical and Chemical Fundamentals of Material's Technology, KhFRC FEB RAS

 **ORCID:** 0000-0002-1560-489X

 **E-mail:** pal\_chig@mail.ru

## Вклад авторов



## Contribution of the Authors

**М. И. Дворник** – определение цели и задач исследования, проведение экспериментов, анализ результатов, написание текста статьи.

**Е. А. Михайленко** – проведение экспериментов, участие в обсуждении результатов.

**О. О. Шичалин** – искровое плазменное спекание, обсуждение результатов.

**И. Ю. Буравлев** – искровое плазменное спекание, обсуждение результатов.

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

**Н. М. Власова** – проведение экспериментов.

**Е. В. Черняков** – проведение экспериментов и расчетов.

**В. К. Хе** – проведение экспериментов.

**П. Г. Чигрин** – проведение экспериментов.

**M. I. Dvornik** – formulated the research objectives, conducted experiments, analyzed the results, and wrote the article.

**E. A. Mikhailenko** – conducted experiments and participated in result discussions.

**O. O. Shichalin** – performed spark plasma sintering and participated in result discussions.

**I. Yu. Buravlev** – performed spark plasma sintering and participated in result discussions.

**A. A. Burkov** – conducted experiments and participated in result discussions.

**N. M. Vlasova** – conducted experiments.

**E. V. Chernyakov** – conducted experiments and calculations.

**V. K. Khe** – conducted experiments.

**P. G. Chigrin** – conducted experiments and participated in result discussions.

Статья поступила 28.11.2024 г.  
Доработана 06.02.2025 г.  
Принята к публикации 10.02.2025 г.

Received 28.11.2024  
Revised 06.02.2025  
Accepted 10.02.2025



# Использование гранул Ni и Al и порошка WC для электроискрового нанесения металлокерамических покрытий

А. А. Бурков

Хабаровский федеральный исследовательский центр  
Дальневосточного отделения Российской академии наук  
Россия, 680042, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 153

burkovalex@mail.ru

**Аннотация.** Исследования новых металлокерамических покрытий, сочетающих высокую жаростойкость и устойчивость к износу, являются актуальными. Ni–Al–Fe покрытия, армированные различным количеством карбида вольфрама, впервые получены методом электроискрового легирования на стали 35. Их структура исследовалась методами рентгеноструктурного фазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. Средняя толщина WC/Ni–Al–Fe-покрытий составляла от 23 до 33 мкм. В их составе идентифицированы фазы AlNi, (Fe, Ni),  $\alpha$ -WC и  $W_2C$ . В микроструктуре покрытий наблюдались армирующие включения карбида вольфрама диаметром от 1,49 до 10,12 мкм. Коррозионное поведение образцов с покрытиями изучалось методами потенциодинамической поляризации и импедансной спектроскопии в 3,5 %-ном растворе NaCl. Жаростойкость покрытий исследовалась при температуре 700 °C в течение 110 ч в условиях естественной аэрации. Тестирование на износ проводилось в режиме сухого трения при нагрузках 25 и 50 Н. Показано, что применение WC/Ni–Al–Fe-покрытий позволяет сократить приведенный износ поверхности стальных изделий с 11 до 24 раз и повысить стойкость к высокотемпературной газовой коррозии с 10,5 до 49,9 раза.

**Ключевые слова:** покрытия WC/Ni–Al–Fe, электроискровое легирование, нелокализованный электрод (НЭ), сталь Ст3, рентгенофазовый анализ, коррозия, коэффициент трения, твердость, износ

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках государственного задания № 075-01108-23-02.

**Для цитирования:** Бурков А.А. Использование гранул Ni и Al и порошка WC для электроискрового нанесения металлокерамических покрытий. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2025;19(2):62–72.  
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-2-62-72>

## Use of Ni and Al granules and WC powder for electric spark deposition of metalloceramic coatings

A. A. Burkov

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

burkovalex@mail.ru

**Abstract.** Research on novel metalloceramic coatings that combine high-temperature oxidation resistance and wear resistance remains a relevant topic. Ni–Al–Fe coatings reinforced with varying amounts of tungsten carbide were synthesized for the first time using electric spark deposition on 35 steel. Their structure was analyzed using X-ray phase analysis and scanning electron microscopy. The average thickness of the WC/Ni–Al–Fe coatings ranged from 23 to 33  $\mu$ m. The identified phases included AlNi, (Fe, Ni),  $\alpha$ -WC,



and  $W_2C$ . The coating microstructure exhibited reinforcing tungsten carbide inclusions with diameters ranging from 1.49 to 10.12  $\mu m$ . The corrosion behavior of coated samples was studied using potentiodynamic polarization and impedance spectroscopy in a 3.5 % NaCl solution. The coatings' high-temperature oxidation resistance was evaluated at 700 °C for 110 h under natural aeration conditions. Wear testing was conducted under dry friction conditions at loads of 25 and 50 N. The results demonstrate that the application of WC/Ni–Al–Fe-coatings can reduce the specific wear of the steel surface by a factor of 11 to 24 and enhances resistance to high-temperature oxidation by a factor of 10.5 to 49.9.

**Keywords:** WC/Ni–Al–Fe coatings, electric spark deposition, nonlocalized electrode (NLE), St3 steel, X-ray phase analysis, corrosion, friction coefficient, hardness, wear

**Acknowledgements:** The work was carried out within the framework of state assignment No. 075-01108-23-02.

**For citation:** Burkov A.A. Use of Ni and Al granules and WC powder for electric spark deposition of metalloceramic coatings. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2025;19(2):62–72. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-2-62-72>

## Введение

Металлокерамические композиты (МКК) являются наиболее широко используемыми износостойкими материалами [1]. Они обычно состоят из твердых карбидных частиц (WC, TiC, TiB<sub>2</sub>, TaC, NbC) с пластичными металлическими связками, такими как Co, Fe и Ni [2]. Карбидные частицы в этих композитах обеспечивают высокие твердость и износостойкость, а связующая фаза повышает вязкость. На протяжении последнего столетия среди различных типов карбидов материалы на основе карбида вольфрама (WC) получили наибольшее применение в различных отраслях народного хозяйства [3–5]. Существенным аспектом этого класса металлокерамики является тип используемого связующего металла.

В течение многих лет кобальт был наиболее распространенным типом металлической связки из-за того, что он хорошо смачивает зерна карбида вольфрама и обеспечивает материалу высокую ударную вязкость [6]. Несмотря на эти превосходные свойства, использование кобальта в качестве связующего может вызвать серьезные экологические проблемы, и к тому же он является дорогостоящим металлом. Исследования показывают, что длительное ингаляционное воздействие кобальта вызывает аллергические реакции и онкологические заболевания [7]. Кроме того, слабая коррозионная и окислительная стойкость кобальта и неудовлетворительные механические характеристики при температурах выше 600 °C побудили исследователей заменить этот элемент другими типами связующего [8].

Например, интерметаллидные Ni–Al-сплавы иногда рассматривают в качестве металлической связки [9; 10], поскольку они обладают привлекательными свойствами, такими как высокие температура плавления, жаропрочность и низкий удельный вес, а также высокая жаростойкость, что может компенсировать слабую жаростойкость карбида вольфрама [11].

Известно, что алюминид железа (FeAl) хорошо подходит в качестве связующей матрицы для карбида вольфрама, поскольку он обладает удачным

сочетанием привлекательных свойств: хорошей смачиваемостью WC, повышенной твердостью, низкой плотностью и высокой жаростойкостью в окислительных, науглероживающих и сульфидирующих средах [12]. На поверхности алюминидов никеля и железа может образовываться плотная пленка Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обладающая отличными защитными характеристиками [13]. Однако тройные сплавы Al–Ni–Fe исследованы значительно меньше [14], при том что они потенциально обладают повышенными твердостью и жаростойкостью, но при этом требуют меньше никеля по сравнению с NiAl-материалами. Кроме того, известно, что при легировании FeAl никелем происходит существенное упрочнение твердого раствора [15].

МКК на основе карбида вольфрама часто используют в качестве покрытий на конструкционных металлах для придания изделиям повышенные твердость, устойчивость к износу и жаростойкость [16; 17]. Так, в работах [18; 19] WC/FeAl-покрытия наносили на конструкционные стали методом лазерного и газопламенного распыления порошков. Покрытия на основе карбида вольфрама с Ni–Al- и Ni–Al–Fe-матрицами изучены гораздо слабее. В работе [20] исследовали WC/NiAl/TiC-покрытия, приготовленные методом лазерной наплавки. Покрытие (NiAl)<sub>0,8</sub>WC<sub>0,2</sub>Fe(0–15 мас. %) с тройной Ni–Al–Fe-матрицей наносили на поверхность низколегированной стали Q235 с помощью газопламенного распыления [17].

Метод электроискрового легирования (ЭИЛ) предназначен для нанесения металлических и металлокерамических материалов на металлические подложки и характеризуется слабым тепловым влиянием на структуру основы, а формируемые покрытия отличаются высокой адгезией [21]. Использование нелокализованного электрода (НЭ) для ЭИЛ обеспечивает автоматизацию процесса нанесения покрытия, в том числе на сложнопрофильные детали [22]. В нашей предшествующей работе для получения WC/Fe–Al-покрытий был применен метод электроискрового легирования нелокализованным электро-

дом (ЭИЛНЭ). При этом используемый НЭ состоял из набора алюминиевых, железных гранул и порошка  $\alpha$ -WC [23].

Цель настоящей работы – исследование возможности нанесения металлокерамических покрытий методом ЭИЛНЭ на стали 35, используя гранулы Ni, Al и порошок WC.

## Материалы и методы

Состав НЭ приведен в табл. 1. Гранулы из алюминиевого сплава 1188 и чистого никеля (99,99 %) были в форме цилиндров ( $h = 4 \pm 1$  мм,  $d = 4 \pm 0,5$  мм) и кубов ( $4 \times 4 \times 4 \pm 0,5$  мм) соответственно. Порошок карбида вольфрама (ТУ 6-09-03-360-78) чистотой 99,9 % имел средний диаметр частиц  $1,1 \pm 0,3$  мкм. Соотношение металлических гранул в НЭ было подобрано с многократным преобладанием никеля и составляло 17/3, поскольку электроэрозионная стойкость алюминия намного меньше, чем никеля [24]. Подложка из стали 35 служила источником железа для WC/Ni–Al–Fe-покрытий, поскольку известно, что железо из стальной основы проникает в ЭИЛ-покрытия [23]. На рис. 1 приведена схема установки для электроискровой обработки в среде гранул и порошка.

Подложка из стали 35 была изготовлена в форме цилиндра ( $d = 12$  мм и  $h = 10$  мм). Силовой генератор IMES-40 при напряжении 30 В вырабатывал импульсы тока амплитудой 110 А, длительностью 100 мкс с периодом 1000 мкс. Для защиты образцов нанесение покрытий осуществлялось в потоке аргона

Таблица 1. Маркировка покрытий в зависимости от состава НЭ

Table 1. Coating designation based on NLE composition

| Образец | Соотношение гранул, ат. % |    | Доля гранул, об. % | Доля порошка WC, об. % |
|---------|---------------------------|----|--------------------|------------------------|
|         | Al                        | Ni |                    |                        |
| ANW2    | 15                        | 85 | 98                 | 2                      |
| ANW4    |                           |    | 96                 | 4                      |
| ANW6    |                           |    | 94                 | 6                      |

(5 л/мин). Время нанесения покрытия на один образец составляло 10 мин.

Фазовый состав полученных покрытий изучали с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 (НПП Буревестник, Россия) в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении ( $\lambda = 1,54056$  Å). Для исследования микроструктуры и микроанализа покрытий использовали растровый электронный микроскоп «Vega 3 LMN» (Tescan, Чехия), оснащенный энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) «X-max 80» (Oxford Instruments, Великобритания). Шероховатость поверхности покрытий по параметру  $R_a$  измеряли на приборе «Профилометр 296» (СССР). Смачиваемость поверхности покрытий деионизированной водой определяли методом «лежачей капли» при температуре 25 °C [25]. Для измерения твердости покрытий по методу Виккерса использовали микротвердомер ПМТ-3М при нагрузке 1,96 Н. Трибологические испытания образцов проводили, следуя процедуре ASTM G99-17, по схеме «стержень–диск» (но без

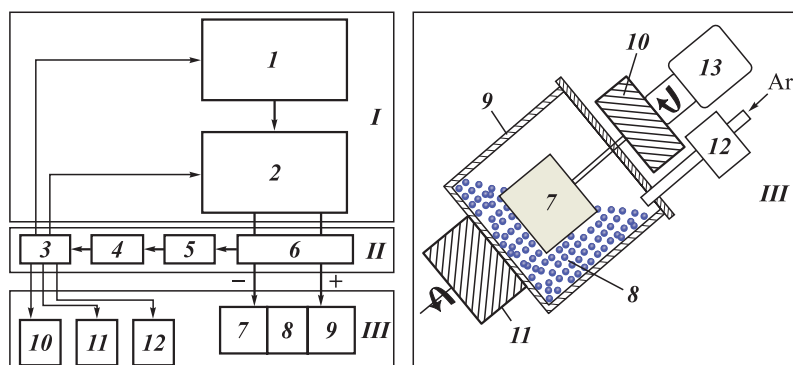


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для электроискрового осаждения гранул

I – блок генерации разрядных импульсов, II – измерительный и управляющий блок,

III – блок коммутации электродов

1 – генератор управляющих импульсов, 2 – силовой генератор, 3 – микроконтроллер, 4 – компьютер, 5 – аналого-цифровой преобразователь, 6 – измерительное устройство тока и напряжения, 7 – катод (сталь 35), 8 – гранулы Ni и Al, порошок WC, 9 – токопровод (контейнер), 10, 11 – двигатели катода и контейнера с гранулами соответственно, 12 – газовый электроклапан, 13 – микроманипулятор

Fig. 1. Schematic of the experimental setup for electric spark granules deposition of granules

I – pulse discharge generation unit, II – measuring and control unit, III – electrode switching unit

1 – control pulse generator, 2 – power generator, 3 – microcontroller, 4 – computer, 5 – analog-to-digital converter, 6 – current and voltage measuring device, 7 – cathode (35 steel), 8 – Ni and Al granules, WC powder, 9 – current lead (container), 10, 11 – motors for the cathode and the granule container, respectively, 12 – gas solenoid valve, 13 – micromanipulator

закругления торца стержня) с частотой 3 об./с при нагрузках 25 и 50 Н в течение 10 мин. В качестве контртела применяли диски ( $d = 50$  мм) из быстрорежущей стали М45 (60 HRC).

Трибологические испытания проводили на лабораторном стенде с использованием бесконтактного датчика момента вращения М40-50 (Беларусь). Приведенный износ определяли гравиметрическим способом с учетом плотности покрытий, которая была рассчитана по правилу смеси исходя из данных о химическом составе покрытий. Потенциостат-гальваностат Р-40Х (Electro Chemical Instruments, Россия), оснащенный модулем измерения импеданса, использовали для электрохимических коррозионных испытаний образцов с покрытиями в стандартной трехэлектродной ячейке с 3,5 %-ным раствором NaCl. Электрод Ag/AgCl выступал электродом сравнения, а в качестве противоиэлектрода применяли платиновый электрод ЭТП-02. Для стабилизации тока разомкнутой цепи перед съемкой образцы выдерживали в растворе электролита 60 мин.

Циклическую жаростойкость исследовали при температуре 700 °С. Образцы помещали в разогретую муфельную печь и после выдержки ~6 ч перекладывали в эксикатор до полного остывания, а затем взвешивали. В процессе испытания образцы находились в корундовых тиглях, чтобы избежать потери отколовшейся окалины. Общее время испытания составляло 100 ч.

## Результаты и их обсуждение

При испытании новых электродных материалов важно фиксировать массоперенос в ходе ЭИЛ для установления удельного привеса катода, поскольку он определяет толщину формируемого покрытия [21]. При увеличении числа прошедших разрядов (продолжительности ЭИЛНЭ) катод непрерывно набирал массу (рис. 2). За 10 мин ЭИЛНЭ его суммарный удельный привес находился в интервале от 4,2 до 6,3 мг/см<sup>2</sup>. Средние его значения не зависят от типа электрода с учетом погрешности измерения.

На рис. 3, а, в, д приведены поперечные сечения покрытий WC/Ni–Al–Fe. Как видно из табл. 2, их средняя толщина практически не зависит от содержания порошка WC в НЭ и составляет от 31,5

до 32,7 мкм. Структура покрытий состоит из серой матрицы, армированной светлыми частицами микрометрового и субмикронного диапазонов. Диаметр микрометровых включений находится в диапазоне от 3 до 20 мкм, и они представляют собой агломераты частиц исходного порошка WC. Согласно данным ЭДС при повышении содержания порошка WC в НЭ состав матрицы покрытий монотонно обогащается вольфрамом и железом, тогда как концентрации никеля и алюминия снижаются (рис. 3, б, г, е).

Так, при переходе от образца ANW2 к ANW6 среднее количество вольфрама в матрице покрытия возрастало с 5,3 до 23,2 ат. %, железа – с 35,5 до 57,6 ат. %, а никеля снижалась с 35,3 до 4,8 ат. %. Это связано с тем, что в составе ЭИЛНЭ-покрытия элементов порошка обнаруживается непропорционально больше, чем компонентов гранул, что было отмечено нами ранее [26]. Покрытие ANW2 имеет наиболее близкое атомное соотношение алюминия, никеля и железа.

Таким образом, изменение доли порошка WC в электроде позволяет варьировать соотношение металлов в покрытии. Высокая концентрация железа в матрице покрытия ANW6 подтверждает участие

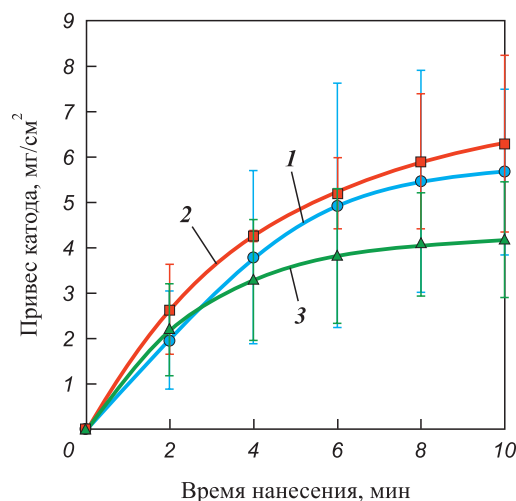


Рис. 2. Зависимость привеса катода от продолжительности ЭИЛНЭ  
1 – ANW2, 2 – ANW4, 3 – ANW6

Fig. 2. Dependence of cathode mass gain on ESD-NLE duration  
1 – ANW2, 2 – ANW4, 3 – ANW6

Таблица 2. Характеристики WC/Ni–Al–Fe-покрытий

Table 2. Characteristics of WC/Ni–Al–Fe coatings

| Показатель          | ANW2         | ANW4         | ANW6         |
|---------------------|--------------|--------------|--------------|
| Толщина, мкм        | 32,42 ± 1,77 | 31,48 ± 6,93 | 32,66 ± 2,48 |
| Шероховатость, мкм  | 4,50 ± 0,90  | 4,77 ± 1,10  | 4,51 ± 0,80  |
| Смачиваемость, град | 80,0         | 82,1         | 81,9         |



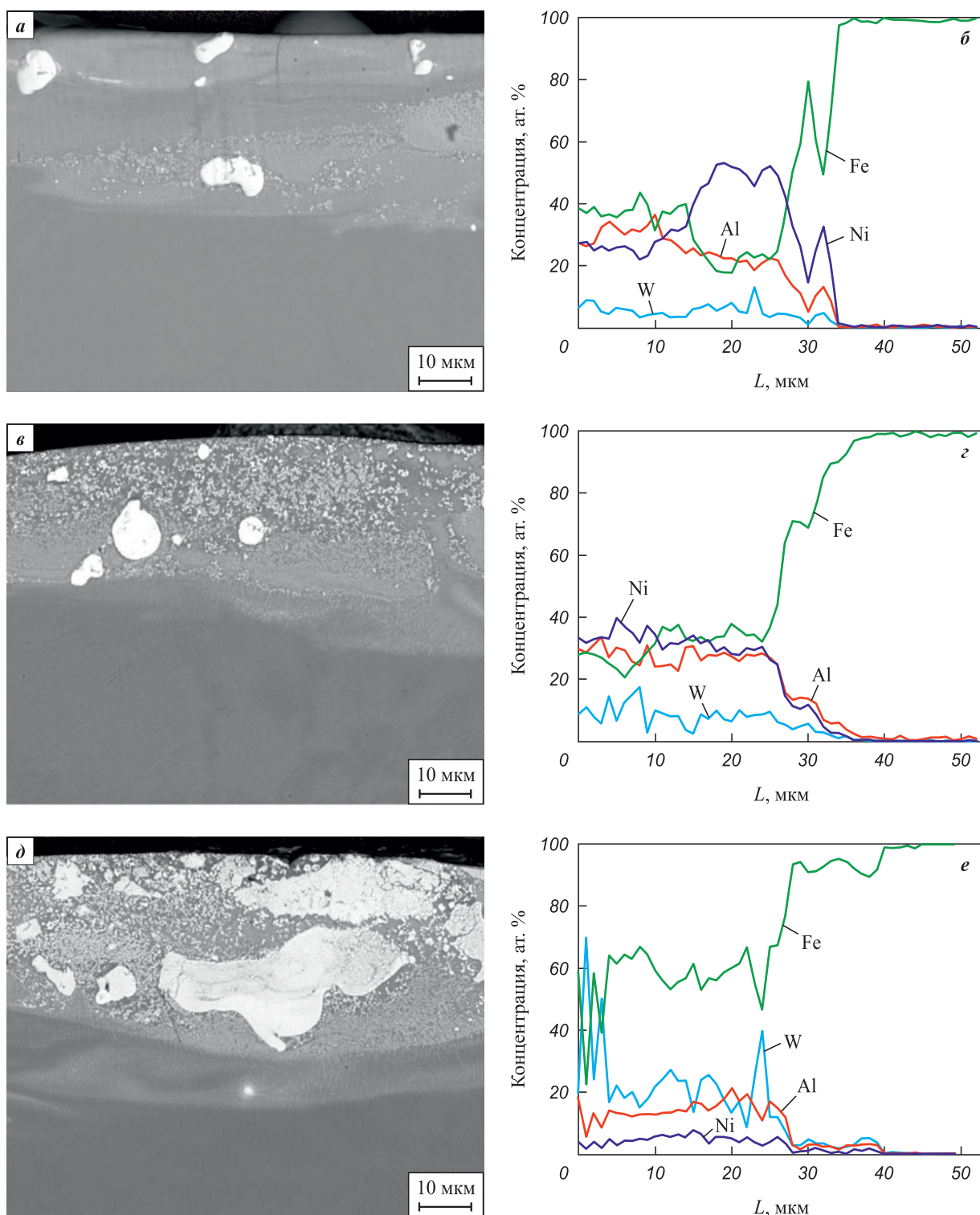


Рис. 3. СЭМ-изображения и распределение элементов в поперечном сечении покрытий ANW2 (а, б), ANW4 (в, з) и ANW6 (д, е)

Fig. 3. SEM images and elemental distribution in the cross-section of ANW2 (a, б), ANW4 (в, з), and ANW6 (д, е) coatings

материала подложки в формировании ЭИЛ-покрытия. С ростом добавки порошка карбида вольфрама в НЭ повышается доля белых включений в покрытиях, что можно проследить по рис. 3, а, в, д.

Небольшое количество поперечных микротрещин присутствуют в покрытиях, которые образуются

при быстром остывании материала после окончания разряда при ЭИЛ за счет разницы коэффициентов теплового линейного расширения покрытия и подложки [27]. Отсутствие продольных трещин и постепенное изменение концентраций металлов на границе раздела покрытия с подложкой указывают на высо-

кую адгезию WC/Ni–Al–Fe-покрытий со сталью 35. Шероховатость покрытий ( $R_a$ ) составляла от 4,5 до 4,77 мкм и не зависела от концентрации карбида вольфрама (см. табл. 2). Угол контакта поверхности покрытий с дистиллированной водой находился в интервале от 80,0 до 82,1°, что существенно выше, чем у стали 35 (65,9°). Таким образом, применение WC/Ni–Al–Fe-покрытий придает гидрофобность стальной поверхности.

В соответствии с рис. 4, а, в крупные включения являются зёрнами исходного карбида вольфрама

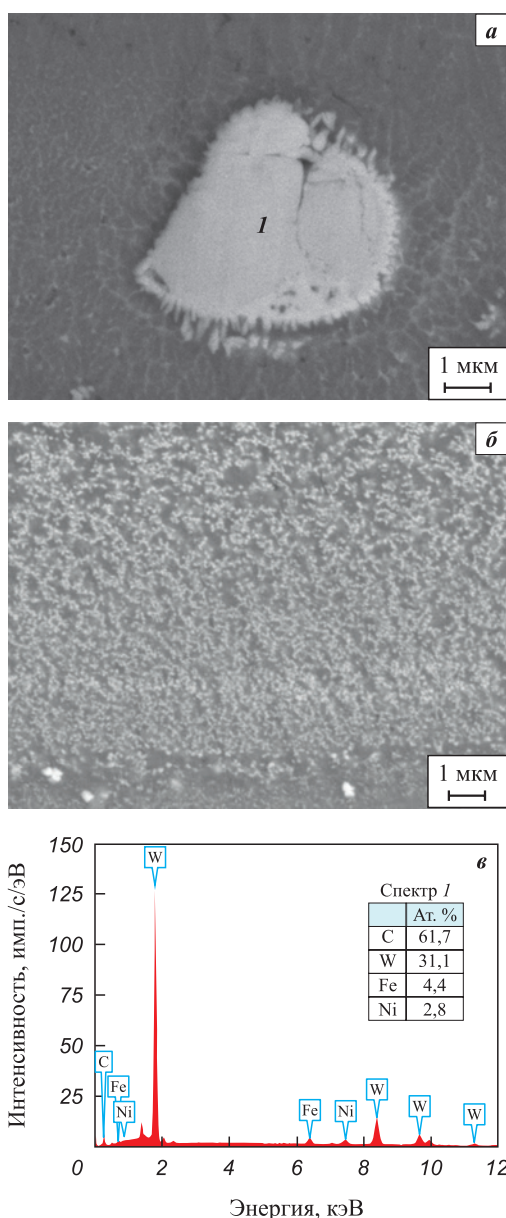


Рис. 4. Изображения микроstructures поперечного сечения образца ANW2 при увеличениях 25 000× (а) и 20 000× (б)

в – ЭДС-спектр к рис. 4, а

Fig. 4. Microstructure images of the cross-section of ANW2 at magnifications of 25,000× (a) and 20,000× (b)

в – EDS spectrum corresponding to Fig. 4, a

( $\alpha$ -WC). Субмикронные включения сформировались после окончания разряда в ходе кристаллизации расплава Fe–W–Ni–Al–C (рис. 4, б). Подобную микроstructure наблюдали при ЭИЛ стали 35 WC–Co-анодами [28]. Таким образом, формирование при ЭИЛ WC/Ni–Al–Fe-покрытий проходит в 2 стадии: спекание тугоплавких агломерировавшихся частиц WC и эвтектическое затвердевание расплава Fe–W–Ni–Al–C [29].

Результаты рентгенофазового анализа исследуемых WC/Ni–Al–Fe-покрытий показаны на рис. 5. Из его данных следует, что в их составе кроме WC и  $W_2C$  находятся интерметаллид AlNi (карточка базы PdWin #44-1188) и твердый раствор ферроникеля (Fe, Ni) с гранецентрированной кубической решеткой [30], выполняющие роль металлической матрицы. Появление ферроникеля объясняется высокой концентрацией никеля в покрытии ANW2 (см. рис. 2, б). Карбид  $\alpha$ -WC и субкарбид вольфрама  $W_2C$  выполняют функцию упрочняющего компонента металлокерамики. Соединение  $W_2C$  является продуктом обезуглероживания WC при его взаимодействии с расплавом железа в микрованне расплава при температурах электрического разряда [24]. Это подтверждается повышением доли  $W_2C$  в покрытиях с 14,1 до 24,1 об. % (табл. 3) с ростом концентрации железа при переходе от образца ANW2 к ANW6 (см. рис. 3, б, з, е). Рис. 4, а иллюстрирует процесс взаимодействия частицы карбида вольфрама с расплавом железа.

Концентрация целевой фазы WC в покрытиях увеличивалась с 48,6 до 65,5 об. % при повышении

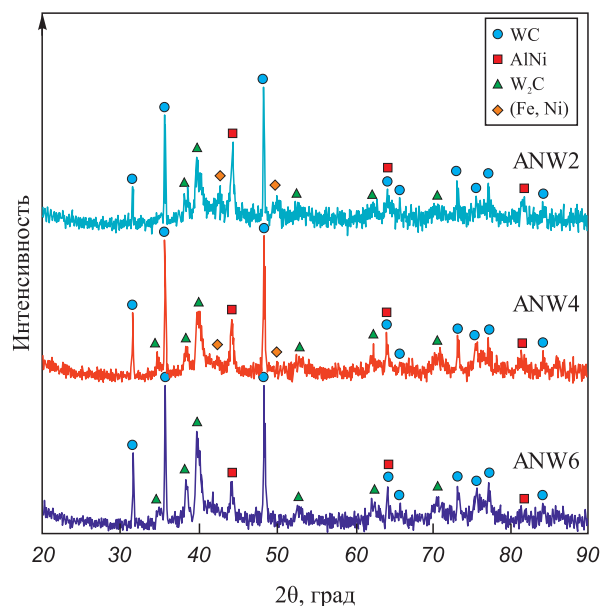


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы полученных покрытий

Fig. 5. XRD patterns of the obtained coatings

добавки порошка карбида вольфрама в НЭ, в то время как доля интерметаллидов уменьшалась с 28,2 до 10,3 об. %. Здесь следует упомянуть, что высокая концентрация фазы карбида вольфрама в приготовленных покрытиях является недоступной для обычного одноэлектродного ЭИЛ на сталях, используя твердосплавные аноды, из-за высокого сродства жидкого железа к WC [31].

На основе данных по структуре покрытий можно сформулировать механизм формирования WC/Ni–Al–Fe-покрытий в процессе ЭИЛНЭ. При электрическом контакте Ni- или Al-гранул с подложкой возбуждаются низковольтные разряды, что сопровождается переносом части расплавленного металла гранулы в микрованну расплава на поверхности катода. Частицы порошка карбида вольфрама, находящиеся на поверхности электродов в зоне возникновения и распространения канала разряда, смачиваются каплями металла и погружаются в микрованну жидкого металла на подложке, формируя покрытие.

Измерение микротвердости WC/Ni–Al–Fe-покрытий показало, что ее средние значения монотонно увеличиваются от 7,2 до 10,6 ГПа с ростом добавки порошка карбида вольфрама в НЭ (рис. 6). Микротвердость образцов ANW2 и ANW4 была близкой (~7,5 ГПа), что объясняется схожестью их структуры (см. рис. 3, а–г). Согласно литературным

данным микротвердость газопламенных покрытий состава  $(\text{NiAl})_{0,8}\text{WC}_{0,2}\text{Fe}(0\text{--}15 \text{ мас. \%})$  была значительно ниже (4–6 ГПа) по причине меньшей концентрации карбида вольфрама [17].

Результаты трибологических испытаний WC/Ni–Al–Fe-покрытий продемонстрированы на рис. 7. В зависимости от концентрации WC в покрытиях их коэффициент трения изменяется немонотонно от 0,61 до 0,73 при нагрузке 25 Н и от 0,62 до 0,70 при 50 Н (рис. 7, а). В обоих случаях самые высокие

Таблица 3. Полуколичественный состав покрытий

Table 3. Semi-quantitative composition of the coatings

| Образец | Содержание, об. % |                  |      |      |
|---------|-------------------|------------------|------|------|
|         | WC                | W <sub>2</sub> C | AlNi | FeNi |
| ANW2    | 48,6              | 14,1             | 28,2 | 9,0  |
| ANW4    | 61,5              | 14,9             | 18,7 | 4,9  |
| ANW6    | 65,5              | 24,1             | 10,3 | —    |

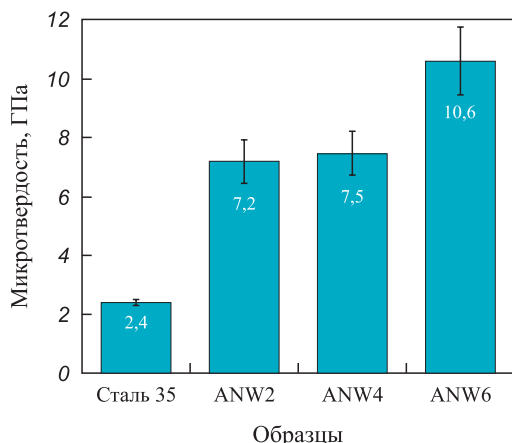
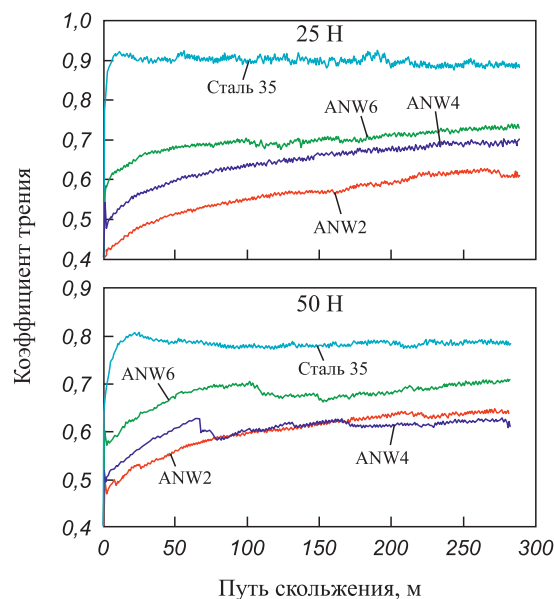
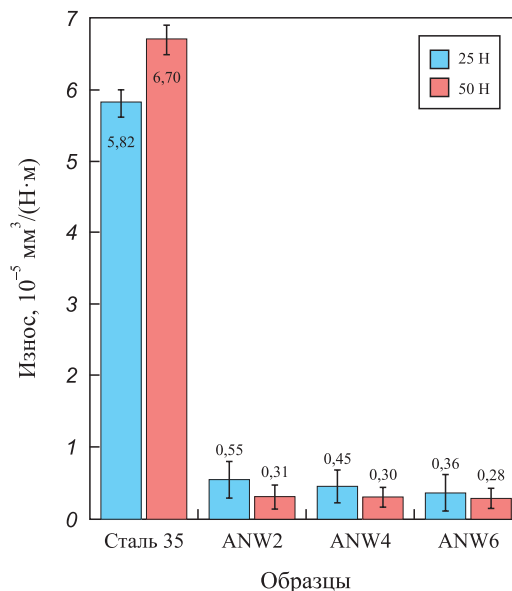


Рис. 6. Средние значения микротвердости покрытий

Fig. 6. Average microhardness values of the coatings



а



б

Рис. 7. Коэффициент трения (а) и интенсивность изнашивания (б) исследуемых покрытий по сравнению со сталью 35 при нагрузках 25 и 50 Н

Fig. 7. Coefficient of friction (а) and wear rate (б) of coatings compared to steel 35 at loads of 25 and 50 N

значения силы трения наблюдались у образца ANW4. Коэффициент трения покрытий был на 8–31 % ниже, чем у стали 35, что отражает антифрикционный эффект карбида вольфрама. Кроме того, амплитуда колебаний коэффициента трения для всех покрытий была заметно меньше по сравнению со сталью 35.

Приведенный износ WC/Ni–Al–Fe-покрытий укладывался в интервалы  $(36–55) \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$  при нагрузке 25 Н и  $(28–31) \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$  при 50 Н, что в 11–24 раза меньше, чем у исходной стали 35 (рис. 7, б). Приведенный износ покрытий при нагрузке 50 Н был меньше, чем при 25 Н, в отличие от стали без покрытия. С ростом добавки карбида вольфрама в нелокализованный электрод приведенный износ полученных WC/Ni–Al–Fe-покрытий монотонно снижался при обеих нагрузках. Это объясняется повышением их твердости в соответствии с теорией Арчарда. Несмотря на то, что экстремум приведенного износа не найден, дальнейшее повышение концентрации порошка WC в НЭ нецелесообразно по причине снижения привеса катода, а также обогащения матрицы покрытий железом и уменьшения концентраций никеля и алюминия. Значения интенсивности изнашивания газопламенных покрытий состава  $(\text{NiAl})_{0,8}\text{WC}_{0,2}\text{Fe}$  (0–15 мас. %) в работе [17] были существенно выше –  $6,02 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$ . Вероятно, это связано с пониженной концентрацией карбида вольфрама и более низкой твердостью. Поэтому предложенный подход к получению Ni–Al–Fe-покрытий, армированных карбидом вольфрама, на сталях является более предпочтительным.

Методами потенциодинамической и импедансной спектроскопии были проведены коррозионные испытания WC/Ni–Al–Fe-покрытий в 3,5 %-ном растворе NaCl. На рис. 8, а демонстрируются поляризационные графики в координатах Тафеля, построенные по данным потенциодинамических экспериментов. Коррозионный потенциал ( $E_{\text{corr}}$ ) и плотность коррозионного тока ( $I_{\text{corr}}$ ) устанавливали экстраполяцией катодных и анодных наклонов графиков Тафеля. Из табл. 4 видно, что значения потенциала коррозии образцов с покрытиями находились в интервале от –0,68 до –0,57 В относительно хлорсеребряного электрода. Поляризационные данные свидетельствуют, что наибольшая величина  $E_{\text{corr}}$  наблюдалась у образца ANW4, что указывает на его более высо-

кую стойкость к самопроизвольной коррозии по сравнению с другими покрытиями. Плотность коррозионного тока образцов с покрытиями составляла от  $3,9 \cdot 10^{-5}$  до  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ А/см}^2$ . Минимальное ее значение наблюдалось у образца ANW4, а максимальное у ANW2. У стали 35 без покрытия плотность коррозионного тока составляла  $5,5 \cdot 10^{-5} \text{ А/см}^2$ . Учитывая, что скорость коррозии прямо пропорциональна величине  $I_{\text{corr}}$ , то можно сделать вывод о том, что только покрытие ANW4 позволяет повысить коррозионную стойкость стали 35 на 29 %.

На рис. 8, б показаны диаграммы импеданса Боде, которые дают описание частотно-зависимого электрохимического поведения на границе раздела поверхности материала с электролитом. Известно, что при увеличении модуля импеданса ( $\lg|Z|$ ) на

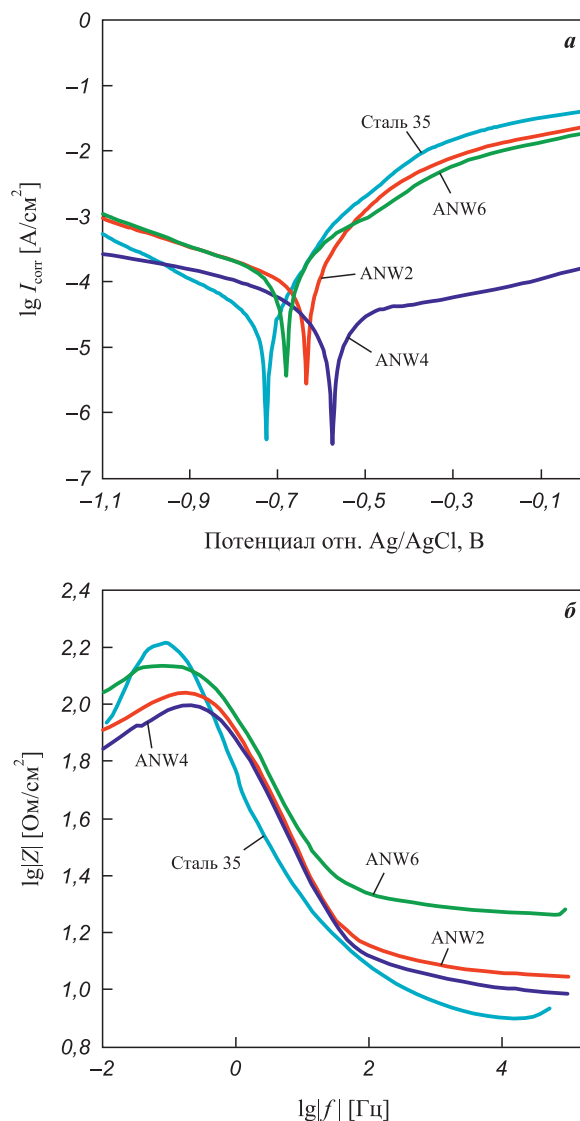


Рис. 8. Поляризационные кривые (а) и импедансные графики Боде (б) WC/Ni–Al–Fe-покрытий и стали 35

Fig. 8. Polarization curves (a) and Bode impedance plots (b) of WC/Ni–Al–Fe coatings and 35 steel

Таблица 4. Потенциал и плотность тока коррозии WC/Ni–Al–Fe-покрытий в 3,5 %-ном растворе NaCl

Table 4. Corrosion potential and current density of WC/Ni–Al–Fe coatings in a 3.5 % NaCl solution

| Параметр                | Сталь 35 | ANW2   | ANW4  | ANW6   |
|-------------------------|----------|--------|-------|--------|
| $E_{\text{corr}}$ , В   | –0,72    | –0,63  | –0,57 | –0,68  |
| $I_{\text{corr}}$ , мкА | 54,48    | 250,84 | 39,36 | 142,10 |

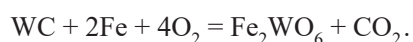


низких частотах перенос заряда затрудняется, что улучшает коррозионную стойкость материала [32]. WC/Ni–Al–Fe-покрытия можно разложить в ряд по возрастанию  $\lg|Z|$ : ANW4, ANW2 и ANW6. Таким образом, образец с максимальной концентрацией карбида вольфрама имеет наибольшее сопротивление переносу заряда. Судя по графикам Боде, максимум импеданса стальной подложки был выше, чем у покрытий, что свидетельствует об их слабой коррозионной стойкости. Примечательно, что Ni–Al–Fe-покрытия без WC обладали более высоким сопротивлением переносу заряда [33]. Вероятно, это вызвано тем, что электропроводный карбид вольфрама нарушает сплошность барьерного слоя  $Al_2O_3$ , формируемого на поверхности WC/Ni–Al–Fe-покрытий в растворе электролита.

В целом антикоррозионные свойства WC/Ni–Al–Fe-покрытий можно оценить как слабые, и причиной тому может быть достаточно высокая концентрация железа в их структуре (от 35,5 до 57,6 ат. %). Помимо этого, карбид вольфрама, являющийся керамическим материалом с высокой электропроводностью, не проявляет барьерную защиту от коррозии, но при этом он может образовывать гальванопары на границе раздела металлической матрицы покрытия с частицей WC.

На рис. 9, а демонстрируются результаты испытаний образцов стали 35 с WC/Ni–Al–Fe-покрытиями на циклическую жаростойкость при температуре 700 °C. По итогам 110 ч экспериментов привес образцов с покрытиями составил от 8,3 до 39,8 г/м<sup>2</sup>, а стальной подложки – 416,2 г/м<sup>2</sup>. Таким образом, применение WC/Ni–Al–Fe-покрытий позволяет повысить жаростойкость изделий из стали 35 от 10,5 до 49,9 раза. Следует отметить, что величины привеса Ni–Al–Fe-покрытий, полученных электродом без карбида вольфрама, в аналогичных условиях испытаний были сопоставимы с текущими [33]. Жаростойкость образцов с покрытиями увеличивалась в ряду ANW2, ANW6 и ANW4.

Таким образом, результаты работы указывают на то, что введение до 65 об. % WC в структуру Ni–Al–Fe-слоя не ухудшает его жаростойкость. Лучший результат продемонстрировало покрытие ANW4, что согласуется с данными потенциодинамической поляризации (см. табл. 4). Привес в ходе испытания на жаростойкость вызван фиксацией кислорода на поверхности образцов в виде гематита  $Fe_2O_3$  и вольфрамата железа  $Fe_2WO_6$  (см. рис. 9, б), который образуется в результате совместного окисления железа и карбида вольфрама:



Помимо вышеперечисленных соединений наблюдаются фазы  $Fe_3W_3C$  и  $AlNi$ , что дополнительно под-

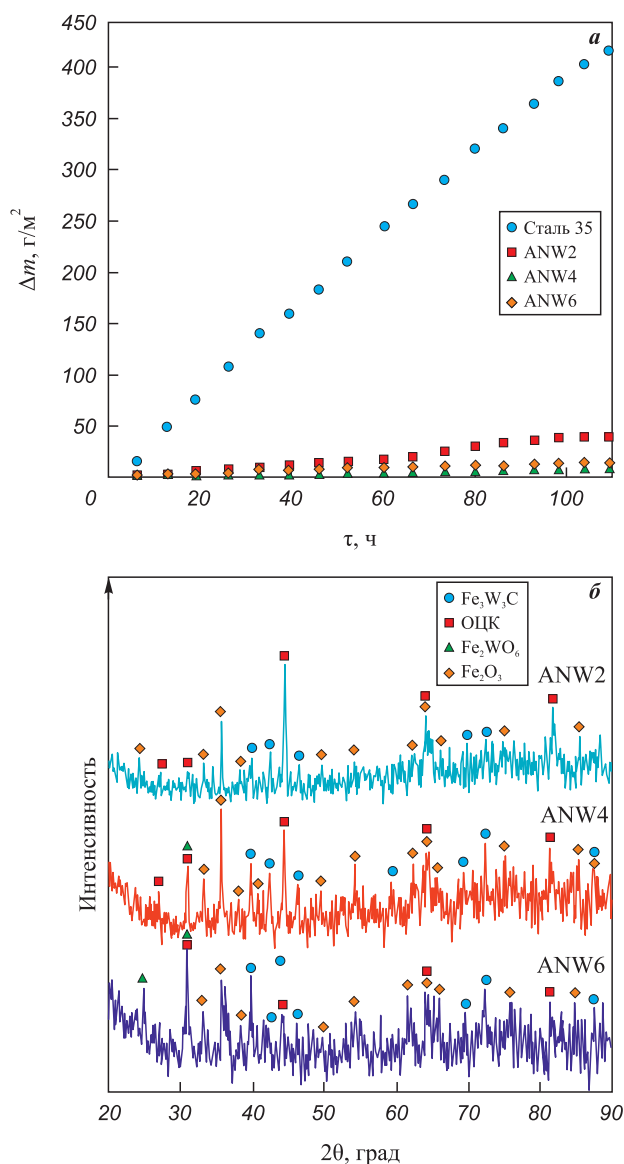


Рис. 9. Результаты циклических испытаний образцов на жаростойкость при температуре 700 °C (а) и рентгеновские дифрактограммы покрытий после этих испытаний (б)

Fig. 9. Cyclic oxidation resistance of coated samples at 700 °C (a) and XRD patterns of coatings after oxidation resistance testing (b)

тверждает высокую жаростойкость покрытий. Фаза  $Fe_3W_3C$  образуется в результате перекристаллизации  $W_2C$  при высокотемпературной выдержке. В целом все WC/Ni–Al–Fe-покрытия проявили высокую жаростойкость при температуре 700 °C, сопоставимую с металлическими стеклами [34], но при этом они более устойчивы при испытаниях на износ.

## Закключение

Впервые получены металлокерамические WC/Ni–Al–Fe-покрытия на стали 35 методом ЭИЛ с исполь-

зованием нелокализованного электрода, состоящего из никелевых и алюминиевых гранул (15 ат. % Al и 85 ат. % Ni) с добавкой 2, 4 и 6 об. % WC-порошка. Матрица покрытия состояла из алюминидов NiAl и ферроникеля, тогда как армирующими фазами выступали включения  $\alpha$ -WC и  $W_2C$ . При повышении концентрации порошка WC в нелокализованном электроде концентрация карбидов вольфрама в покрытиях увеличивалась.

Импедансные и поляризационные эксперименты в 3,5 %-ном растворе NaCl продемонстрировали слабые антикоррозионные свойства WC/Ni–Al–Fe-покрытий, а циклическая жаростойкость при температуре 700 °C была в 10,5–49,9 раза выше по сравнению со сталью 35.

Показано, что микротвердость поверхности покрытий монотонно увеличивается с 7,2 до 10,6 ГПа с ростом концентрации порошка карбида вольфрама в нелокализованном электроде от 2 до 6 об. %. Применение WC/Ni–Al–Fe-покрытий позволяет снизить коэффициент трения поверхности деталей из стали 35 на 8–31 % и сократить приведенный износ с 11 до 24 раз.

## Список литературы / References

- Mari D., Bolognini S., Feusier G., Cutard T., Verdon C., Viatte T., Benoit W. TiMoCN based cermets: Part I. Morphology and phase composition. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2003;21(1–2):37–46. [https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(03\)00010-6](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(03)00010-6)
- Wang L., Bai J., Wang Y., Men Z. A review of research progress on Ti (C, N)-based cermet binder by intermetallic compounds and high-entropy alloys. *Materials*. 2024;17(3):675. <https://doi.org/10.3390/ma17030675>
- Erfanmanesh M., Abdollah-Pour H., Mohammadian-Semnani H., Shoja-Razavi R. Kinetics and oxidation behavior of laser clad WC–Co and Ni/WC–Co coatings. *Ceramics International*. 2018;44(11):12805–12814. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.087>
- Yang L.J., Wang S.P., Wang P., Li H., Yang H.Y., Ye Y.S., Li Z.X. Microstructural evolution and abrasive resistance of WC7Co ceramic particle-reinforced Ti6Al4V composite coating prepared by pulse laser cladding. *Journal of Iron and Steel Research International*. 2020;27(2):228–237. <https://doi.org/10.1007/s42243-019-00359-y>
- Cheng J., Peng J., Wang M., Bo K., Li K., Zhang G., Yang Z. Effects of cyclic heating and water-cooling on the mechanical properties of WC–Co coatings. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;831:154769. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154769>
- Дворник М.И., Власова Н.М. Сравнительный анализ эксплуатационной стойкости субмикронного твердого сплава WC–10Co, спеченного из порошка, полученного электроэрозионным диспергированием в масле. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2023;17(1):75–84. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-1-75-84>
- Dvornik M.I., Vlasova N.M. Comparative analysis of the tool life of submicron hard alloy WC–10Co sintered from powder obtained by electro discharge in oil. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(1):75–84. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-1-75-84>
- Ojo-Kupoluyi O., Tahir S., Baharudin B., Azmah Hanim M., Anuar M. Mechanical properties of WC-based hardmetals bonded with iron alloys – A review. *Materials Science and Technology*. 2017;33:507–517. <https://doi.org/10.1080/02670836.2016.1186929>
- Sun J., Zhao J., Gong F., Ni X., Li Z. Development and application of WC-based alloys bonded with alternative binder phase. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 2019;44(3):211–238. <https://doi.org/10.1080/10408436.2018.1483320>
- Piechowiak D., Kania A., Łukaszewicz N., Miklaszewski A. Properties and microstructure evaluation in NiAl–xWC (x = 0–90 wt. %) intermetallic-based composites prepared by mechanical alloying. *Materials*. 2023;16(5):2048. <https://doi.org/10.3390/ma16052048>
- Li X., Zhang M., Zheng D., Cao T., Chen J., Qu S. The oxidation behavior of the WC–10 wt.% Ni<sub>3</sub>Al composite fabricated by spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015;629:148–154. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.010>
- Yao H.R., Bao Z.B., Shen M.L., Zhu, S.L., Wang F.H. A magnetron sputtered microcrystalline  $\beta$ -NiAl coating for SC superalloys. Part II. Effects of a NiCrO diffusion barrier on oxidation behavior at 1100 °C. *Applied Surface Science*. 2017;407:485–494. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.245>
- Deevi S.C. Advanced intermetallic iron aluminide coatings for high temperature applications. *Progress in Materials Science*. 2021;118:100769. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100769>
- Jia Q., Li D., Li S., Zhang Z., Zhang N. High-temperature oxidation resistance of NiAl intermetallic formed in situ by thermal spraying. *Coatings*. 2018;8(8):292. <https://doi.org/10.3390/coatings8080292>
- Zou Y., Kusabiraki K., Saji S. Effect of Ni addition on formation of amorphous and nanocrystalline phase during mechanical alloying of Al–25 at.%Fe–(5,10) at.%Ni powders. *Materials research bulletin*. 2002;37(7):1307–1313. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(02\)00762-6](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(02)00762-6)
- Schneibel J.H., George E.P., Specht E.D., Horton J.A. Strength, ductility, and fracture mode of ternary FeAl alloys. *MRS Online Proceedings Library*. 1994;364:73–78. <https://doi.org/10.1557/PROC-364-73>
- Celik E., Culha O., Uyulgan B., Ak Azem N.F., Ozdemir I., Turk A. Assessment of microstructural and mechanical properties of HVOF sprayed WC-based cermet coatings for a roller cylinder. *Surface and Coatings Technology*. 2006;200(14–15):4320–4328. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.02.158>
- Yuan J., Wang Q., Liu X., Lou S., Li Q., Wang Z. Microstructures and high-temperature wear behavior of NiAl/WC–Fe<sub>x</sub> coatings on carbon steel by plasma cladding. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;842:155850. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155850>
- Xu B., Zhu Z., Ma S., Zhang W., Liu W. Sliding wear behavior of Fe–Al and Fe–Al/WC coatings prepared by high

- velocity arc spraying. *Wear*. 2004;257(11):1089–1095. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2004.05.012>
19. Mostajeran A., Shoja-Razavi R., Hadi M., Erfanmanesh M., Barekat M., Firouzabadi M.S. Evaluation of the mechanical properties of WC–FeAl composite coating fabricated by laser cladding method. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2020;88:105199. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2020.105199>
  20. Zhou J., Huang Y., Liang G., Zhao J., Hao X. Effect of copper on microstructure and performance of WC/NiAl/TiC composite coatings by laser cladding. *Advanced Engineering Materials*. 2024;26(10):2302059. <https://doi.org/10.1002/adem.202302059>
  21. Jamnapara N.I., Frangini S., Alphonsa J., Chauhan N.L., Mukherjee S. Comparative analysis of insulating properties of plasma and thermally grown alumina films on electrospark aluminide coated 9Cr steels. *Surface and Coatings Technology*. 2015;266:146–150. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.02.028>
  22. Бурков А.А., Кулик М.А. Электроискровое осаждение и структура металлокерамических WC/Fe–Al покрытий. *Сварочное производство*. 2023;2:26–32. <https://doi.org/10.34641/SP.2023.1059.2.013>  
Burkov A.A., Kulik M.A. Electrospark deposition and structure of ceramic-metal WC/Fe–Al coatings. *Svarochnoye proizvodstvo*. 2023;2:26–32. (In Russ.). <https://doi.org/10.34641/SP.2023.1059.2.013>
  23. Burkov A.A. Wear resistance of electrospark WC–Co coatings with different iron contents. *Journal of Friction and Wear*. 2016;37(4):385–388. <https://doi.org/10.3103/s1068366616040048>
  24. Верхотуров А.Д. Формирование поверхностного слоя металлов при электроискровом легировании. Владивосток: Дальнаука, 1995. 323 с.
  25. Kwok D.Y., Neumann A.W. Contact angle measurement and contact angle interpretation. *Advances in Colloid and Interface Science*. 1999;81(3):167–249. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00087-6](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00087-6)
  26. Бурков А.А., Крутикова В.О., Быцур А.Ю., Хе В.К. Ti–Cr–Cu электроискровые покрытия на стали Ст3. *Проблемы черной металлургии и материаловедения*. 2023;(1):93–104. [https://doi.org/10.54826/19979258\\_2023\\_1\\_93](https://doi.org/10.54826/19979258_2023_1_93)  
Burkov A.A., Krutikova V.O., Bytsura A.Yu., Khe V.K. Ti–Cr–Cu electrospark coatings on steel St3. *Problemy*
  - chernoi metallurgii i materialovedeniya*. 2023;(1):93–104. (In Russ.). [https://doi.org/10.54826/19979258\\_2023\\_1\\_93](https://doi.org/10.54826/19979258_2023_1_93)
  27. Burkov A.A., Chigrin P.G., Kulik M.A. The influence of the working conditions of the electrospark granules deposition on the formation of cracks in Ti–Al intermetallic coatings. *Solid State Phenomena*. 2021;316:814–820. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.316.814>
  28. Burkov A.A., Pyachin S.A. Investigation of WC–Co electrospark coatings with various carbon contents. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2014;23(6):2034–2042. <https://doi.org/10.1007/s11665-014-0974-z>
  29. Nurminen J., Näkki J., Vuoristo P. Microstructure and properties of hard and wear resistant MMC coatings deposited by laser cladding. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2009;27(2):472–478. <https://doi.org/10.1016/J.IJRMHM.2008.10.008>
  30. Jin H., Ji R., Dong T., Liu S., Zhang F., Zhao L., Liu Y. Efficient fabrication and characterization of Ni–Fe–WC composite coatings with high corrosion resistance. *Journal of Materials Research and Technology*. 2022;16:152–167. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.11.145>
  31. Kayali Y., Talaş Ş. Investigation of wear and corrosion behaviour of AISI 316 L stainless steel coated by ESD surface modification. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2019;55(6):1148–1153. <https://doi.org/10.1134/S2070205119060170>
  32. Rosalbino F., Scavino G. Corrosion behaviour assessment of cast and HIPed Stellite 6 alloy in a chloride-containing environment. *Electrochimica Acta*. 2013;111:656–662. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.019>
  33. Бурков А.А., Кулик М.А., Быцур А.Ю. Структура и свойства Al–Ni–Fe-покрытий на стали 35, полученных методом электроискрового легирования. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2024;7:22–30. <https://doi.org/10.30906/mitom.2024.7.22-30>  
Burkov A.A., Kulik M.A., Bytsura A.Yu. Structure and properties of Al–Ni–Fe coatings on Steel 35 obtained by electrospark deposition. *Metal Science and Heat Treatment*. 2024;66(7):415–422. <https://doi.org/10.1007/s11041-024-01065-7>
  34. Lee C.Y., Sheu H.H., Tsay L.W., Hsiao P.S., Lin T.J., Lee H.B. The effect of heat treatment on the corrosion resistance of Fe-based amorphous alloy coating prepared by high velocity oxygen fuel method. *Materials*. 2021;14(24):7818. <https://doi.org/10.3390/ma14247818>

### Сведения об авторе



### Information about the Author

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

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

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

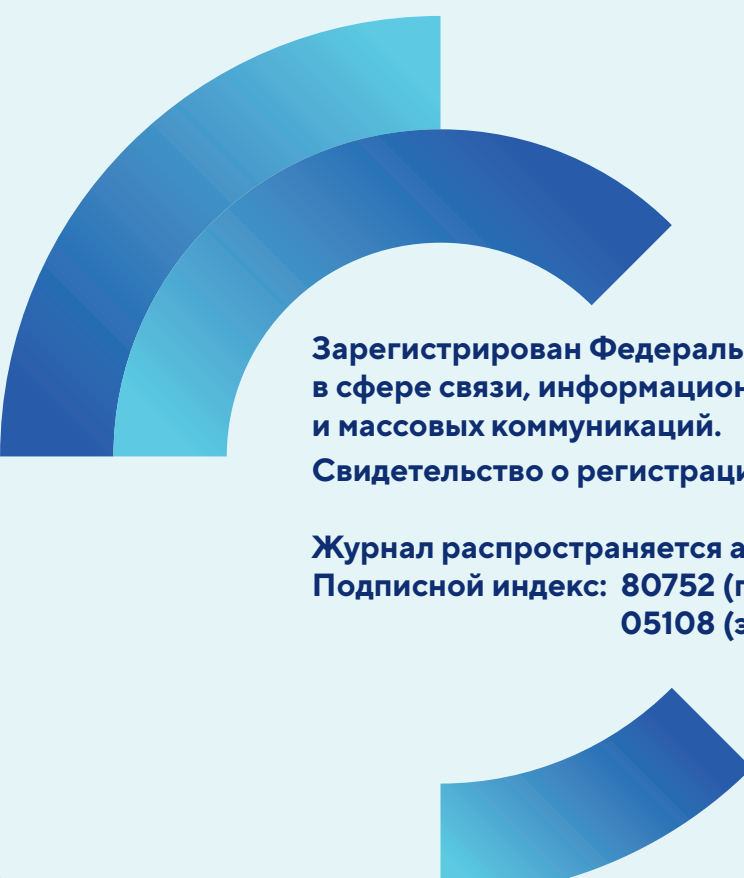
**Aleksandr A. Burkov** – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Head of the Laboratory of Physical and Chemical Fundamentals of Materials Technology, Institute of Materials Science of the Khabarovsk Federal Research Center of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences

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

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

Статья поступила 19.08.2024 г.  
Доработана 21.01.2025 г.  
Принята к публикации 24.01.2025 г.

Received 19.08.2024  
Revised 21.01.2025  
Accepted 24.01.2025



**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)**