

ISSN 1997-308X eISSN 2412-8767

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ **С** ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

2025 Tom 19 Nº 3

powder.misis.ru

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 ™ 19 № 3

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ Основан в 2007 г. Выходит 6 раз в год

http://powder.misis.ru

ISSN 1997-308X eISSN 2412-8767





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

Главный редактор

Евгений Александрович Левашов

д.т.н., чл.-корр. РАН, профессор, НИТУ МИСИС, г. Москва

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 ВИНИТИ.

Редакционная коллегия

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

Редакция журнала

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

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

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

💭 ПМ и ФП 💿 НИТУ МИСИС, Москва, 2025



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

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

Подписано в печать 21.06.2025. Формат 60×90 ¹/_« Бум. офсетная № 1. Печать цифровая. Усл. печ. л. 9,25 Заказ 22437. 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





National University of Science and Technology "MISIS" Address: 1 Bld, 4 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russian Federation http://www.misis.ru

Editor-in-Chief

Evgeny A. Levashov

Dr. Sci. (Eng.), Corr. Mem. of the RAS, Prof., 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. Danninger – 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 Pfysics 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.), Acad. of the RAS, M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the RAS, Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia
 L. L. Mishnaevsky – Dr. Habil. (Eng.), Technical University of Denmark, Roskilde, Denmark

A. S. Mukasyan – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), University of Notre Dame, Notre Dame, USA

S. A. Oglezneva – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Perm National Research Polytechnical University, Perm, Russia

R. Orrù - Prof., Dr. Sci. (Eng.), University of Cagliari, Cagliari, Italy

I. B. Panteleev – Prof., Dr. Sci. (Eng.), St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), St. Petersburg, Russia

F. Peizhong – Prof., Dr. Sci., China University of Mining and Technology, Xuzhou, P.R. China

C. Pengwan – Prof., Dr. Sci., Beijing Institute of Technology, Beijing, P.R. China M. I. Petrzhik – Dr. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia

Yu. S. Pogozhev – Assoc. Prof., Cand. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia V. V. Polyakov – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Altai State University, Barnaul, Russia

 A. A. Popovich – Prof., Dr. Sci. (Eng.)., Corresp. Member of the RANS, St. Petersburg State Polytechnical University (National Research University), St. Petersburg, Russia
 S. E. Porozova – Dr. Sci. (Eng.), Perm National Research Polytechnical University, Perm. Russia

A. A. Rempel – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Acad. of the RAS, Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS, Ekaterinburg, Russia

F. Rustichelli – Prof., Dr. Sci. (Phys.), University of Marches, Ancona, Italy

S. D. Shlyapin – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Moscow Aviation Institute (NRU), Moscow, Russia

D. V. Shtansky – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), NUST MISIS, Moscow, Russia
A. N. Timofeev – Dr. Sci. (Eng.), JSC "Komposite", Korolev, Russia
P. A. Vityaz' – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Acad. of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus

A. A. Zaitsev – Assoc. Prof., Cand. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia
 Zheng YongTing – Prof., Dr. Sci., Harbin Institute of Technology, Harbin, P.R. China
 F. Zhengyi – Prof., Dr. Sci., Wuhan University of Technology, Wuhan, P.R. China

Editorial Staff

Address: NUST MISIS,

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

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

Certificate of registration No. FS77-27955 (12.04.2007) Re-registration PI No. FS77-79230 (25.09.2020)

PM & FC © NUST MISIS, Moscow, 2025



Articles are available under Creative Commons Attribution Non-Commercial No Derivatives Leading Editor: A.A. Kudinova Executive Editor: O.V. Sosnina Layout Designer: V.V. Rasenets

Signed print 21.06.2025. Format $60 \times 90^{-1}/_{8}$ Offset paper No. 1. Digital printing. Quires 9.25 Order 22437. Free price Printed in the printing house of the MISIS Publish House 1 Bld, 4 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russian Federation

ld, 4 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russian Federa Phone/fax: +7 (499) 236-76-17

Содержание

Процессы получения и свойства порошков

Теория и процессы формования и спекания порошковых материалов

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

Уварова И.А., Амосов А.П.,

Титова Ю.В., Новиков В.А.
Самораспространяющийся высокотемпературный
синтез высокодисперсной композиции керамических
порошков Si ₃ N ₄ –SiC с применением азида натрия
и политетрафторэтилена 25

Тугоплавкие, керамические

и композиционные материалы

Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия

POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS. 2025. VOL. 19. NO. 3

Contents

Production Processes and Properties of Powders

Theory and Processes of Formation and Sintering of Powder Materials

Parkhomenko A.V., Amosov A.P., Pastukhov A.M.

Self-Propagating High-Temperature Synthesis

Refractory, Ceramic, and Composite Materials

Nanostructured Materials and Functional Coatings





Процессы получения и свойства порошков Production Processes and Properties of Powders



УДК 621.762

https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-3-5-14



 \odot



Ю. З. Васильева , П. В. Поваляев, А. А. Кузнецова, А. Я. Пак

Национальный исследовательский Томский политехнический университет Россия, 634050, г. Томск, пр-т Ленина, 30

🖂 yzv1@tpu.ru

- **Аннотация.** Представлены результаты исследования процесса искрового плазменного спекания порошков системы «бор–углерод–хром», а именно карбидов бора и хрома, а также диборида хрома. Синтез порошков (B_4C , CrB_2 и Cr_3C_2) для спекания осуществлялся с использованием оригинального безвакуумного электродугового реактора постоянного тока при длительности обработки исходной смеси порошков воздействием дугового разряда 60 с и силе тока, установленной на источнике постоянного тока, 200 А. Спекание объемных образцов на основе карбида бора (B_4C) и диборида хрома (CrB_2) проводилось при одинаковых параметрах температуре t = 1800 °C и давлении P = 60 МПа, а спекание керамического образца на основе карбида бора в ряде случаев применялись спекающие добавки 25 мас. % Cr_3C_2 и 20 мас. % CrB_2 . Посредством рентгеновской дифрактометрии был изучен фазовый состав спеченных образцов. Микроструктуру и элементный состав полученных образцов определяли с помощью растровой электронной микроскопии. Твердость спеченной керамики оценивали с использованием твердомера с наконечником Виккерса при малой нагрузке в 1 кг установлено, что твердость образца B_4C составляет 22,7 ± 1,8 ГПа, $CrB_2 12,6 \pm 0,3$ ГПа, $Cr_3C_2 11,4 \pm 0,1$ ГПа. Введение спекающей добавки в виде 25 мас. % Cr_3C_2 при полученнии керамики на основе B_4C привело к снижению твердости до 17,7 ± 5,6 ГПа, однако наблюдалось повышение трещиностойкости полученного образца с 2,5 ± 0,2 до 3,3 ± 0,3 МПа·м^{1/2}. Добавка 20 мас. % CrB_2 при спекании B_4C позволила увеличить твердость образца с 2,5 ± 0,2 до 3,3 ± 0,3 МПа·м^{1/2}.
- **Ключевые слова:** композиционная керамика, B₄C, CrB₂, Cr₃C₂, безвакуумный электродуговой метод, искровое плазменное спекание, твердость
- Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FSWW-2023-0011).
- **Для цитирования:** Васильева Ю.З., Поваляев П.В., Кузнецова А.А., Пак А.Я. Получение керамики из карбида бора с добавками на основе хрома (Cr₃C₂, CrB₂). Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2025;19(3):5–14. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-3-5-14

Obtaining ceramics from boron carbide with chromium-based additives (Cr_3C_2, CrB_2)

Yu. Z. Vassilyeva²², P. V. Povalyaev, A. A. Kuznetsova, A. Ya. Pak

National Research Tomsk Polytechnic University 30 Lenin Prosp., Tomsk 634050, Russia

💌 yzv1@tpu.ru

Abstract. This study presents the results of spark plasma sintering of powders within the boron–carbon–chromium system, focusing on boron carbide (B_4C), chromium carbide (Cr_3C_2), and chromium diboride (CrB_2). The powders were synthesized using the original vacuum-free direct current arc reactor, where the starting powder mixture was exposed to an arc discharge for 60 s under a direct current of 200 A. Bulk samples based on B_4C and CrB_2 were sintered under identical conditions, with a temperature of 1800 °C and a pressure of 60 MPa, while the sintering of Cr_3C_2 -based ceramics was conducted at 1300 °C and 30 MPa. In



some cases, sintering additives – 25 wt. % Cr_3C_2 and 20 wt. % CrB_2 – were introduced during the sintering of B_4C -based bulk samples. The phase composition of the sintered samples was analyzed using X-ray diffraction (XRD), while the microstructure and elemental composition were examined via scanning electron microscopy (SEM). The hardness of the sintered ceramics was measured using a Vickers indenter under a load of 1 kg, revealing hardness values of 22.7 ± 1.8 GPa for B_4C , 12.6 ± 0.3 GPa for CrB_2 , and 11.4 ± 0.1 GPa for Cr_3C_2 . The introduction of 25 wt. % Cr_3C_2 as a sintering additive in B_4C -based ceramics reduced the hardness to 17.7 ± 5.6 GPa; however, it significantly improved the fracture toughness, increasing it from 2.5 ± 0.2 to 3.3 ± 0.3 MPa ·m^{1/2}. Conversely, the addition of 20 wt. % CrB_2 during B_4C sintering led to an increase in the bulk sample's hardness from 22.7 ± 1.8 GPa to 26.8 ± 1.3 GPa.

Keywords: composite ceramics, B₄C, CrB₂, Cr₃C₂, vacuum-free arc discharge method, spark plasma synthesis, hardness

- **Acknowledgements:** This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Project No. FSWW-2023-0011).
- For citation: Vassilyeva Yu.Z., Povalyaev P.V., Kuznetsova A.A., Pak A.Ya. Obtaining ceramics from boron carbide with chromiumbased additives (Cr₃C₂, CrB₂). Powder Metallurgy and Functional Coatings. 2025;19(3):5–14. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-3-5-14

Введение

Карбид бора (B_4C) – это один из наиболее перспективных сверхтвердых материалов в своем классе, ставший широко известным благодаря своим уникальным свойствам, – например, высокая температура плавления (в соответствии с диаграммой состояния карбида бора ~2450 °C), термостабильность [1]. Керамика, спеченная на основе карбида бора, обладает высокой твердостью (~29 ГПа) при относительно низкой плотности (2,52 г/см³) [2]. Свойства данного материала обусловливают его применение при изготовлении огнеупорных изделий, производстве абразивных материалов и абсорбентов нейтронного излучения [1], покрытий на режущих инструментах [3] и средств защиты от баллистических снарядов [4].

Повышение характеристик керамических изделий из В₄С возможно путем введения спекающих добавок. Существует множество исследований по влиянию добавок на механические свойства готовой керамики на основе карбида бора. В работах [5-8] говорится о возможности улучшения свойств керамики на основе карбида бора путем добавления карбидов, боридов кремния и хрома. Например, в работе [6] показано, что при добавлении спекающей добавки Cr₃C₂ в B₄C заметно увеличивается скорость усадки при достаточно высокой относительной плотности (до 95 %) и прочности на изгиб (до 440 МПа). Из ранее опубликованных исследовательских работ [5; 9] установлено, что введение спекающей добавки в виде диборида хрома может улучшать механические свойства керамики на основе карбида бора. В исследовании [5] добавление спекающей добавки CrB₂ в количестве 20 мол. % повышает вязкость разрушения спеченной керамики до 3,5 МПа·м^{1/2} при прочности на изгиб 630 МПа. В свою очередь, в работе [9] был получен композит B₄C-10 мол.%CrB₂ с вязкостью разрушения 5,25 МПа·м^{1/2} (без добавок –

4,33 МПа \cdot м^{1/2}) и значением микротвердости 37,1 ГПа (без добавок – 35,5 ГПа).

К основным методам получения карбида бора карботермическое восстановление относятся ИЗ оксида бора [2; 10], самораспространяющийся высокотемпературный синтез [11; 12], механическая активация с последующей термической обработкой [13] и др. Перспективным методом получения карбидов является электродуговой метод синтеза материалов, позволяющий достичь высоких температур в широком диапазоне при высоких скоростях нагрева [14]. В предыдущих исследованиях авторов была показана возможность получения карбида бора безвакуумным электродуговым методом с использованием горизонтальной схемы разрядного контура. Для реализации процесса синтеза материалов данным методом не требуется проведение дополнительных мероприятий по созданию инертной среды в зоне реакции, а также обеспечение герметичности реакционной камеры ввиду возможности работы безвакуумного электродугового реактора в атмосфере воздуха, что значительно упрощает конструкцию дугового реактора и позволяет сократить продолжительность рабочего цикла [15].

Цель настоящей работы – исследование процесса получения порошковых материалов карбида бора, а также диборида и карбида хрома методом безвакуумного электродугового синтеза с последующим спеканием полученных порошков. Важным аспектом данной работы является изучение механических свойств получаемых керамических образцов и исследование влияния спекающих добавок в виде соединений CrB_2 и Cr_3C_2 на механические свойства керамических композиционных материалов на основе карбида бора B_4C .

Материалы и методы исследований

Синтез порошков (B₄C, Cr₃C₂, CrB₂) для спекания проводился безвакуумным электродуговым методом



на оригинальном реакторе с модернизированной конфигурацией разрядного контура; принципиальная схема реактора и процесс получения материалов с их характеристиками приведены в работах [16-18]. Данный реактор оснащен источником постоянного тока (ИПТ) с диапазоном регулирования тока от 20 до 220 А. Отрицательный вывод ИПТ подключался к алюминиевой пластине с отверстиями под установку графитовых тиглей, а положительный вывод ИПТ - к стальной гильзе, расположенной вертикально над алюминиевой пластиной. Исходные порошки размещались в полости тигля и закрывались графитовой крышкой. Посредством контакта электрода и крышки графитового тигля происходило инициирование дугового разряда. Горение дугового разряда поддерживалось в течение заданного времени, по истечении которого процесс прерывался. В табл. 1 представлены параметры работы дугового реактора при синтезе указанных материалов.

Спекание керамических образцов осуществлялось методом искрового плазменного спекания (ИПС, англ. - SPS) на установке GT Advances Technologies SPS 10-4. При изготовлении объемного керамического образца в вакууме производилось одновременное прессование и спекание порошкового материала. Проведено спекание 5 объемных образцов цилиндрической формы с диаметром 12,7 мм и высотой 3 мм при параметрах спекания, выбранных согласно литературным данным и указанных в табл. 2. Были спечены таблетки из порошков карбида бора, а также карбида бора с добавлением карбида хрома и диборида хрома. Перед спеканием объемного образца каждого состава выполнялось измельчение исходного порошка/смеси порошков в шаровой мельнице в течение 5 мин в размольном стакане из карбида вольфрама.

Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов синтеза и спекания осуществлялся методом рентгеновской дифрактометрии с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD 7000 с Си $K_{\alpha l}$ -излучением ($\lambda = 1,54060$ Å). Морфологию микроразмерных объектов в составе продуктов синтеза и спекания оценивали на растровом электронном микроскопе Tescan Vega 3 SBU с приставкой Oxford X-Max 50 для энергодисперсионной рентгеновской спектро-

скопии (ЭДС) с Si/Li-кристаллическим детектором. Просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) проводили с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM 2100F, оснащенного приставкой EX-24063JGT для ЭДС.

Для полученных керамических образцов была измерена плотность гидростатическим методом на специальной приставке к аналитическим весам HR-250AZ (A&D Company) в дистиллированной воде. Твердость спеченной керамики оценивали с помощью твердомера Pruftechnik KB-30S с наконечником Виккерса при малой нагрузке в 1 кг. Трещиностойкость объемных образцов определяли методом индентирования при измерении по снимкам электронной микроскопии длины трещин, исходящих из основания пирамиды Виккерса и сформированных в результате воздействия нагрузки 1 кг на твердомере Pruftechnik KB-30S.

Результаты исследования и их обсуждение

Рентгенофазовый анализ (рис. 1) синтезированного порошка подтверждает образование карбида бора B_4C (JCPDS № 35-798, пространственная группа *R*-3*m*, ромбоэдрическая сингония) в результате воздействия теплового поля дугового разряда, инициированного в воздухе при нормальном атмосферном давлении, силе тока 200 А и длительности воздействия на смесь бора и углерода в течение 60 с. Стоит отметить присутствие следов исходного бора на картине рентгеновской дифракции, о чем свидетельствует широкая линия (гало) с угловой шириной $2\theta = 10 \div 20^\circ$. Также в образце идентифицируется дифракционный максимум на $2\theta \approx 26,1^\circ$, принадлежащий фазе графита.

Дополнительно на рис. 1 приведены картины рентгеновской дифракции для порошков карбида и диборида хрома. Согласно рентгеновским дифрактограммам, полученный порошок карбида хрома представлен кристаллической фазой Cr₃C₂ (JCPDS 35-0804, орторомбическая структура), порошок диборида хрома – фазой CrB₂ (JCPDS 34-369, гексагональная структура).

Исследование морфологического состава синтезированного порошка карбида бора было выпол-

Таблица 1. Параметры синтеза порошковых материалов Table 1. Parameters of synthesis of powder materials

Материал	Атомарное соотношение	Сила тока, А	Длительность поддержания дугового разряда, с	Количество энергии, кВт·ч
B ₄ C [16]	4,00:1,00			0,061
Cr ₃ C ₂ [17]	3,00:2,45	200	60	0,067
CrB ₂ [18]	1,00:2,55			0,064





Рис. 1. Типичные картины рентгеновской дифракции синтезированных порошков CrB₂, Cr₃C₂ и B₄C 1 – диборид хрома, 2 – карбид хрома, 3 – карбид бора

Fig. 1. Typical X-ray diffraction patterns of the synthesized CrB_2 , Cr_3C_2 and B_4C powders *1* – chromium diboride, *2* – chromium carbide, *3* – boron carbide

нено методом растровой электронной микроскопии. На рис. 2 приведен типичный РЭМ-снимок.

Новообразованные частицы карбида бора представлены агломератами с широким распределением по размерам от ~100 до ~500 мкм с максимумом распределения 100–150 мкм (рис. 2, *a*, вставка). Согласно элементному анализу, типичные частицы содержат в составе атомы бора (78,93 ат. %) и углерода (21,07 ат. %), соотношение которых соответствует стехиометрии карбида бора B_4C , которая ранее была определена по результатам РФА. В образцах



Рис. 2. Типичный снимок растровой электронной микроскопии образца карбида бора в режимах вторичных (*a*) и обратно-рассеянных (*б*) электронов

Fig. 2. Typical scanning electron microscopy images of the boron carbide sample in secondary electron mode (a)and backscattered electron mode (δ)

также идентифицируется небольшое количество примесей (не более 2,0 ат. %).

На рис. 3 показаны результаты просвечивающей электронной микроскопии наноразмерной фракции синтезированного порошка карбида бора В₄С. Как видно, новообразованные частицы характеризуются признаками огранки и распределением размеров от 200 до 700 нм, преимущественно 400-500 нм. На картине электронной дифракции (рис. 3, в) идентифицируются межплоскостные расстояния: 3,80, 1,89, 1,71, 1,62 1,40, 1,32, 1,31, 1,26, 1,21 Å, которые в пределах допустимых погрешностей соответствуют эталонным межплоскостным расстояниям фазы карбида бора В₄С (JCPDS 35-798, PDF-4+), и межплоскостные расстояния 2,34 и 2,09 Å, которые в пределах допустимых погрешностей соответствуют эталонным для фазы карбида бора В₁₃С₂ (JCPDS 71-108, PDF-4+). Идентифицированная фаза карбида бора В₁₃С₂ представляет собой разновидность фазы карбида бора В₄С и является сверхстехиометричной фазой (по отношению к В₄С), формирование которой возможно при образовании локальных областей с неоднородным распределением исходных порошков в реакционной зоне [19].

Далее методом искрового плазменного спекания были получены керамические образцы из карбида бора (B₄C), карбида хрома (Cr₃C₂) и диборида хрома



Рис. 3. Типичные результаты просвечивающей электронной микроскопии

a – темнопольный снимок, *δ* – светлопольный снимок,
 β – электронная дифракция,
 г – снимок в режиме прямого разрешения

- **Fig. 3.** Typical transmission electron microscopy results $a - \text{dark-field image}, \delta - \text{bright-field image},$
 - \boldsymbol{s} electron diffraction pattern, \boldsymbol{z} HRTEM image



 (CrB_2) . На основании исследовательских работ [5–8] определено, что введение спекающих добавок в виде карбида и диборида хрома в процесс спекания керамики на основе карбида бора способствует улучшению механических свойств итоговой керамики. Из результатов работы [5] известно, что при спекании керамических образцов на основе B_4C добавка в виде 20 мас. % CrB_2 обеспечивает формирование композитов с наибольшими значениями трещиностойкости и твердости, в свою очередь добавление 25 мас. % Cr_3C_2 обусловливает спекание образца с наивысшей плотностью [6], что также способствует повышению механических характеристик объемного образца. Таким образом, для повышения механических свойств керамики были подготовлены образцы из порошков с добавками: $B_4C + 20$ мас. % CrB_2 и $B_4C + 25$ мас. % Cr_3C_2 . Для оценки влияния спекающих добавок на свойства объемной керамики характеристики образцов из чистых порошков сравнивались с характеристиками спеченных образцов с добавками. В качестве добавок использовались порошки карбида и диборида хрома, полученные безвакуумным электродуговым методом синтеза.

На рис. 4 представлены снимки растровой электронной микроскопии полученных образцов спеченной керамики на основе B₄C, CrB₂, Cr₃C₂. В соот-



Рис. 4. Типичные РЭМ-снимки в режиме обратно-рассеянных электронов с картами распределения химических элементов и РФА керамического образца

 $a-b-B_4C$; $z-e-CrB_2$; $3kc-u-Cr_3C_2$

Fig. 4. Typical SEM images in backscattered electron mode with elemental distribution maps and XRD patterns of the ceramic samples

 $a-b-B_4C$; $z-e-CrB_2$; $H-u-Cr_3C_2$



ветствии с картинами рентгеновской дифракции, после спекания керамики фазовых переходов не обнаружено, состав практически идентичен фазовому составу порошков, синтезированных безвакуумным методом.

Поверхность объемного образца карбида бора (рис. 4, *а*–*в*) имеет структурные особенности, в частности области с множественными скоплениями частиц углерода (агломератами) размером до ~17 мкм. Также следует отметить изменение фазового состава объемного образца по сравнению с исходным порошком - по данным рентгенофазового анализа (рис. 4, в), на картине дифракции гало с угловой шириной $2\theta = 10 \div 20^\circ$, соответствующее частицам аморфного бора, сглаживается после спекания образца. Изменение фазового состава продукта можно объяснить реакцией частиц аморфного бора и углерода во время спекания, в результате чего происходят формирование карбида бора В₄С и агломерация свободного углерода (рис. 4, в - карта распределения углерода).

Согласно элементному анализу (рис. 4, в), образец карбида бора содержит в составе атомы бора (64,90 ат. %) и углерода (29,03 ат. %), соотношение которых соответствует стехиометрии карбида бора В₄С, ранее определенной по результатам рентгеновской дифрактометрии; кроме того, в образце идентифицируются примеси в виде оксидов (не более 2,0 ат. %). Также, согласно картам распределения химических элементов, поверхность образца содержит оксидные соединения (рис. 4, в). Вероятно, их присутствие в составе объемного образца может быть вызвано содержанием оксидных соединений в составе исходных порошков - например, в составе исходного бора могут наблюдаться частицы оксида бора В₂О₃. Однако идентификация этих соединений методом РФА затрудняется ввиду малого содержания данного материала относительно всего объема продукта.

Согласно РЭМ-снимкам керамики из диборида хрома (рис. 4, *г*–*е*), при малых увеличениях на поверхности образца выделяются светлые и темные участки глобулярного строения, обусловленные распределением основных компонентов. Также на поверхности образца CrB_2 идентифицированы скопления частиц бора размером до ~10 мкм. Согласно элементному анализу (рис. 4, *е*), образец содержит в составе атомы бора (69,80 ат. %) и хрома (28,46 ат. %), соотношение которых соответствует стехиометрии диборида хрома CrB_2 , также на поверхности образца идентифицируется небольшое количество оксидных соединений (не более 2,0 ат. %).

На поверхности образца керамики из чистого карбида хрома (рис. 4, *ж*–*и*) тоже можно выделить темные участки на РЭМ-снимках. Данные участки

также соответствуют агломерациям частиц углерода, размеры агломератов достигают 5 мкм. Элементный анализ свидетельствует о равномерном распределении химических элементов хрома и углерода, среднее содержание которых составляет 48,54 ат. % С и 48,52 ат. % Сг, также идентифицируется небольшое количество оксидных соединений (не более 3,0 ат. %).

На рис. 5 представлены РЭМ-снимки и результаты РФА образцов спеченной керамики на основе карбида бора с добавками (20 мас. % CrB₂ и 25 мас. % Cr₃C₂).

Согласно РФА (рис. 5, а), образец, спеченный из порошка карбида бора с добавкой 25 % карбида хрома, содержит фазы CrB₂ (JCPDS 89-3533), B₄C (JCPDS 35-798) и С (JCPDS 75-3078). Образование диборида хрома при спекании композиционного материала B₄C + 25 мас. % Cr₃C₂ обусловлено диффузией атомов бора из карбида бора в фазу карбида хрома под воздействием температуры, что приводит к формированию соединения CrB, и высвобождению свободного углерода из соединений B₄C и Cr₃C₂. Далее углерод может вступать в реакцию с атомами бора, образуя фазы карбида бора, либо формировать отдельные участки с повышенным содержанием углерода, о чем свидетельствуют карты распределения химических элементов (см. рис. 5, в – карту распределения углерода). Образование диборида хрома CrB₂ в данном случае происходит согласно следующему уравнению химической реакции [20]:

$$3B_4C + 2Cr_3C_2 \rightarrow 6CrB_2 + 7C.$$

На поверхности образца (рис. 5, *б*, *в*) встречаются светлые и темные участки: светлые – свидетельствуют о наличии фазы диборида хрома, более темные – содержат карбид бора. Также в данном образце обнаружены поры размерами до 10 мкм.

Согласно элементному анализу (рис. 5, z), участки светлого цвета представляют собой фазу карбида бора с примесью углерода: образец содержит в составе атомы углерода (20,57 ат. %), бора (68,47 ат. %) и хрома (10,96 ат. %), что свидетельствует о наличии диборида хрома CrB₂ на данных участках образца. В образце также идентифицируется небольшое количество оксидных соединений (не более 1,10 ат. %). По результатам элементного анализа участки темного цвета отображают фазу карбида бора: образец содержит в составе атомы бора (72,11 ат. %), углерода (24,5 ат. %) и хрома (2,96 ат. %), – такое соотношение химических элементов соответствует фазе карбида бора B₄C. В образце также идентифицируется небольшое количество примесей (не более 1,0 ат. %).

На рис. 5, *д*–з представлены результаты РФА и РЭМ-снимок образца спеченной керамики из порошка карбида бора с добавкой 20 % диборида хрома в режиме вторичных электронов. Дифракционные



POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS. 2025;19(3):5-14

Vassilyeva Yu.Z., Povalyaev P.V., and etc. Obtaining ceramics from boron carbide ...

Рис. **5**. Типичные картины рентгеновской дифракции и РЭМ-снимки в режиме обратно-рассеянных электронов с картами распределения химических элементов композиционных материалов

 $a - 2 - B_A C + 25$ mac. % $Cr_2 C_2$; $\partial - 3 - B_A C + 20$ mac. % $Cr B_2$

Fig. 5. Typical X-ray diffraction patterns and backscattered electron SEM images with elemental distribution maps of composite materials
a-z - B₄C + 25 wt. % Cr₃C₂; ∂-3 - B₄C + 20 wt. % CrB₂

максимумы, идентифицированные на картине рентгеновской дифракции (рис. 5, ∂), соотносятся с максимумами, характерными для кристаллических фаз CrB₂ (JCPDS 89-3533) и B₄C (JCPDS 35-798).

PM & FC

На поверхности образца $B_4C + 20$ мас. % CrB_2 (рис. 5, *e*, \mathcal{K}) встречаются светлые и темные участки, а также в данном образце присутствуют поры размером до 5 мкм. Образец имеет структурные особенности, в частности скопления частиц углерода размером до 4 мкм.

Согласно элементному анализу (рис. 5, 3), светлые области образца имеют следующий элементный состав, ат. %: бор – 68,3, хром – 17,21, углерод – 12,99, что свидетельствует о наличии зерен диборида хрома (рис. 5, d). В светлых областях также идентифицируется кислород (не более 1,5 ат. %). Элементный анализ темных областей образца выглядит следующим образом, ат. %: бор – 75,66, углерода – 22,30, хрома – 1,66, следовательно, эти участки представляют собой зерна карбида бора (рис. 5, m). На данных участках также идентифицированы оксидные соединения (не более 1,0 ат. %).

Полученные образцы керамики были подвергнуты испытанию на твердость по Виккерсу при нагрузке 1 кг – результаты испытаний, а также характеристики образцов представлены в табл. 2.

Расчет теоретического значения плотности композиционных материалов осуществлялся на основе фазового состава объемного керамического образца. Посредством программного обеспечения PowderCell 2.4. реализован количественный анализ кристаллических фаз (рис. 5, a, d), после чего, на основании значений плотности каждого из идентифицированных соединений (B₄C, CrB₂ и C), было рассчитано теоретическое значение плотности композиционных материалов.

Из данных табл. 2 прослеживается следующая зависимость твердости: $B_4C + 20$ мас. % $CrB_2 > B_4C > B_4C + 25$ мас. % $Cr_3C_2 > CrB_2 > Cr_3C_2$, а именно 26,8 > 22,7 > 17,7 > 12,6 > 11,4 ГПа. Введение спекающей добавки в виде диборида хрома привело к увеличению плотности объемного керамического образца с 95,2 до 96,2 %, что согласуется с экспериментальными данными работы [25]. В свою очередь, повышение плотности также приводит и к повышению механических характеристик керамики – в данном случае возрастает значение твердости с 22,7 до 26,8 ГПа.

Добавление карбида хрома в процесс спекания керамики привело к снижению значения плотности полученной керамики и, соответственно, механических характеристик, а именно уменьшению



M		Теоретическая/	0	T	Па	раметрь	и спекания	я	14
Метод спекания	Фазовый состав	измеренная плотность, г/см ³	Относительная плотность, %	Гвердость, ГПа	t, °C	<i>Р</i> , МПа	$\Delta t/\Delta \tau$, °C/мин	Δτ	Источ- ник
		Ли	гературные данны	ие					
ИПС	B_4C	—	78,6	12,2	1850	60	100	5	[21]
ИПС	B_4C	_	97,8	$35{,}3\pm2{,}6$	2100	50	50	10	[22]
ИПС	CrB ₂	—	97,0	16,0	1800	50	100	15	[23]
ИПС	Cr ₃ C ₂	_	98,9	18,9	1300	30	100	10	[24]
Горячее прессование	B ₄ C + 20 мас. % CrB ₂	_	99,0	_	1900	50	40	60	[5]
Горячее прессование	B ₄ C + 25 мас. % Cr ₃ C ₂	_	90,0	_	2030	_	10	60	[6; 8]
Экспериментальные данные настоящей работы									
ИПС	B_4C	2,52/2,40	95,2	$22{,}7\pm1{,}8$	1800	60	100	10	_
ИПС	CrB ₂	5,20/4,81	92,5	$12{,}6\pm0{,}3$	1800	60	100	10	_
ИПС	Cr ₃ C ₂	6,68/6,08	91,0	$11,4 \pm 0,1$	1300	30	100	10	_
ИПС	B ₄ C + 20 мас. % CrB ₂	2,92/2,81	96,2	26,8 ± 1,3	1800	60	100	10	_
ИПС	В ₄ С + 25 мас. % Сr ₃ С ₂	3,43/3,03	88,3	17,7 ± 5,6	1800	60	100	10	_

Таблица 2. Параметры спекания и характеристики керамических образцов Table 2. Sintering parameters and characteristics of ceramic samples

твердости до 17,7 ГПа. Снижение относительной плотности керамического образца в данном случае объясняется формированием областей с образованием пор, содержащих большое количество свободного углерода. В свою очередь, для образца на основе В₄С с добавкой Сг₃С₂ также исследовался показатель вязкости разрушения. В результате измерений выявлено, что вязкость разрушения карбида бора составила $2,5 \pm 0,2$ МПа \cdot м^{1/2}, а введение спекающей добавки 25 мас. % Cr₃C₂ увеличило этот показатель до $3,3 \pm 0,3$ МПа·м^{1/2}, что соизмеримо с результатами, полученными в работах [5; 9].

Заключение

Таким образом, был продемонстрирован процесс получения объемной керамики на основе соединений системы «бор-углерод-хром». Для спекания объемных образцов были использованы порошки карбидов бора (B_4C) и хрома (Cr_3C_2), а также порошок диборида хрома (CrB₂). Следует отметить, что порошки для спекания получены при использовании безвакуумного электродугового реактора постоянного тока, разработанного авторами данного исследования. Твердость керамики на основе карбида бора составила 22,7 ГПа, а введение в процесс спекания В₄С добавки в виде 20 мас. % СгВ₂ обеспечило повышение твердости до 26,8 ГПа; введение добавки в виде 25 мас. % Cr₃C₂ повысило вязкость разрушения образца с 2,5 до 3,3 МПа·м^{1/2}. Значения твердости для керамики на основе карбида хрома и диборида хрома составили 11,4 и 12,6 ГПа соответственно.

Список литературы / References

- 1. Domnich V., Reynaud S., Haber R.A., Chhowalla M. Boron carbide: Structure, properties, and stability under stress. Journal of the American Ceramic Society. 2011; 94(11):3605-3628. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04865.x
- 2. Roy T.K., Subramanian C., Suri A.K. Pressureless sintering of boron carbide. Ceramics International. 2006; 32(3):227-233. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.02.008
- 3. Datye A., Koneti S., Gomes G., Wu K., Lin H. Synthesis and characterization of aluminum oxide-boron carbide coatings by air plasma spraying. Ceramics International. 2010;36(5):1517-1522.
 - https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.02.024 La Salvia J.C., Leavy R.B., Houskamp J.R., Miller H.T.,
- 4. MacKenzie D.E., Campbell J. Ballistic impact damage observations in a hot-pressed boron carbide. In: Advances in ceramic armor V. 2009;45-55. https://doi.org/10.1002/9780470584330.ch5
- 5. Yamada S., Hirao K., Yamauchi Y., Kanzaki S. B₄C-CrB₂ composites with improved mechanical properties. Journal of the European Ceramic Society. 2003;23(3):561-565. https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00094-8
- 6. Li X., Jiang D., Zhang J., Lin Q., Chen Z., Huang Z. Pressureless sintering of boron carbide with Cr3C2 as sinter-

ing additive. *Journal of the European Ceramic Society*. 2014;34(5):1073–1081.

https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.11.036

PM & FC

- Chalgin A.V., Vikhman S.V., Ordan'yan S.S., Danilovich D.P., Nechaeva M.V. Principles of technology and mechanical properties of structural ceramics based on the ternary system SiC–B₄C–CrB₂. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*. 2015;1765:11–16. https://doi.org/10.1557/opl.2015.800
- Крутский Ю.Л., Непочатов Ю.К., Пель А.Н., Сковородин И.Н., Дюкова К.Д., Крутская Т.М., Кучумова И.Д., Матц О.Э., Тюрин А.Г., Эмурлаева Ю.Ю., Подрябинкин С.И. Синтез полидисперсного карбида бора и получение керамики на его основе. *Журнал прикладной химии*. 2019;92(6):719–727.

https://doi.org/10.1134/S1070427219060041

Krutskii Yu.L., Nepochatov Yu.K., Pel' A.N., Skovorodin I.N., Dyukova K.D., Krutskaya T.M., Kuchumova I.D., Mats O.E., Tyurin A.G., Emurlaeva Yu.Yu., Podryabinkin S.I. Synthesis of polydisperse boron carbide and synthesis of a ceramic on its basis. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2019;92(6):750–758. https://doi.org/10.1134/S1070427219060041

- 9. Gudyma T.S., Shestakov V.A., Dik D.V., Krutskii Yu.L., Anisimov A.G., Cherkasova N.Yu., Ukhina A.V. Synthesis of B₄C/CrB₂ powders by boron-carbide reduction using nanofiber carbon for the fabrication of ceramics. *Nanobiotechnology Reports*. 2023;18:S55–S62. https://doi.org/10.1134/S2635167623600517
- Gao Y., Etzold A., Munhollon T., Rafaniello W., Haber R. Processing factors influencing the free carbon contents in boron carbide powder by rapid carbothermal reduction. *Diamond and Related Materials*. 2016;61:14–20. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2015.11.005
- Kovalev I.D., Ponomarev V.I., Vershinnikov V.I., Konovalikhin S.V. SHS-produced boron carbide: Some special features of crystal structure. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2012;21(2):134–138.

https://doi.org/10.3103/S1061386212020033

- Alkan M., Sonmez M.S., Derin B., Yücel O. Effect of initial composition on boron carbide production by SHS process followed by acid leaching. *Solid State Sciences*. 2012;14(11-12):1688–1691. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2012.07.004
- Ramos A.S., Taguchi S.P., Ramos E.C.T., Arantes V.L., Ribeiro S. High-energy ball milling of powder B–C mixtures. Materials Science and Engineering: A. 2006;422(1-2):
- 184–188. https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.01.096
 14. Podgornyi V.I., Belashev B.Z., Osaulenko R.N., Ternovoi A.N. Synthesis of carbides in the arc plasma. *Technical Physics*. 2013;(58):1007–1010.

https://doi.org/10.1134/S1063784213070165

15. Мартынов Р.С., Пак А.Я., Волокитин О.Г., Никитин Д.С., Ларионов К.Б., Поваляев П.В., Гумовская А.А., Болатова Ж., Васильева Ю.З. Синтез порошка карбида бора безвакуумным электродуговым методом и получение объемной керамики методом искрового плазменного спекания. Вестник ПНИПУ. Машино*строение. Материаловедение.* 2023;25(3):65–76. https://doi.org/10.15593/2224-9877/2023.3.07

Martynov R.S., Pak A.Ya., Volokitin O.G., Nikitin D.S., Larionov K.B., Povalyaev P.V., Gumovskaya A.A., Bolatova Zh., Vassilyeva Yu.Z. Advanced vacuumless arc plasma synthesis of boron carbide powders and bulk ceramics spark plasma sintering. *Bulletin of PNRPU. Mechanical Engineering, Materials Science.* 2023;25(3):65–76. (In Russ.). https://doi.org/10.15593/2224-9877/2023.3.07

16. Васильева Ю.З., Поваляев П.В., Некля Ю.А., Пак А.Я. Модернизация безвакуумного электродугового реактора для синтеза порошка на основе карбида бора. *Materials. Technologies. Design.* 2023;5(5):7–15. https://doi.org/10.54708/26587572 2023 55157

Vassilyeva Yu.Z., Povalyaev P.V., Neklya Yu.A., Pak A.Ya. Modernization of non-vacuum electric arc reactor for boron carbide powder synthesis. *Materials. Technologies. Design.* 2023;5(5):7–15. (In Russ.).

https://doi.org/10.54708/26587572_2023_55157

 Povalyaev P.V., Pak A.Y., Frantsina E.V., Petrova Y.Y., Egorova V.V. Synthesis of chromium carbide powder by vacuum-free electric arc plasma method. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2024;123:106795.

https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2024.106795

18. Поваляев П.В., Пак А.Я., Николаева К.В., Данилова-Третьяк С.М. Синтез диборида хрома в атмосферной плазме дугового разряда. Инженерно-физический журнал. 2024;97(5):1240.

https://doi.org/10.1007/s10891-024-02996-x

Povalyaev P.V., Pak A.Y., Nikolaeva K.V., Danilova-Tret'yak S.M. Synthesis of chromium diboride in an arcdischarge atmospheric plasma. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2024;97:1234–1245. https://doi.org/10.1007/s10891-024-02996-x

 Андриевский Р.А. Микро- и наноразмерный карбид бора: синтез, структура и свойства. Успехи химии. 2012;81(6):549–559.

https://doi.org/10.1070/RC2012v081n06ABEH004287

Andrievski R.A. Micro- and nanosized boron carbide: synthesis, structure and properties. *Russian Chemical Reviews*. 2012;81(6):549–559. (In Russ.). https://doi.org/10.1070/RC2012v081n06ABEH004287

- Rutkowski P., Stobierski L., Bućko M.M. The influence of chromium compounds on boron carbide sintering. *Composites Theory and Practice*. 2013;13(14):245–249.
- 21. Хасанов О.Л., Двилис Э.С., Хасанов А.О., Бикбаева З.Г., Полисадова В.В., Соколов В.М., Качаев А.А., Валова Я.В. Определение оптимальных режимов изготовления высокоплотной керамики из порошка карбида бора методом спекания в плазме искрового разряда. Известия Томского политехнического университета. 2012;320(2):58–62.

Khasanov O.L., Dvilis E.S., Khasanov A.O., Bikbaeva Z.G., Polisadova V.V., Sokolov V.M., Kachaev A.A., Valova Ya.V. Determination of optimal modes of manufacturing high-density ceramics from boron carbide powder by sintering in spark discharge plasma. *Izvestiya*



Tomskogo Politekhnicheskogo Universiteta. 2012;320(2): 58–62. (In Russ.).

- 22. Badica P., Grasso S., Borodianska H., Xie S.S., Li P., Tatarko P., Reece M.J., Sakka Y., Vasylkiv O. Tough and dense boron carbide obtained by high-pressure (300 MPa) and low-temperature (1600 °C) spark plasma sintering. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2014;122(1424): 271–275. https://doi.org/10.2109/jcersj2.122.271
- 23. Mahesh B., Sairam K., Sonber J.K., Murthy T.S.R.C., Nageswara Rao G.V.S., Srinivasa Rao T., Chakravartty J.K. Sinterability studies of monolithic chromium diboride (CrB₂) by spark plasma sintering. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*.

2015;52:66–69. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2015.04.035

24. Hirota K., Mitani K., Yoshinaka M., Yamaguchi O. Simultaneous synthesis and consolidation of chromium carbides (Cr₃C₂, Cr₇C₃ and Cr₂₃C₆) by pulsed electric-current pressure sintering. *Materials Science and Engineering: A*. 2005;399(1–2):154–160.

https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.02.062

25. Yamada S., Hirao K., Yamauchi Y., Kanzaki S. Mechanical and electrical properties of B₄C–CrB₂ ceramics fabricated by liquid phase sintering. *Ceramics International*. 2003;29(3):299–304. https://doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00120-7

Сведения об авторах	Information about the Authors
<i>Юлия Захаровна Васильева</i> – к.т.н., науч. сотрудник лабора- тории перспективных материалов энергетической отрасли (ЛПМЭО) Национального исследовательского Томского поли- технического университета (НИТПУ) О <i>RCID</i> : 0000-0002-6196-639X Е-mail : yzv1@tpu.ru	 Yuliya Z. Vassilyeva – Cand. Sci. (Eng.), Research Scientist, Laboratory of Advanced Materials for Energy Industry (LAMEI), National Research Tomsk Polytechnic University (NRTPU) ORCID: 0000-0002-6196-639X E-mail: yzv1@tpu.ru
<i>Павел Вадимович Поваляев</i> – мл. науч. сотрудник ЛПМЭО, НИТПУ © ORCID : 0000-0001-6982-7258 ≥ <i>E-mail:</i> pvp13@tpu.ru	<i>Pavel V. Povalyaev</i> – Junior Research Scientist, LAMEI, NRTPU
Анастасия Андреевна Кузнецова – студентка, Научно-образо- вательный центр Б.П. Вейнберга, НИТПУ р ORCID: 0009-0002-6891-6130 ⊠ E-mail: aak264@tpu.ru	 Anastasiya A. Kuznetsova – Student, Weinberg Research Center, NRTPU (D) ORCID: 0009-0002-6891-6130 ∞ E-mail: aak264@tpu.ru
<i>Александр Яковлевич Пак</i> – д.т.н., заведующий ЛПМЭО, НИТПУ [© <i>ORCID</i> : 0000-0001-8447-1309 ⊠ <i>E-mail:</i> ayapak@tpu.ru	<i>Aleksandr Ya. Pak</i> – Dr. Sci. (Eng.), Head of the LAMEI, NRTPU (▶ <i>ORCID</i> : 0000-0001-8447-1309 E-mail: ayapak@tpu.ru
Вклад авторов	Contribution of the Authors
 Ю. З. Васильева – методология работы, подготовка исходных смесей, анализ полученных образцов, участие в обсуждении результатов, написание статьи, доработка статьи согласно рецензиям. П. В. Поваляев – проведение экспериментов, участие в обсуждении результатов, написание статьи, работа с рецензиями. А. А. Кузнецова – расшифровка результатов анализов, участие в обсуждении результатов, написание статьи. А. Я. Пак – определение цели работы, участие в обсуждении результатов, обеспечение финансирования. 	 Yu. Z. Vassilyeva – developed the methodology, prepared the starting mixtures, analyzed the obtained samples, participated in the discussion of results, wrote the article, and revised the manuscript based on reviewers' comments. P. V. Povalyaev – conducted the experiments, participated in the discussion of results, wrote the article, and handled reviewers' comments. A. A. Kuznetsova – interpreted the analysis results, participated in the discussion of results, and wrote the article. A. Ya. Pak – defined the research objectives, participated in the discussion of results, and secured funding.

Статья поступила 13.11.2024 г.	Received 13.11.2024
Доработана 24.01.2025 г.	Revised 24.01.2025
Принята к публикации 27.01.2025 г.	Accepted 27.01.2025



Теория и процессы формования и спекания порошковых материалов Theory and Processes of Formation and Sintering of Powder Materials



УДК 621.762

https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-3-15-24

Научная статья Research article



Разработка гранулята на полиформальдегидном связующем на основе порошка нержавеющей стали 09Х16Н4Б для MIM-технологии

А. В. Пархоменко¹, А. П. Амосов¹, А. М. Пастухов²

 ¹ Самарский государственный технический университет Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244
 ² Пензенский государственный университет Россия, 440026, г. Пенза, ул. Красная, 40

🖂 egundor@yandex.ru

Аннотация. Металлические порошки нержавеющей стали являются наиболее распространенными исходными материалами, применяемыми для производства малогабаритных высокоточных машиностроительных деталей по технологии инжекционного формования металлических порошков с расплавами полимеров (МІМ-технологии). Настоящая работа посвящена разработке состава и технологических режимов изготовления исходного сырья (гранулята) для производства деталей по MIM-технологии из отечественных компонентов: порошка нержавеющей стали мартенситного класса 09X16H4Б, связующего на основе полиформальдегида и технологических добавок (стеариновой кислоты, пчелиного воска и полиэтилена высокого давления). Исходный порошок нержавеющей стали имел сферическую форму частиц с размером основной массы частиц в диапазоне от 8 до 23 мкм. С применением сканирующей электронной микроскопии, метода определения показателя текучести расплава термопластов и пикнометрического метода исследовались микроструктуры, реологические и физические свойства полученных гранулятов. Установлены зависимости показателя текучести расплава (ПТР) от содержания исходных компонентов гранулята, соотношения металлической и полимерной частей, количества и вида технологических добавок, гранулометрического состава металлической части. Опытным путем определена оптимальная рецептура гранулята. Приведены результаты исследования микроструктуры и физических свойств опытных образцов, изготовленных по МІМ-технологии, в сравнении со спеченными образцами из импортного гранулята марки Catamold®. Показано, что для изделий, полученных по MIM-технологии, целесообразно использовать типовые режимы термообработки, поскольку схемы фазовых превращений не отличаются от традиционных для данного вида стали. Установлено, что образцы из разработанного гранулята соответствуют требованиям нормативных документов на применяемый материал и не уступают по физическим показателям гранулятам импортного производства.

Ключевые слова: МІМ-технология, инжекционное формование, литье под давлением, гранулят, фидсток, порошок нержавеющей стали, связующее, полиформальдегид, спекание, состав, структура

Для цитирования: Пархоменко А.В., Амосов А.П., Пастухов А.М. Разработка гранулята на полиформальдегидном связующем на основе порошка нержавеющей стали 09X16H4Б для МІМ-технологии. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2025;19(3):15–24. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-3-15-24



Development of a polyoxymethylene-based feedstock for metal injection molding using 09Cr16Ni4Nb stainless steel powder

A. V. Parkhomenko¹, A. P. Amosov¹, A. M. Pastukhov²

¹ Samara State Technical University
 244 Molodogvardeiskaya Str., Samara 443100, Russia
 ² Penza State University
 40 Krasnaya Str., Penza 440026, Russia

📨 egundor@yandex.ru

- **Abstract.** Stainless steel powders are among the most widely used raw materials for the production of small, high-precision engineering components by metal injection molding (MIM), a process that combines metal powders with molten polymer binders. This study focuses on the development of feedstock composition and processing parameters for MIM production using domestically sourced components: a martensitic stainless steel powder grade 09Cr16Ni4Nb, a polyoxymethylene-based binder, and processing additives including stearic acid, beeswax, and low-density polyethylene. The starting stainless steel powder had a spherical morphology with a predominant particle size range of 8–23 μm. Scanning electron microscopy, melt flow index (MFI) testing, and helium pycnometry were employed to investigate the microstructure, rheological behavior, and physical properties of the resulting feedstock granules. Dependencies of MFI on the feedstock composition, metal-to-polymer ratio, type and content of additives, and particle size distribution of the metallic phase were established. The optimal feedstock formulation was determined experimentally. The microstructure and physical properties of sintered samples produced from the developed feedstock were evaluated and compared with those made from imported Catamold[®] feedstock. It was demonstrated that standard heat treatment modes are suitable for MIM-fabricated parts, as the phase transformation behavior of the studied steel does not differ from that of conventionally processed materials. The results confirm that components manufactured from the in-house feedstock comply with relevant regulatory standards and match the performance of their imported counterparts.
- *Keywords:* MIM technology, injection molding, powder injection molding, feedstock, stainless steel powder, binder, polyoxymethylene, sintering, composition, structure
- For citation: Parkhomenko A.V., Amosov A.P., Pastukhov A.M. Development of a polyoxymethylene-based feedstock for metal injection molding using 09Cr16Ni4Nb stainless steel powder. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2025;19(3):15–24. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-3-15-24

Введение

Технология инжекционного формования металлических порошков (metal injection molding – MIMтехнология) представляет собой сочетание процессов порошковой металлургии и литья полимеров под давлением. Данный метод заключается в получении смесей металлических порошков и полимерных связующих, формовании из них заготовок деталей методом литья под давлением с последующим удалением полимерного связующего и спеканием металлической части. Изделия, произведенные по МІМ-технологии, характеризуются сочетанием геометрической сложности и точности, сопоставимой с полимерными изделиями, с механической прочностью, свойственной металлам [1]. Ключевым достоинством MIM-технологии является возможность крупносерийного производства малоразмерных деталей сложной формы, не требующих дополнительной механической обработки.

В качестве исходного материала в МІМтехнологии используется гранулят (фидсток) – композиционный гранулированный материал, состоящий из мелкодисперсных металлических порошков, смешанных с полимерным связующим. Оптимизация состава фидстока является важным этапом для обеспечения качественного МІМ-процесса. Объемная доля металлического порошка в грануляте обычно составляет 50–65 %, но может быть увеличена до 80 % и более. Однако с ростом концентрации металлического порошка повышается вязкость гранулята, что может негативно сказаться на процессе литья под давлением [2; 3].

Характеристики металлических порошков оказывают значительное влияние на свойства конечных изделий, получаемых методом МІМ [4]. Одним из ключевых требований к порошкам является низкая свободная поверхностная энергия, способствующая эффективному смешению со связующим. Это требование в наибольшей степени



выполняется при использовании порошков со сферическими частицами размером до 50 мкм, предпочтительно от 1 до 5 мкм. Например, исследованием гранулометрического состава гранулята Catamold[®] 42CrMo4 компании BASF установлено, что он состоит из тонкого металлического порошка сферической формы с размером частиц от 1 до 5 мкм [5].

Важными характеристиками порошка также являются форма частиц, гранулометрический состав и состояние их поверхности. Форма частиц влияет на реологические свойства смеси и сохранение формы детали при термической обработке. Частицы неправильной формы могут повышать прочность изделия после удаления связующего, но снижают плотность упаковки и увеличивают вязкость смеси, что требует большего количества связующего и может приводить к избыточной пористости в спеченных деталях. То же касается сферических частиц с негладкой поверхностью, имеющих выступы и выемки [6]. Сферические частицы с гладкой поверхностью являются оптимальными для MIM-технологии благодаря высокой плотности упаковки и низкой вязкости потока, хотя они могут снижать прочность изделия после удаления связующего. Наибольшее преимущество в МІМ-процессе обеспечивают смеси сферических частиц и частиц неправильной формы [7; 8].

Средний размер частиц порошка также является важным параметром в МІМ-технологии. Мелкие порошки более склонны к агломерации, что делает их предпочтительными к применению в МІМ [9]. Минимальный размер частиц ограничивается текучестью смеси порошка и связующего: при повышении температуры мелкие частицы делают смесь менее текучей, что негативно сказывается на инжекционном формовании. Максимальный размер частиц влияет на плотность спеченного изделия: чем больше размер частиц, тем ниже вероятность достижения высокой плотности [10]. Улучшения структуры конечного изделия можно достичь, используя материал с двумя типами частиц - крупными и мелкодисперсными, что уменьшает пористость за счет заполнения промежутков между крупными частицами. В исследовании [11] показано, что широкий диапазон гранулометрического состава способствует более эффективному уплотнению, но усложняет распределение гранулята на стадии формования по причине снижения однородности смеси порошка и связующего. Регулирование формы и размера сферических частиц и частиц неправильной формы позволяет достичь высоких плотностей упаковки и специфических свойств изделий [12].

Перечень металлов, используемых в МІМ-технологии, разнообразен и включает низколегированные стали, жаропрочные и коррозионно-стойкие сплавы, а также материалы на основе меди, никеля, кобальта и титана, интерметаллические и магнитные сплавы, карбиды и бориды [13]. В отличие от традиционных методов металлообработки, где до 80 % материала уходит в стружку, МІМ-технология демонстрирует коэффициент использования материала на уровне ~99 %, что особенно важно при работе с дорогостоящими металлами, такими как нержавеющие стали и титановые сплавы. В последних зарубежных научных работах часто встречается применение сферических порошков мартенситной нержавеющей стали 17-4РН [14-21]. Например, в работе [19] использовался газораспыленный порошок нержавеющей стали 17-4PH с размером частиц от 4,8 до 30 мкм. В исследовании [20] применялся водораспыленный порошок нержавеющей стали 17-4РН с формой, близкой к сферической. Авторы [21] использовали четыре различных порошка нержавеющей стали 17-4РН с различными размерами и формами частиц.

Ключевую роль в производстве деталей по MIMтехнологии играет связующее, которое должно обеспечивать низкую вязкость при высокой загрузке порошка и быть инертным для эффективного смешивания. Обычно используются полимеры или воски с низкой молекулярной массой. Для регулирования свойств связующего применяются добавки. Важным требованием к связующему является его способность обеспечивать достаточную вязкость для формирования изделий сложной геометрической формы. Обязательное свойство связующего - его способность к смачиванию поверхности порошкообразного материала для оптимизации процессов смешивания и придания формы конечному изделию. С этой целью в технологический процесс вводят поверхностноактивные вещества (ПАВ) – такие, как титанаты, силаны, фосфаты и стеараты, которые снижают вязкость смеси и увеличивают содержание сухого вещества за счет создания межповерхностной связи между порошком и связующим.

Учитывая, что MIM-технология предполагает изготовление изделий сложной геометрической формы, одним из важных требований к компонентам связующего является достаточная прочность. Высокие показатели прочности определяет полиформальдегид (полиацеталь, полиоксиметилен) в составе связующего. Полиформальдегидная система обеспечивает отличное проливание деталей, сохранение их геометрической формы. Изготовленные из данного гранулята изделия обладают высокими показателями прочности и твердости, а также хорошими усталостными свойствами и минимальной усадкой [22-24]. Одной из широко распространенных связующих систем в MIM-технологии является композиция на основе полиформальдегида, полиэтилена высокого давления и стеариновой кислоты. Эти компоненты обеспечивают хорошую сохранность формы детали и ее целостность при повышенной пористости после удаления полиформальдегида [4].

Одним из наиболее значимых свойств исходной смеси для MIM-технологии является ее однородность, которая обусловлена необходимостью минимизации разделения смеси на стадии литья под давлением, а также получения изотропной усадки после процессов выжигания и спекания. Неоднородная смесь может привести к возникновению видимых дефектов в конечном спеченном изделии, а также к чрезмерной пористости, образованию трещин и деформации. Для достижения необходимой однородности применяются различные типы смесителей, дробилок, мельниц и шнековых экструдеров. Эффективное смешивание обеспечивается при равномерном сдвиге во всех областях смесителя. Наиболее успешным решением является двухшнековый экструдер, который сочетает интенсивный сдвиг с коротким временем обработки металлополимерной композиции при повышенных температурах [1].

Для оптимизации составов смеси связующее– порошок, а также для выбора модификаторов и добавок на этапе подготовки гранулята проводятся реологические испытания для определения характеристик текучести расплава. Расплавленный материал пропускается через сопло определенного диаметра при заданной температуре в течение 10 мин, после чего определяется показатель текучести расплава (ПТР), характеризующий способность подачи материала в пресс-форму литьевой машины.

Цель настоящей работы состояла в разработке отечественного металлопорошкового гранулята из порошка нержавеющей стали и полиформальдегидного связующего для изготовления стальных деталей по МІМ-технологии, а также в установлении взаимосвязей состава и структуры металлополимерной композиции и режимов ее обработки с физикомеханическими, реологическими и эксплуатационными свойствами гранулятов и спеченных из них МІМ-деталей.

Методика исследований

Для разработки гранулята использовался сферический металлический порошок низкоуглеродистой нержавеющей стали марки 09Х16Н4Б, полученный методом газовой атомизации, производства АО «Полема» (г. Тула). В качестве полимерного связующего был выбран полиформальдегид (ПФЛ) марки «Технасет А-110» (ТУ 2226-020-11517367) производства НПП «Полипластик» (г. Москва). Поверхностно-активным веществом служили кислота стеариновая техническая (СК) марки Т-32 (ГОСТ 6484-96) производства ОАО «НЭФИС КОСМЕТИКС» (г. Казань) или пчелиный воск (ГОСТ 21179-2000). В качестве добавки, удерживающей структуру материала после удаления связующего, применялся полиэтилен высокого давления (ПЭВД) 15813-020 (ГОСТ 16337-22) производства ПАО «Казаньоргсинтез» (г. Казань).

Гранулометрический состав металлического порошка определялся с использованием лазерного анализатора «Analysette 22 Compact» (компания «Fritsch GmbH», Германия). Исследование микроструктуры исходных материалов, а также гранулятов, разработанных на основе отечественных компонентов, проводилось с применением растрового электронного микроскопа JSM-6390A (Jeol, Япония). Реологические свойства гранулята изучались по ГОСТ 11645-73 на приборе по определению показателя текучести расплава «Modular Melt Flow 7026» (фирма «Ceast S.p.A.», Италия) при температуре 190 °С и нагрузке 21,6 кгс. Плотность и неоднородность измеряли с помощью гелиевого пикнометра «AccuPyc 1340» (Micromeritics, США). Твердость спеченных из гранулята изделий определялась по ГОСТ 9013-59 на испытательной машине-твердомере (WPM LEIPZIG, Германия). Исследования на сжатие и растяжение спеченных из гранулята образцов проводились по ГОСТ 18227-85 на испытательной машине «Instron 5988» (США).

Результаты и их обсуждение

Исходный порошок нержавеющей стали 09Х16Н4Б имел гранулометрический состав, представленный на рис. 1. Размер основной массы частиц находился в диапазоне от 8 до 23 мкм, что соответствует основным требованиям, предъявляемых к металлическим порошкам для производства MIM-гранулята.

С целью определения оптимального соотношения между металлической и полимерной частями было изготовлено 8 партий гранулята с различными составами. При производстве гранулятов соблюдалась следующая последовательность смешивания компонентов: к порошку нержавеющей стали 09X16H4Б добавлялась стеариновая кислота (СК) или пчелиный воск (ПВ), затем вводился полиэтилен высокого давления (ПЭВД) и в последнюю очередь – полиформальдегид (ПФЛ). Гранулят изготавливался по следующему режиму:

Температура шнека, °С	160-180
Частота вращения шнека, об/мин	120-130
Частота резчика гранул, об/мин	1100

Внешний вид полученного гранулята из порошка нержавеющей стали 09X16H4Б представлен на рис. 2.

В табл. 1 приведены результаты определения показателя текучести расплава (ПТР) и плотности для опытных партий гранулятов.

PM & FC







Рис. **2**. Внешний вид гранулята 09Х16Н4Б *Fig.* **2**. Appearance of the 09Cr16Ni4Nb feedstock granules

В качестве поверхностно-активного вещества использовались пчелиный воск и стеариновая кислота. Для составов с пчелиным воском (5–8) наблюдается более высокое значение ПТР, что, в свою очередь, приводит к более низкой плотности гранулята. Графики изменения показателя текучести расплава для исследуемых составов гранулята представлены на рис. 3.

Наиболее предпочтительными являются грануляты состава 2 (со стеариновой кислотой) и 6 (с пчелиным воском), которые рекомендованы к использованию для последующих исследований.



Рис. 3. Зависимости ПТР от содержания металлической части в грануляте 1 – состав гранулятов 1–4; 2 – состав гранулятов 5–8

Fig. 3. Dependences of MFI on metal powder content in the feedstock

1 – formulations 1-4; 2 – formulations 5-8

Таблица 1. Реологические и физические свойства гранулятов из порошка нержавеющей стали 09X16H4Б Table 1. Rheological and physical properties of feedstock granules based on 09Cr16Ni4Nb stainless steel powder

№ состава	Содержание компонентов, мас. %					ПТР,	Плотность,
гранулята	09Х16Н4Б	ПФЛ	ПЭВД	СК	ПВ	г/10 мин	г/см ³
1	86,0	11,5	1,0	1,5	_	344	4,2
2	86,5	11,0	1,0	1,5	_	254	4,6
3	87,0	10,5	1,0	1,5	—	92	4,5
4	88,0	9,5	1,0	1,5	—	0	4,6
5	86,0	11,5	1,0	_	1,5	505	4,2
6	86,5	11,0	1,0		1,5	401	4,2
7	87,0	10,5	1,0	—	1,5	95	4,4
8	88,0	9,5	1,0	_	1,5	0	4,5





Рис. 4. Внешний вид образцов из разработанного гранулята *a* – заготовка (слева) и спеченная деталь «подложка» (справа) *б* – образцы-свидетели

Fig. 4. Appearance of samples made from the developed feed-stock
 a – green part (left) and sintered substrate component (right)
 δ – reference test sample

Из гранулята состава 2 были изготовлены заготовки детали «подложка». На рис. 4, *а* представлены заготовка детали (слева) и спеченная деталь «подложка» (справа). Для сравнительного анализа также были произведены образцы из импортного гранулята Catamold[®] Steinless 17-4PH, а для исследования микроструктуры и испытания механических свойств – образцы-свидетели (см. рис. 4, *б*), размеры которых соответствуют ГОСТ Р 59651-2021.

Литье под давлением заготовок из порошка нержавеющей стали 09Х16Н4Б проводилось на термопластавтомате по следующему режиму:

Температура пресс-формы, °С 130 ± 10
Давление литья, МПа
Дозировка (навеска), см ³ 10
Температура по зонам, °С:
сопло
1 зона
2 зона
3 зона
Выдержка в пресс-форме, с:
под давлением 5
при охлаждении 10

Исследование микроструктуры заготовок из металлополимерной композиции показало, что образцы из импортного гранулята Catamold[®] (рис. 5, δ) характеризуются меньшей однородностью и наличием скоплений металлической фазы размером до 15 мкм, в то время как в заготовках из гранулята собственного производства (рис. 5, a) наблюдается равномерное распределение частиц.

Удаление связующего из образцов производилось в печи каталитическим методом в парах концентрированной азотной кислоты; потеря массы составила ~7,5 %. Режим удаления связующего из заготовок из



Рис. 5. Микроструктура заготовки из гранулята собственного производства (*a*) и из гранулята Catamold[®] (*б*)

Fig. 5. Microstructure of the green part made from the in-house feedstock (a) and from Catamold[®] feedstock (δ)

порошка нержавеющей стали 09Х16Н4Б приведен ниже:

Температура, °C 112 \pm 5
Время продувки, мин:
до цикла
после цикла 60
Время цикла, ч 5
Подача кислоты, мл/мин 0,8

Спекание образцов осуществлялось в среде вакуума со скоростью нагрева 5 °С/мин до температуры 1330 °С, время выдержки составляло 2 ч.

Микроструктуры центрального участка и края спеченного образца из стали 09Х16Н4Б, полученного по МІМ-технологии из гранулята собственного производства, представлены на рис. 6.

В результате металлографического анализа образцов установлено, что микроструктура спеченного образца неоднородна. Структура края образца представляет собой мартенсит, а центральный участок имеет зернистую феррито-карбидную структуру, при 💎 PM & FC



Рис. 6. Микроструктура центрального участка (*a*, *б*) и края (*в*, *г*) образца из гранулята собственного производства после спекания

Fig. 6. Microstructure of the central region (a, δ) and edge (b, z) of the sample produced from the in-house feedstock after sintering

этом наблюдаются отдельные области с мартенситной структурой, а белые участки свидетельствуют о содержании остаточного аустенита. Также в структуре отмечена микропористость, что свойственно для образцов, полученных по МІМ-технологии.

В табл. 2 представлены результаты испытаний физико-механических характеристик спеченных

образцов из гранулята собственного производства в сравнении с характеристиками импортного гранулята Catamold[®] Steinless 17-4PH и с требованиями, содержащимися в ГОСТ Р 59651-2021.

Установлено, что физико-механические свойства спеченных образцов соответствуют требованиям ГОСТ Р 59651-2021 на применяемый материал

Таблица 2. Физико-механические характеристики спеченных образцо	B
из порошка нержавеющей стали 09Х16Н4Б	

Table 2. Physical and	mechanical characteristics of sintered samples
made from	09Cr16Ni4Nb stainless steel powder

Материал	Временное сопротивление при разрыве, σ _в , кгс/мм ²	Условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, кгс/мм ²	Относительное удлинение при разрыве, %	Плотность р, г/см ³	Твердость по шкале HV10	
Опытный гранулят 09Х16Н4Б	162	106	8	7,87	440	
Catamold [®] Steinless 17-4PH	81–97	66–76	≥6	≥7,65	264–301	
ГОСТ Р 59651-2021	не менее 110	не менее 93	не менее 8	не менее 7,50	не менее 330	





Рис. 7. Микроструктура образца после термической обработки *Fig.* 7. Microstructure of the sample after heat treatment

и превосходят характеристики импортного аналога. Спеченные образцы обладают высокими показателями прочности и твердости, что свидетельствует о повышенной хрупкости образцов.

Далее на образцах был проведен цикл термической обработки согласно ГОСТ 977-88 по следующему режиму:

– нормализация при t = 1050 °С ($\tau = 30$ мин) в вакууме;

– отпуск при t = 600 °С ($\tau = 2$ ч) в вакууме;

- закалка с выдержкой при $t = 1050 \text{ °C} (\tau = 30 \text{ мин})$ в вакууме и охлаждением до 100 °C;

– обработка холодом при –70 °C (τ = 4 ч);

– отпуск при t = 300 °С ($\tau = 2$ ч) в вакууме.

Обработка холодом была применена для уменьшения количества остаточного аустенита и повышения его стабильности в образцах [24].

После термической обработки был проведен анализ микроструктуры образцов, который показал, что структура представляет собой среднеигольчатый мартенсит отпуска, в ней также наблюдается остаточная микропористость, что свойственно для образцов, полученных по МІМ-технологии (рис. 7). Микропористоть не контролируется, так как заключение о пригодности деталей осуществляется по физико-механическим свойствам.

Физико-механические свойства образцов после термической обработки представлены в табл. 3.

Результаты исследования показали, что применение термической обработки позволяет добиться повышения пластичности и уменьшения твердости и хрупкости материала за счет снятия внутренних напряжений в образцах.

Выводы

1. Разработаны для применения в МІМ-технологии отечественные грануляты на основе смеси полиформальдегидного связующего и порошка нержавеющей стали марки 09Х16Н4Б.

2. Установлено влияние соотношения исходных компонентов в смеси полимеров с металлическим порошком на реологические свойства гранулята.

3. Определено оптимальное соотношение между металлической и полимерной частями гранулята. Наиболее оптимальным является следующий состав гранулята, %: 09Х16Н4Б – 86,5, полиформальдегид – 11,0, ПЭВД – 1,0, СК – 1,5.

Таблица З. Физико-механические свойства образцов из порошка нержавеющей стали 09Х16Н4Б после термической обработки

Table 3. Physical and mechanical properties samples of stainless steel powder 09Cr16Ni4Nb after heat treatment

Материал	Временное сопротивление при разрыве, σ _в , кгс/мм ²	Условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, кгс/мм ²	Относительное удлинение при разрыве, %	Твердость по шкале HV10	Плотность р, г/см ³	
Гранулят 09Х16Н4Б	127	107	9	355	7,69	
ГОСТ Р 59651-2021	не менее 110	не менее 93	не менее 8	не менее 330	не менее 7,50	

4. Исследованы микроструктуры спеченных образцов до и после термической обработки. Показано, что для изделий, полученных по МІМтехнологии, целесообразно использовать типовые режимы термообработки, поскольку схемы фазовых превращений не отличаются от традиционных для данного вида стали.

5. Установлено, что полученные из разработанного гранулята стальные изделия по физико-механическим свойствам соответствуют требованиям нормативных документов на применяемый материал и не уступают аналогам, изготовленным из импортного гранулята.

Список литературы / References

- German R.M., Bose A. Injection molding of metals and 1. ceramics. New Jersy, USA: Metal Powder Industries Federation, 1997. 414 p.
- 2. Liu Z.Y., Loh N.H., Tor S.B., Khor K.A. Characterization of powder injection molding feedstock. Materials Characterization. 2002;49(4):313-320. https://doi.org/10.1016/S1044-5803(02)00282-6
- Li Y., Jiang F., Zhao L, Huang B. Critical thickness in binder 3. removal process for injection molded compacts. Materials Science and Engineering: A. 2003;362(1-2):292-299. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00613-0
- 4. Пархоменко А.В., Амосов А.П., Самборук А.Р., Игнатов С.В., Костин Д.В., Шультимова А.С. Разработка отечественного порошкового гранулята со связующим на основе полиформальдегида для МИМ-технологии. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2013;(4):8-13. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2013-4-8-13

Parkhomenko A.V., Amosov A.P., Samboruk A.R., Ignatov S.V., Kostin D.V., Shul'timova A.S. Development of domestic powder granulate with a polyformaldehydebased binder for MIM-technology. Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2015;56(1):68-72.

https://doi.org/10.3103/S1067821215010149

- Пархоменко А.В., Амосов А.П., Самборук А.Р., Ер-5. мошкин А.А. Исследование состава и структуры импортного гранулята для MIM-технологии. В сб: Высокие технологии в машиностроении: Материалы Всероссийской научно-технической интеллектуальной конференции с международным участием (Самара, 11-17 ноября 2010 г.). Самара: СамГТУ, 2010. C. 202-204.
- 6. Contreras J.M., Jiménez-Morales A., Torralba J.M. Influence of particle size distribution and chemical composition of the powder on final properties of Inconel 718 fabricated by Metal Injection Moulding (MIM). PIM International. 2010;4(1):67-70.
- 7. Ahn S., Park S.J., Lee Sh., Atre S.V., German R.M. Effect of powders and binders on material properties and molding parameters in iron and stainless steel powder injection molding process. Powder Technology. 2009;193(2):162-169.

https://doi.org/10.1016/j.powtec.2009.03.010

- 8. Mahmud N.N., Azam F.A.A., Ramli M.I., Foudzi F.M., Ameyama K., Sulong A.B. Rheological properties of irregular-shaped titanium-hydroxyapatite bimodal powder composite moulded by powder injection moulding. Journal of Materials Research and Technology. 2021;11:2255-2264. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.02.016
- 9. Okubo K., Tanaka Sh., Ito H. The effects of metal particle size and distributions on dimensional accuracy for micro parts in micro metal injection molding. Microsystem Technologies. 2010;16:2037-2041. https://doi.org/10.1007/s00542-010-1122-9
- 10. Sotomayor M.E., Várez A., Levenfeld B. Influence of powder particle size distribution on rheological properties of 316L powder injection molding feedstocks. Powder Technology. 2010;200(1-2):30-36. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.02.003
- 11. Meendering D.N., Malhotra D., Baltich L.K. Conditioning metal powder for injection molding: Patent 5314658 (USA). 1994.
- 12. Barriere T., Liu B., Gelin J.C. Analyses of powder segregation in MIM. Metal Powder Report. 2002;57(5):30-33. https://doi.org/10.1016/S0026-0657(02)80173-4
- 13. Пархоменко А.В., Амосов А.П., Самборук А.Р. Развитие применения металлических порошков для МІМ-технологии. В сб.: Высокие технологии в машиностроении: Материалы XXI Всероссийской научнотехнической конференции с международным участием (Самара, 10–12 апреля 2024 г.). Самара: СамГТУ, 2024. C. 285–289.
- 14. Pandey A.K., Chaudhari A.P., Vemula P., Sunil B., Nayak K.Ch., Date P.P. Effect of powder loading and testing condition on the different properties of metal injection molding parts. Materials Today: Proceedings. 2020;33(8):5492-5497. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.03.309
- 15. Haihong Ma, Shuo Li, Zhesheng Jin, Yiwen Tian, Fengmei Ren, Zhengfa Zhou, Weibing Xu. Effect of 17-4PH stainless steel powders interaction on feedstocks. Powder Technology. 2020;372:204-211. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.05.106
- 16. Mukundab B.N., Hausnerovaac B. Variation in particle size fraction to optimize metal injection molding of water atomized 17-4PH stainless steel feedstocks. Powder Technology. 2020;368:130-136. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.04.058
- 17. Machaka R., Ndlangamandla P., Seeranea M. Capillary rheological studies of 17-4PH MIM feedstocks prepared using a custom CSIR binder system. Powder Technology. 2018;326:37-43.

https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.12.051

18. Basir A., Bakar A., Nashrah S., Jamadon H., Muhamad N. Feedstock properties and debinding mechanism of yttria-stabilized zirconia / stainless steel 17-4PH microcomponents fabricated via two-component micro-powder injection molding process. Ceramics International. 2021;47(14):20476-20485. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.057

19. Naranjo J.A., Berges C., Campana R., Herranz G. Rheological and mechanical assessment for formulating hybrid feedstock to be used in MIM & FFF. Results in Engineering. 2023;19:101258.

https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.101258

- 20. Langlais D., Demers V., Brailovski V. Rheology of dry powders and metal injection molding feedstocks formulated on their base. Powder Technology. 2022;396(A):13-26. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.10.039
- 21. Ammosova L., Cano S.C., Schuschnigg S., Kukla C., Mönkkönen K., Suvanto M., Gonzalez-Gutierrez J. Effect of metal particle size and powder volume fraction on the filling performance of powder injection moulded parts with a micro textured surface. Precision Engineering. 2021;72:604-612.

https://doi.org/10.1016/j.precisioneng.2021.06.014

- 22. Wohlfrom H., Maat R.F.J., Blomacher M. Metal powder injection molding material and metal powder injection molding method: Patent 2006/0099103A1 (USA). 2006.
- 23. Берлин А.А., Дебердеев Р.Я., Перухин Ю.В., Гарипов Р.М. Полиоксиметилены. М.: Наука, 2008. 286 с.
- 24. Гринберг Е.М., Гончаров С.С., Маркова Е.В. Влияние режимов термической обработки на количество остаточного аустенита в стали 09Х16Н4БЛ. Известия ТулГУ. Технические науки. 2012;6(2):280-285.

Grinberg E.M., Goncharov S.S., Markova E.V. The heat treatment modes effect on residue austenite amount in 09Cr16Ni4Nb cast steel. Izvestiya TulGU. Technical Sciences. 2012;6(2):280-285. (In Russ.).

Сведения об авторах	Information about the Authors
Андрей Валерьевич Пархоменко – аспирант кафедры «Ме- талловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» (МПМН) Самарского государственного технического универ- ситета (СамГТУ) DRCID : 0009-0007-0442-0044 E-mail: parhomandr@gmail.com	Andrei V. Parkhomenko – Graduate Student of the Department of Metallurgy, Powder Metallurgy, Nanomaterials (MPMN), Samara State Technical University (SamSTU)
<i>Александр Петрович Амосов</i> – д.фм.н., проф., заведующий кафедрой МПМН, СамГТУ [] <i>ORCID</i> : 0000-0003-1994-5672 ⊠ <i>E-mail:</i> egundor@yandex.ru	Aleksandr P. Amosov – Dr. Sci. (PhysMath.), Professor, Head of the Department of MPMN, SamSTU [™] ORCID: 0000-0003-1994-5672 [™] E-mail: egundor@yandex.ru
Александр Михайлович Пастухов – аспирант кафедры «Ин- формационно-измерительная техника и метрология» Пензенс- кого государственного университета	 Alexandr M. Pastukhov – Graduate Student of the Department of Information and Measuring Equipment and Metrology, Penza State University ORCID: 0009-0003-6566-9872 E-mail: alexpastuch@mail.ru
Вклад авторов	Contribution of the Authors
А. В. Пархоменко – постановка задач исследования, планирование экспериментов, участие в проведении экспериментов, подготовка и оформление результатов экспериментов, участие в анализе и обсуждении результатов, написание и редактирование текста статьи.	A. V. Parkhomenko – formulation of research objectives, experimental planning, participation in experiments, preparation and presentation of experimental results, participation in data analysis and discussion, writing and editing of the manuscript.

А. П. Амосов – определение цели работы, обобщение полученных результатов, участие в написании статьи.

А. М. Пастухов - проведение экспериментов, подготовка и оформление результатов экспериментов, участие в анализе и обсуждении результатов.

> Статья поступила 3 Доработана 02.05 Принята к публикации

A. P. Amosov - definition of the research goal, synthesis of the ob-

tained results, participation in manuscript writing. A. M. Pastukhov - conducting experiments, preparation and presentation of experimental results, participation in data analysis and discussion.

1.03.2025 г.	Received 31.03.2025
5.2025 г.	Revised 02.05.2025
и 05.05.2025 г.	Accepted 05.05.2025



Самораспространяющийся высокотемпературный синтез Self-Propagating High-Temperature Synthesis



УДК 544.452 + 621.762.2 + 666.3

https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-3-25-38



₽®()@

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез высокодисперсной композиции керамических порошков Si₃N₄-SiC с применением азида натрия и политетрафторэтилена

И. А. Уварова, А. П. Амосов , Ю. В. Титова, В. А. Новиков

Самарский государственный технический университет Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

💌 egundor@yandex.ru

Аннотация. Тугоплавкие керамические композиционные материалы системы «нитрид кремния – карбид кремния» (Si₂N₄–SiC) обладают широким спектром ценных свойств и находят применение в различных промышленных областях в качестве прекрасных огнеупоров, конструкционных жаропрочных материалов в условиях больших механических нагрузок при высоких температурах, легких функциональных материалов для защиты от микроволнового излучения в авиации и космонавтике. Свойства композиционной керамики Si₃N₄-SiC могут существенно улучшаться при повышении дисперсности компонентов композита, при переходе от компонентов микронных размеров к высокодисперсным (<1 мкм). Работа посвящена усовершенствованию простого энергосберегающего метода азидного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC) композиций таких порошков из смесей порошка азида натрия (NaN₂) и элементных порошков кремния и углерода за счет использования активирующей и карбидизирующей добавки порошкового политетрафторэтилена (ПТФЭ). Эти смеси (шихты) в насыпном и прессованном виде сжигались в реакторе с давлением газообразного азота 3 МПа. Измерялись максимальное давление и выход твердых продуктов горения. С применением сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа определялись микроструктура и фазовый состав продуктов горения. Использование добавки ПТФЭ позволило устранить недостатки традиционного азидного CBC композиций Si₃N₄-SiC с применением галоидных солей NH₄F, Na₂SiF₆ и (NH₄)₂SiF₆. При сохранении высокой дисперсности синтезированных композиций порошков Si,N₄-SiC их фазовый состав, особенно при использовании прессованных шихт, стал значительно ближе к задаваемому теоретическому составу, существенно увеличилось содержание карбида кремния в синтезированном продукте Si,N_a-SiC при уменьшении содержания примесей свободных кремния и углерода.

Ключевые слова: нитрид кремния, карбид кремния, композиции порошков, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, азид натрия, политетрафторэтилен, продукты горения, состав, структура

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда в рамках гранта № 23-29-00680.

Для цитирования: Уварова И.А., Амосов А.П., Титова Ю.В., Новиков В.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез высокодисперсной композиции керамических порошков Si₃N₄–SiC с применением азида натрия и политетрафторэтилена. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2025;19(3):25–38. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-3-25-38

Self-propagating high-temperature synthesis of a highly dispersed Si_3N_4 -SiC ceramic powders composition using sodium azide and polytetrafluoroethylene

I. A. Uvarova, A. P. Amosov[®], Yu. V. Titova, V. A. Novikov

Samara State Technical University

244 Molodogvardeiskaya Str., Samara 443100, Russia

💌 egundor@yandex.ru

- **Abstract.** Refractory ceramic composite materials of the silicon nitride–silicon carbide (Si₃N₄–SiC) system possess a wide range of valuable properties and are used across various industrial fields as excellent refractories, structural heat-resistant materials capable of withstanding high mechanical loads at elevated temperatures, and lightweight functional materials for microwave radiation shielding in aviation and aerospace applications. The performance of Si₃N₄–SiC composite ceramics can be significantly enhanced by increasing the dispersion of the component powders, transitioning from micron-sized particles to highly dispersed powders (<1 μ m). This study focuses on improving a simple, energy-efficient method of azide self-propagating high-temperature synthesis (SHS) for obtaining such highly dispersed powder compositions, using mixtures of sodium azide (NaN₃) with elemental silicon and carbon powders, activated and modified by carbiding addition of powdered polytetrafluoroethylene (PTFE). These charge compositions, in both bulk and pressed forms, were combusted in a nitrogen atmosphere at 3 MPa. The maximum pressure and solid product yield were measured. The phase composition and microstructure of the combustion products were examined using *X*-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The introduction of PTFE as a reactive carbiding and activating additive effectively overcame the limitations of conventional azide SHS processes that use halide salts such as NH₄F, Na₂SiF₆, and (NH₄)₂SiF₆. In addition to ensuring a high dispersion of the synthesized powders, the phase composition particularly for the pressed charges became significantly closer to the target theoretical composition. Notably, the silicon carbide content in the Si₃N₄–SiC product increased substantially, while the amounts of free silicon and carbon impurities decreased.
- *Keywords:* silicon nitride, silicon carbide, powder compositions, self-propagating high-temperature synthesis, sodium azide, polytetrafluoroethylene, combustion products, phase composition, microstructure

Acknowledgements: The work was supported by the Russian Science Foundation under grant No. 23-29-00680.

For citation: Uvarova I.A., Amosov A.P., Titova Yu.V., Novikov V.A. Self-propagating high-temperature synthesis of a highly dispersed Si₃N₄–SiC ceramic powders composition using sodium azide and polytetrafluoroethylene. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2025;19(3):25–38. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-3-25-38

Введение

Тугоплавкие керамические композиционные материалы системы «нитрид кремния – карбид кремния» (Si₃N₄-SiC) обладают широким спектром ценных свойств и находят применение в различных промышленных областях. В первую очередь, эти материалы являются прекрасными огнеупорами и могут использоваться при высокой температуре (до 1500 °C) благодаря превосходному сопротивлению окислению и ползучести, химической стабильности, низкому коэффициенту термического расширения, стойкости к тепловому удару [1]. Такие огнеупоры получают методом реакционного связывания порошка SiC частицами Si₃N₄, синтезируемыми прямым азотированием кремния в прессованной порошковой смеси SiC и Si в атмосфере азота при высоких температурах (1300-1450 °C) в течение нескольких часов [1; 2]. Продукт синтеза представляет собой двухфазную смесь α-Si₃N₄ и β-Si₃N₄. Плотность и прочность композитов тем выше, чем больше содержание волокнистой кристаллической фазы α -Si₃N₄, которое возрастает при уменьшении размеров частиц SiC и Si, а также при наличии небольших примесей кислорода в атмосфере азота, приводящих к интенсивному окислению Si, образованию пара SiO и газофазному синтезу α -Si₃N₄ [1; 2]. Если промышленно выпускаемые карбидокремниевые огнеупоры (без Si₃N₄ в своем составе) имеют прочность на сжатие до 100 МПа при пористости порядка 20 % [3], то, например, реакционно-связанный композит состава 46SiC–50Si₃N₄–4Y₂O₃ (%) показывает прочность на сжатие 319 МПа при пористости 26 % [1].

Композиционные огнеупоры Si₃N₄–SiC получают также другими методами – формованием путем полусухого прессования (до 8 % жидкого связующего), пластическим формованием (до 24 % связующего), шликерным литьем (до 80 % воды) с последующими сушкой и спеканием при температурах до 1600 °C [4–6]. В этих методах в качестве исходных

применяются обычно смеси полидисперсных микропорошков Si_3N_4 и SiC от тонкой фракции (1–5 мкм) до крупной (50–200 мкм) для обеспечения наиболее плотной упаковки частиц в порошковой смеси и конечном композите. Очевидно, использование таких сравнительно крупных порошков и большая пористость порядка 20 % не позволяют достичь в огнеупорах максимально возможных значений прочности композитов Si_3N_4 –SiC, в том числе при высоких температурах.

Для применения композитов Si₃N₄-SiC в качестве конструкционных жаропрочных материалов в условиях больших механических нагрузок при высоких температурах (например, в газотурбинных двигателях) или в качестве высокотвердых инструментальных и износостойких материалов необходимо достижение максимально возможных значений твердости, прочности и вязкости разрушения. Для этого используются другие методы изготовления композитов Si₃N₄-SiC, позволяющие приблизиться к их теоретической плотности и получить пористость, не превышающую доли процента. К ним относятся: спекание смеси порошков Si₃N₄ и SiC при повышенных температурах до 2000 °С (в том числе с образованием жидкой фазы) без применения давления; горячее прессование; горячее изостатическое прессование; искровое плазменное спекание; методы аддитивной технологии [5; 7-10]. При использовании этих методов неоднократно было показано, как существенно могут улучшаться механические свойства композиционной керамики Si₃N₄-SiC при повышении дисперсности компонентов композита, при переходе от компонентов микронных размеров к высокодисперсным (<1 мкм), субмикронным (0,1–1,0 мкм) и наноразмерным (1-100 нм) компонентам, поэтому в настоящее время особое внимание уделяется разработке наноструктурных керамических композитов Si₃N₄-SiC [11-15]. При этом у нанокомпозитов Si₃N₄-SiC наряду с повышением механических свойств улучшается и способность к поглощению микроволнового излучения, что важно для применения этих нанокомпозитов в качестве легких функциональных материалов для защиты от микроволнового излучения в авиации и космонавтике [16].

На первый взгляд, проще всего нанокомпозиты Si_3N_4 –SiC изготавливать *ex situ* из заранее приготовленных нанопорошков Si_3N_4 и SiC путем их механического смешивания, компактирования и спекания. Однако нанопорошки очень дороги, так как их невозможно получить простым механическим измельчением из дешевых крупных порошков, а приходится синтезировать различными дорогостоящими химическими методами [5]. Кроме того, наночастицы обладают сильной адгезией друг к другу, образуя прочные агломераты, которые трудно разрушить при механи-

ческом смешивании, что не позволяет получить однородную смесь нанопорошков. Такая неоднородность приводит при уплотнении и спекании к образованию дефектов структуры композита в виде большой химической неоднородности, разнозернистости, пор и трещин [14]. С этой точки зрения в случае высокодисперсных порошков лучше использовать не *ex situ* механические методы смешивания приготовленных заранее керамических порошков, а *in situ* химические методы прямого синтеза нужной смеси керамических порошков из исходных реагентов [1; 14].

Известно несколько методов химического синтеза субмикронных и нанопорошковых композиций Si₃N₄-SiC: пиролиз кремнийсодержащих полимеров; пиролиз метана и покрытие частиц Si₃N₄ высокодисперсным углеродом; карботермическое восстановление диоксида кремния в присутствии газообразного азота; газофазные реакции; плазмохимический синтез [14-21]. Но для этих методов характерно большое энергопотребление из-за необходимости нагрева до высоких температур и длительных выдержек, а также применение дорогостоящих оборудования и реагентов. Поэтому данные методы ограничиваются изготовлением композиционных порошков в лабораторных условиях и не переданы в промышленное производство, где поставщики керамических порошков по-прежнему производят только монофазные порошки, а большинство нанокомпозитных керамических порошков получают традиционным способом смешивания и измельчения составляющих их монофазных порошков [14; 15]. Тем не менее химические методы синтеза композитных порошков являются передовыми и требуют дальнейшего расширения и индустриализации. Когда эта цель будет достигнута, высококачественные нанокомпозитные порошки станут коммерчески доступными, что, как ожидается, положительно скажется на эксплуатационных характеристиках производимой композитной керамики [14; 15].

Среди химических методов синтеза субмикронных и наноразмерных порошковых композиций Si₃N₄-SiC выделяется своей простотой и энергоэффективностью метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), основанный на горении недорогих исходных реагентов [22-24]. В самом простом случае сжигания смеси порошков кремния (размер частиц *d* < 15 мкм) и технического углерода (d < 1 мкм) в газообразном азоте при давлении 1-7 МПа, т.е. в системе Si-nC-N₂, горение удается инициировать при содержании сажи не более n = 0.8, и продукт горения представляет собой композицию порошков Si₃N₄-SiC с содержанием 5–60 мас. % SiC, остальное – Si_3N_4 с доминирующим содержанием β-модификации и небольшое количество непрореагировавшего кремния. Основную

часть продукта горения составляют частицы с размером 2–3 мкм, хотя присутствуют и более крупные с размером до 15 мкм в виде столбчатых кристаллов или агломератов из мелких частиц.

Использование активирующей добавки порошкового политетрафторэтилена (ПТФЭ) (C_2F_4), в небольшом количестве 5-15 мас. % расширяет пределы горения системы Si-C-N, и дает возможность получить композиты с любым соотношением компонентов Si_3N_4 и SiC (от 0 до 100 %) с микронными размерами частиц и малой долей α-Si₃N₄ [22]. Применение такой разновидности СВС, как азидный СВС, в системах Si-C-NaN₃-ГС с использованием порошков кремния (Si), технического углерода (C), азида натрия (NaN₃) в качестве азотирующего реагента и галоидных солей (ГС) (NH₄F, Na₂SiF₆ и (NH₄)₂SiF₆) в качестве активирующей газифицирующейся добавки позволило при сжигании этих систем в насыпном состоянии в атмосфере азота при давлении 4 МПа в реакторе объемом 4,5 л получить высокодисперсные композиции Si₃N₄-SiC с содержанием карбидной фазы от 1,6 до 41,8 %, отличающиеся от синтезированных ранее с применением процесса горения как более высокой дисперсностью (преимущественно 100-500 нм), так и бо́льшим содержанием α-фазы $Si_{3}N_{4}$ (до 10 раз больше, чем β- $Si_{3}N_{4}$) [23–25]. Однако экспериментальные составы синтезированных композиций заметно отличались от расчетных теоретических составов значительно бо́льшим содержанием нитрида кремния и значительно меньшей долей карбида кремния, а также наличием примесей свободного кремния (до 5,7 %) и свободного углерода (до 5,1 %).

Известно, что реакция синтеза карбида кремния из смеси элементных порошков кремния и технического углерода Si + C = SiC является слабоэкзотермической и ее нельзя провести в режиме горения [26]. Однако можно повысить реакционную способность смеси Si + C предварительным подогревом, наложением электрического поля, механической активацией, химической активацией, использованием среды газообразного азота или воздуха и провести реакцию синтеза SiC в режиме горения. Наиболее простым и эффективным способом является применение химической активирующей добавки политетрафторэтилена $(C_2F_4)_n$, которое приводит к полному протеканию реакции $Si + 0.9C + 0.05C_{2}F_{4} =$ = SiC + 0,1F₂ в атмосфере азота при давлении 3 МПа и образованию частиц SiC со средним размером около 200 нм [27]. Стадийность химических превращений и структурообразования в волне горения смесей Si-C- $C_{2}F_{4}$ при относительно большом содержании ПТФЭ $(C_{2}F_{4}: C = 0, 5 \div 3, 0)$ исследована в работе [28] при сжигании прессованных смесей порошков в атмосфере аргона при давлении 0,5 МПа. Продукты горения наряду с карбидом кремния содержали 16-33 % остаточного кремния (который нужен для образования Si₃N₄ при синтезе композиции Si₃N₄-SiC) и состояли из пористых агломератов размером 10-20 мкм, включающих закристаллизовавшиеся капли кремния и зерна SiC величиной 0,3-0,7 мкм. Более того, ПТФЭ можно использовать не только в качестве активирующей добавки, но и как карбидизирующий реагент вместо технического углерода при горении насыпной смеси Si + C₂F₄ в газообразном аргоне при давлении 0,5 МПа и синтезе карбида кремния в виде волокон диаметром 100-500 нм и равноосных частиц размером 0,5–3,0 мкм, объединенных в агломераты [29]. Однако при этом выход по синтезу SiC оказался очень мал, только около 10 % от общей массы шихты прореагировало с образованием ватоподобного SiC, остальной продукт представлял собой черный порошок из углерода и кремния. Такой результат был объяснен следующей последовательностью реакций при образовании карбида кремния с участием политетрафторэтилена C₂F₄ [28; 29]:

$$2C_2F_4 \rightarrow CF_4(\Gamma) + 2CF_2(\Gamma) + C(TB), \qquad (1)$$

$$4\mathrm{Si}(\mathbf{x}) + 2\mathrm{CF}_{4}(\mathbf{r}) + 2\mathrm{CF}_{2}(\mathbf{r}) \rightarrow$$
$$\rightarrow \mathrm{SiF}_{4}(\mathbf{r}) + 2\mathrm{SiF}_{3}(\mathbf{r}) + \mathrm{SiF}_{2}(\mathbf{r}) + 4\mathrm{C}(\mathrm{TB}), \qquad (2)$$

 $2\mathrm{SiF}_{2}(\Gamma) + 2\mathrm{SiF}_{3}(\Gamma) \rightarrow 2,5\mathrm{SiF}_{4}(\Gamma) + 1,5\mathrm{Si}(\mathfrak{K}), \quad (3)$

$$Si(\mathfrak{K}) + C(TB) \rightarrow SiC(TB).$$
 (4)

На первой стадии (1) происходит экзотермическое разложение ПТФЭ в зоне прогрева на газообразные фториды и твердые частицы углерода. На промежуточных стадиях (2) и (3) газообразные фториды взаимодействуют друг с другом и с частицами расплавленного кремния. На завершающей стадии (4) взаимодействуют частицы кремния и углерода (как исходного в виде сажи, так и полученного при разложении ПТФЭ) с образованием целевого карбида кремния. Для образования высокодисперсного SiC необходимо выполнение всех стадий, но реализация только первой стадии приводит к образованию газообразных фторидов и частиц сажи [29]. Горение с участием ПТФЭ происходит с высокой скоростью и интенсивным газовыделением, сопровождаемым разбросом компонентов шихты, при котором частицы кремния не могут вступить в реакцию с частицами углерода, так как реакция между ними маловероятна в объеме газа [29]. Таким образом, шихта с применением ПТФЭ должна быть не в насыпном, а в прессованном виде и с большим размером прессованного брикета (диаметром 30 мм и более), а также сжигаться под избыточным давлением газа в СВС-реакторе, чтобы подавлять уход продуктов разложения ПТФЭ из зоны реакции [27-30].

Как показано в нашей работе [31], такой подход вполне оправдал себя при азидном СВС другой высокодисперсной порошковой композиции AlN-SiC с применением ПТФЭ. Частичная замена углерода в составе карбидизирующей смеси $0.9C + 0.05C_{2}F_{4}$ позволила устранить в большинстве случаев различных соотношений целевых фаз AlN и SiC недостатки традиционного азидного СВС с применением галоидных солей $(NH_4)_2SiF_6$, AlF₃ и NH₄F. При сохранении высокой дисперсности синтезированных композиций порошков AlN-SiC их фазовый состав, особенно при использовании прессованных шихт, стал значительно ближе к задаваемому теоретическому составу, существенно выросло содержание фазы SiC, исчезли нежелательные побочные фазы нитрида кремния и водонерастворимой соли криолита Na₃AlF₆.

Попытка получить целевые составы высокодисперсной нитридно-карбидной композиции Si₃N₄-SiC согласно стехиометрическим уравнениям при полной замене углерода на ПТФЭ в исходной смеси реагентов азидного СВС оказалась неудачной [32]. В случае насыпных смесей целевые фазы Si₂N₄ и SiC образовывались в очень малом количестве, а основным продуктом горения был свободный углерод. Такой результат соответствовал результатам работы [29] и объяснялся реализацией только первой стадии горения с реакциями (1) и (2) разложения ПТФЭ и образования газообразных фторидов кремния и свободного углерода. В случае прессованных смесей значительная часть частиц кремния успевала вступить в реакцию (4) с частицами углерода, поэтому целевые фазы Si₃N₄ и SiC образовывались в большем количестве, но из-за наблюдающегося и здесь разброса шихты заметная часть кремния оставалась непрореагировавшей. При этом количество синтезированной фазы SiC было значительно меньше теоретического количества согласно стехиометрическим уравнениям.

В связи с этим, как продолжение исследований [23–25; 32], в настоящей работе с целью увеличения содержания карбида кремния и приближения состава высокодисперсной композиции Si_3N_4 –SiC к теоретическому составу было изучено применение в методе азидного CBC частичной замены углерода на ПТФЭ в составе исходной смеси реагентов, т.е. проведено исследование процесса и продуктов горения системы Si–NaN₃–C–C₂F₄.

Методика исследований

Для исследования процесса азидного CBC композиций Si_3N_4 –SiC с частичной заменой углерода на ПТФЭ в составе исходной смеси реагентов (шихт) использовались следующие исходные компоненты шихт (здесь и далее – мас. %): порошок крем-

ния марки Кр00 (содержание основного вещества \geq 99,9 %, средний размер частиц d = 40 мкм); порошок азида натрия классификации «Ч» (\geq 98,71 %, d = 100 мкм), политетрафторэтилен марки ПН-40 (\geq 99,0 %, d = 40 мкм), технический углерод (сажа) марки П701 (\geq 88,0 %, d = 70 нм в виде агломератов до 1 мкм).

Согласно работе [22], для получения большого содержания SiC в композитах с нитридом кремния необходимо частично замещать технический углерод активирующей карбидизирующей добавкой ПТФЭ в количестве 5, 10 и 15 %. При таком замещении получаются карбидизирующие смеси технического углерода с ПТФЭ следующего состава, эквивалентные 1 молю карбидизирующего углерода:

$$0,9C + 0,05C_{2}F_{4},$$
 (A)

$$0,8C + 0,1C_2F_4,$$
 (B)

$$0,7C + 0,15C_2F_4.$$
 (C)

В рассматриваемом случае азидного СВС такой активный азотирующий реагент, как азид натрия NaN₃, добавляется в шихту в количестве, необходимом для нейтрализации фтора, выделяющегося при полном разложении ПТФЭ, и увязывания фтора в водорастворимое соединение NaF, легко удаляемое из продукта азидного СВС водной промывкой. В итоге стехиометрические уравнения азидного СВС композиций порошков Si₃N₄-SiC для 5 мольных соотношений целевых фаз нитрида кремния и карбида кремния: Si₃N₄:SiC = 4:1; 2:1; 1:1; 1:2; 1:4 – с применением карбидизирующих смесей (A)–(C) с ПТФЭ при сжигании в газообразном азоте будут иметь следующий вид:

– для карбидизирующей смеси (*A*):

1

$$3Si + 0,2NaN_3 + 0,9C + 0,05C_2F_4 + 7,7N_2 =$$

= 4Si₃N₄ + SiC + 0,2NaF, (5)

$$7Si + 0.2NaN_3 + 0.9C + 0.05C_2F_4 + 3.7N_2 =$$

= 2Si_3N_4 + SiC + 0.2NaF, (6)

$$4Si + 0.2NaN_{3} + 0.9C + 0.05C_{2}F_{4} + 1.7N_{2} =$$

= $Si_{3}N_{4} + SiC + 0.2NaF$, (7)

$$5Si + 0.4NaN_3 + 1.8C + 0.1C_2F_4 + 1.4N_2 =$$

= Si_3N_4 + 2SiC + 0.4NaF, (8)

$$7Si + 0.8NaN_3 + 3.6C + 0.2C_2F_4 + 0.8N_2 =$$

= Si_3N_4 + 4SiC + 0.8NaF; (9)

29



– для карбидизирующей смеси (В):

$$13Si + 0.4NaN_3 + 0.8C + 0.1C_2F_4 + 7.4N_2 =$$

= 4Si_3N_4 + SiC + 0.4NaF, (10)

$$7Si + 0,4NaN_3 + 0,8C + 0,1C_2F_4 + 3,4N_2 =$$

= $2Si_3N_4 + SiC + 0,4NaF,$ (11)

$$Si + 0,4NaN_3 + 0,8C + 0,1C_2F_4 + 1,4N_2 =$$

= $Si_3N_4 + SiC + 0,4NaF,$ (12)

$$5Si + 0.8NaN_3 + 1.6C + 0.2C_2F_4 =$$

= Si₃N₄ + 2SiC + 0.8NaF, (13)

$$7Si + 1,6NaN_3 + 3,2C + 0,4C_2F_4 =$$

= Si₃N₄ + 4SiC + 1,6NaF + 0,4N₂; (14)

– для карбидизирующей смеси (С):

$$13Si + 0.6NaN_3 + 0.7C + 0.15C_2F_4 + 7.1N_2 =$$

= 4Si_3N_4 + SiC + 0.6NaF, (15)

$$7Si + 0,6NaN_3 + 0,7C + 0,15C_2F_4 + 3,1N_2 =$$

= 2Si_3N_4 + SiC + 0,6NaF, (16)

$$4Si + 0.6NaN_3 + 0.7C + 0.15C_2F_4 + 1.1N_2 =$$

= Si_3N_4 + SiC + 0.6NaF, (17)

$$5Si + 1,2NaN_3 + 1,4C + 0,3C_2F_4 + 0,2N_2 =$$

= Si₂N₄ + 2SiC + 1,2NaF, (18)

$$7Si + 2,4NaN_3 + 2,8C + 0,6C_2F_4 =$$

= Si₃N₄ + 4SiC + 2,4NaF + 1,6N₂. (19)

Смеси исходных реагентов уравнений (5)–(19) с массой в среднем 22 г сжигались в реакторе азидного СВС объемом 4,5 л с начальным давлением газообразного азота в нем $P_0 = 3$ МПа как в насыпном виде в кальковом стаканчике диаметром 30 мм и высотой 45 мм, так и в виде прессованных давлением 7 МПа брикетов диаметром 30 мм и высотой в среднем 22 мм. Горение инициировалось электрической вольфрамовой спиралью. Максимальное давление газа ($P_{\rm max}$), возникающее в реакторе во время горения, фиксировалось по манометру. Охлажденный продукт горения извлекался из реактора, разрушался до сыпучего порошкообразного состояния в фарфоровой ступке и отмывался водой от побочного продукта – фторида натрия (NaF). Высушенный

отмытый продукт горения взвешивался и по разнице между массой шихты (m_0) и массой продукта (m_r) определялась потеря массы (Δm , %), которая трактовалась как разброс реагентов и продуктов при интенсивном горении. Фазовый состав синтезированных продуктов определяли на порошковом рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific, Швейцария), оснащенном рентгеновской трубкой с медным анодом. Расшифровку дифрактограмм и количественную оценку фазового состава методом Ритвельда выполняли в программе «HighScore Plus» с использованием базы кристаллографических данных COD-2024. Исследование морфологии и размера частиц синтезированных композиций проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390A (Jeol, Япония).

Результаты и их обсуждение

В химических уравнениях (5)–(19) состав продуктов реакций выражен в молях, а в эксперименте – в мас. %. При переходе от мольных соотношений нитрида кремния с карбидом кремния к массовым процентам получаются следующие соотношения для теоретического состава целевых композиций Si₃N₄–SiC при условии удаления водорастворимой побочной соли NaF из продуктов реакций (5)–(19):

$$4:1 \rightarrow 4\text{Si}_{3}\text{N}_{4} + \text{SiC} =$$

= 93,3 % Si_{3}\text{N}_{4} + 6,7 % SiC, (20)

$$2:1 \rightarrow 2\mathrm{Si}_{3}\mathrm{N}_{4} + \mathrm{SiC} =$$

= 87,5 % Si₃N₄ + 12,5 % SiC, (21)

$$1:1 \rightarrow Si_3N_4 + SiC =$$

= 77,8 % Si_3N_4 + 22,2 % SiC, (22)

$$1:2 \rightarrow Si_{3}N_{4} + 2SiC =$$

= 63,6 % Si_{3}N_{4} + 36,4 % SiC, (23)

$$1:4 \rightarrow Si_{3}N_{4} + 4SiC =$$

= 46,7 % Si_{3}N_{4} + 53,3 % SiC. (24)

Результаты экспериментального определения параметров горения (максимального давления в реакторе $P_{\rm max}$ и потери массы Δm) исходных насыпных и прессованных порошковых смесей реакций (5)–(19), а также фазовых составов промытых твердых продуктов реакций представлены в таблице.

Из таблицы следует, что насыпные шихты уравнений (5)–(8) не горят, а горение шихты из уравнения (9) не приводит к образованию целевых фаз Si_3N_4 и SiC,



Параметры горения исходных порошковых смесей (шихт) реакций (5)–(19) и теоретический и экспериментальный фазовые составы промытых твердых продуктов реакций для насыпных и прессованных шихт

Combustion parameters of the initial powder mixtures (charges) for reactions (5)–(19) and theoretical and experimental phase compositions of the washed solid reactions for bulk and pressed charges

		$P_{\text{max}},$	$\Delta m, \%$	Содержание фаз в продуктах реакций, мас. %						
Уравнение S1 ₃ N ₄ :SiC реакции (моль)	Si_3N_4 :SiC			Теория		Эксперимент				
	Iviiia		Si ₃ N ₄	SiC	α -Si ₃ N ₄	β -Si ₃ N ₄	SiC	Si	C	
	Насыпные шихты									
(5)	4:1	Нет горения								
(6)	2:1		Нет горения							
(7)	1:1	Нет горения								
(8)	1:2	Нет горения								
(9)	1:4	3,19	38,9	46,7	53,3	-	—	-	56,0	44,0
(10)	4:1				Η	ет горени	я			
(11)	2:1	3,00	83,8	87,5	12,5	30,0	59,0	8,0	_	_
(12)	1:1	3,70	46,3	77,8	22,2	18,0	56,0	23,0	3,0	_
(13)	1:2	4,02	19,4	63,6	36,4	19,0	52,0	27,0	2,0	_
(14)	1:4	4,02	30,6	46,7	53,3	22,0	24,0	52,0	2,0	_
(15)	4:1	3,50	58,2	93,3	6,7	40,1	50,7	5,2	4,0	_
(16)	2:1	3,19	57,0	87,5	12,5	35,0	51,4	9,6	4,0	_
(17)	1:1	3,89	74,6	77,8	22,2	23,3	53,6	20,5	2,6	_
(18)	1:2	4,23	80,1	63,6	36,4	20,9	44,8	30,6	3,7	_
(19)	1:4	4,13	81,4	46,7	53,3	20,9	29,1	49,0	1,0	-
			Пр	ессовани	ные ших	ты				
(5)	4:1				Η	ет горени	я			
(6)	2:1				Н	ет горени	Я			
(7)	1:1		Нет горения							
(8)	1:2	3,00	15,0	63,6	36,4	58,0	_	35,0	7,0	
(9)	1:4	3,29	9,9	46,7	53,3	33,0	26,0	37,0	4,0	-
(10)	4:1	Нет горения								
(11)	2:1	3,29	56,9	87,5	12,5	34,2	60,4	5,4	_	
(12)	1:1	3,45	17,2	77,8	22,2	29,0	49,0	16,0	_	6,0
(13)	1:2	3,96	32,4	63,6	36,4	25,0	44,0	31,0	_	_
(14)	1:4	3,78	27,1	46,7	53,3	22,1	37,6	40,3	_	_
(15)	4:1	3,54	17,5	93,3	6,7	43,6	49,1	6,3	1,0	
(16)	2:1	3,78	18,6	87,5	12,5	30,2	59,5	10,3	_	-
(17)	1:1	4,01	12,6	77,8	22,2	27,9	48,5	21,6	2,0	-
(18)	1:2	4,04	35,3	63,6	36,4	23,0	45,0	32,0	1,0	-
(19)	1:4	4,36	80,4	46,7	53,3	23,6	27,9	48,5		

так как продукты горения представляют собой только смеси свободных элементов кремния и углерода. Такие результаты можно объяснить тем, что уравнения (5)–(9) отражают использование шихт с карбидизирующей смесью (A), которая содержит минимальное количество активирующей добавки политетрафторэтилена (0,05С₂F₄ в 1 моль карбидизирующего угле-

рода). В то же время содержание порошка малоактивного кремния в этих шихтах велико: от 4 до 13 моль. И только шихта уравнения (9) с наибольшим количеством политетрафторэтилена $(0,2C_2F_4)$ горит, но в насыпном состоянии дает продукт из смеси частиц Si и C, как и в работе [29], из-за реализации только реакции (1) первой стадии экзотермического разложения



ПТФЭ. Из таблицы также видно, что прессованные шихты уравнений (5)-(7) с содержанием 0,05C₂F₄ добавки ПТФЭ не горят, а шихты уравнений (8) и (9) с добавками $0,1C_2F_4$ и $0,2C_2F_4$ горят, но состав их продуктов заметно отличается от теоретического состава наличием значительных примесей свободного кремния и меньшим содержанием SiC. Значения максимальных давлений газа в реакторе $P_{\text{max}} = 3,00$ и 3,29 МПа, которые не отличались или были близки к начальному давлению $P_0 = 3,00 \text{ M}\Pi a$, а также небольшие разбросы массы при горении $\Delta m = 15,0$ и 9,9 % свидетельствуют о неинтенсивном горении шихт с применением карбидизирующей смеси (A). (Совпадающая с величиной начального давления $P_0 = 3,00 \text{ M}\Pi a$ величина максимального давления при горении P_{max} = 3,00 МПа может быть объяснена тем, что одновременно с повышением давления газа азота в реакторе за счет увеличения температуры при горении происходит уменьшении массы газообразного азота ввиду его значительного поглощения при образовании нитрида кремния).

Отметим, что в аналогичном случае получения другой композиции AlN–SiC методом азидного CBC с применением ПТФЭ все насыпные и прессованные шихты с использованием карбидизирующей смеси (A) горели, причем горели интенсивно с достижением максимальных давлений в реакторе от 3,51 до 4,38 МПа, и дали хорошие результаты в получении целевых фаз AlN и SiC [31]. Такие результаты объясняются тем, что в шихтах на получение композиции AlN–SiC на 0,05C₂F₄ добавки ПТФЭ приходилось всего по 1 моль малоактивного порошка Si и от 1 до 4 моль высокоактивного порошка Al.

Из таблицы видно, что в случае применения карбидизирующей смеси (В) с увеличенным до



Рис. 1. Зависимость разброса массы при горении насыпных (1) и прессованных (2) шихт с карбидизирующей смесью (C) от мольного соотношения Si₃N₄:SiC

Fig. 1. Mass loss during combustion of bulk (1) and pressed (2) charges synthesized using carbiding mixture (C), as a function of the Si₃N₄:SiC molar ratio

 $0,1C_2F_4$ количеством активирующей добавки ПТФЭ в 1 моль карбидизирующего углерода для шихт уравнений (10)–(14) не горят только шихты уравнения (10) как в насыпном, так и прессованном виде из-за наличия в этих шихтах самого большого количества (13 моль) малоактивного порошка кремния. В остальных уравнениях (11)–(14) это количество кремния снижается до 4–7 моль, и шихты этих уравнений горят. Горение насыпных смесей происходит более интенсивно, с несколько бо́льшим скачком давления и разбросом массы, фазовый состав целевых продуктов при некоторых мольных соотношениях Si_3N_4 и SiC ближе к теоретическому, чем в случае горения прессованных смесей, но содержит до 3 % примеси свободного кремния.

Наконец, из таблицы видно, что в случае использования карбидизирующей смеси (С) с наибольшим количеством (0,15C₂F₄) активирующей добавки ПТФЭ в 1 моль карбидизирующего углерода для уравнений (15)-(19) все шихты этих уравнений интенсивно горят как в насыпном, так и в прессованном виде с достижением примерно одинаковых максимальных давлений в реакторе от 3,50 до 4,36 МПа. Разброс массы сильно зависит от мольных соотношений Si₃N₄ и SiC. При соотношении 1:4 этот разброс достигает очень большого уровня (80 %) при горении как насыпной, так и прессованной шихт. Но при других мольных соотношениях Si₃N₄ и SiC разброс массы остается большим (от 57,0 до 80,1 %) в случае насыпных шихт и сравнительно небольшим (от 12,6 до 35,3 %) в случае прессованных шихт. Состав промытых продуктов горения прессованных шихт заметно лучше, чем насыпных шихт, и соответствует теоретическому составу как по содержанию фаз Si₃N₄ и SiC при всех соотношениях этих фаз, так



Рис. 2. Зависимость относительного теоретического (1) и экспериментального (2, 3) содержания фазы SiC в промытых продуктах горения насыпных (2) и прессованных (3) шихт с карбидизирующей смесью (C) от мольного соотношения Si₃N₄:SiC

Fig. 2. Relative theoretical (1) and experimental (2, 3) contents of the SiC phase in washed combustion products of bulk (2) and pressed (3) charges synthesized using carbiding mixture (C), as a function of the Si₃N₄:SiC molar ratio



Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы продуктов горения прессованных шихт (15)–(19) *а* – шихта из уравнения (15), *б* – (16), *в* – (17), *г* – (18), *д* – (19)





и по меньшему содержанию примесей свободного кремния: до 2,0 % после горения прессованных шихт и до 4,0 % после горения насыпных шихт. В графическом виде полученные при использовании карбидизирующей смеси (C) результаты исследования разброса массы при горении и содержания фазы SiC в промытых продуктах горения насыпных и прессованных шихт представлены на рис. 1 и 2.

Как видно из рис. 1, разброс массы при горении прессованных смесей значительно меньше, чем в случае насыпных смесей, и только при соотношении Si_3N_4 : SiC = 1:4 практически совпадает и очень велик: 80,4 и 81,4 %. Однако эксперимент с проведе-

нием горения такой прессованной смеси для соотношения 1:4 при повышенном с 3 до 4 МПа начальном давлении азота в реакторе показал существенное снижение (в 2 раза) разброса массы до 41,9 % при близком фазовом составе промытого продукта горения: α -Si₃N₄ = 42,0 %; β -Si₃N₄ = 51,0 %; SiC = 6,0 %; Si = 1,0 %.

Как следует из таблицы и рис. 2, фазовый состав промытых продуктов горения прессованных шихт с ПТФЭ в составе карбидизирующей смеси (C) лучше всего соответствует теоретическому составу по содержанию фаз Si₃N₄ и SiC при всех исследованных мольных соотношениях этих фаз. Этот полученный





Рис. 4. Микроструктура продуктов горения прессованных шихт (15)–(19)
 a – шихта из уравнения (15), *δ* – (16), *s* – (17), *z* – (18), *∂* – (19)
 Fig. 4. Microstructure of the combustion products from pressed charges (15)–(19)

 \boldsymbol{a} - mixture corresponding to equation (15), $\boldsymbol{\delta}$ - (16), \boldsymbol{s} - (17), \boldsymbol{z} - (18), $\boldsymbol{\delta}$ - (19)

фазовый состав намного ближе к теоретическому составу композиций Si_3N_4 –SiC, чем полученные ранее результаты по традиционному азидному CBC (без использования ПТФЭ) с намного меньшим содержанием фазы SiC в продукте горения по сравнению с теоретическим содержанием [23–25].

Спектры рентгеновских дифрактограмм, полученные при проведении рентгенофазового анализа (РФА) промытых продуктов горения прессованных шихт с карбидизирующей смесью (C), представлены на рис. 3.

На спектрах РФА видны сильные рефлексы целевых фаз Si_3N_4 и SiC, а также слабые рефлексы примеси свободного Si или отсутствие последних. Нитрид кремния представлен двумя фазами: α -Si₃N₄ и β -Si₃N₄. Из рис. 3 и таблицы следует, что содержание этих фаз примерно одинаково при мольных соотношениях Si_3N_4 :SiC = 4:1 и 1:4, а при остальных соотношениях содержание α -фазы примерно в 2 раза меньше содержания β -фазы. Таким образом, содержание α -фазы значительно (от 30 до 50 %) в составе нитрида кремния в синтезированных композициях Si_3N_4 -SiC.

Микроструктура синтезированных композиций представлена на рис. 4.

Из рис. 4 видно, что продукты горения всех прессованных шихт представляют собой в большинстве случаев смеси высокодисперсных частиц с размером менее 1-2 мкм. В продукте горения шихты уравнения (15) для соотношения Si_3N_4 :SiC = 4:1 наблюдаются значительная доля столбчатых кристаллов с поперечным размером порядка 500 нм и длиной до 2 мкм и небольшая доля более мелких равноосных частиц и нановолокон диаметром менее 100 нм. В продукте горения шихты уравнения (16) для соотношения Si₃N₄:SiC = 2:1 отмечены значительная доля более крупных столбчатых кристаллов с поперечным размером порядка 1 мкм и длиной до 5 мкм и равноосных частиц размером до 2 мкм и небольшая доля нановолокон. Продукт горения шихты уравнения (17) для соотношением Si_3N_4 : SiC = 1:1 выделяется большой долей нановолокон в смеси с равноосными частицами размером до 1 мкм. Продукт горения шихты уравнения (18) для соотношением Si_3N_4 : SiC = 1:2 состоит в основном из агломератов сравнительно мелких равноосных частиц с размером от 100 нм до 0,5 мкм. В продукте горения шихты уравнения (19) для соотношением Si_3N_4 : SiC = 1:4 наблюдаются в основном агломераты более крупных равноосных частиц с размером от 200 нм до 1 мкм.

Заключение

Применение традиционного подхода азидного CBC с использованием галоидных солей NH₄F,

 Na_2SiF_6 и $(NH_4)_2SiF_6$ в качестве активирующей газифицирующейся добавки позволило ранее при сжигании в атмосфере газообразного азота шихт из смесей порошков кремния, технического углерода, азида натрия и галоидной соли получить композиции высокодисперсных порошков (<1 мкм) системы Si_3N_4 -SiC с большим содержанием α -фазы нитрида кремния, однако составы этих композиций заметно отличались от расчетных теоретических составов значительно бо́льшим содержанием нитрида кремния и значительно меньшим содержанием карбида кремния, а также наличием примесей свободного кремния (до 5,7 %) и свободного углерода (до 5,1 %) [23–25].

Применение в настоящей работе политетрафторэтилена (ПТФЭ) вместо галоидных солей в качестве активирующей и карбидизирующей добавки с частичной заменой технического углерода, а азида натрия - в роли активирующей азотирующей добавки в количестве, необходимом для нейтрализации фтора, выделяющегося при полном разложении ПТФЭ, активизировало горение смесей порошков кремния и углерода в атмосфере азота и существенно увеличило содержание карбида кремния в синтезированном продукте Si_3N_4 -SiC, уменьшив при этом содержание примесей свободных кремния и углерода. Лучшие результаты были получены при использовании карбидизирующей смеси (С) с наибольшим содержанием ПТФЭ $0,15C_{2}F_{4} + 0,7C$, что объясняется большим содержанием порошка малоактивного кремния (от 4 до 13 моль) в шихтах для синтеза композиций Si₃N₄-SiC по сравнению, например, с аналогичным случаем применения ПТФЭ для азидного СВС композиций AlN-SiC. В последнем случае лучшие результаты были достигнуты при использовании карбидизирующей смеси (А) с наименьшим содержанием ПТФЭ $0,05C_{2}F_{4} + 0,9C$ в шихтах, содержащих всего по 1 моль малоактивного порошка Si и от 1 до 4 моль высокоактивного порошка Al.

На основе полученных результатов по разбросу массы при горении и по фазовому составу продуктов горения можно рекомендовать для получения композиций порошков Si₃N₄-SiC применение горения прессованных шихт азидного СВС при частичной замене 0,3 моль углерода на 0,15 моль ПТФЭ при начальном давлении газообразного азота в реакторе 3 МПа (или 4 МПа для уменьшения разброса массы продукта при соотношении фаз Si_3N_4 : SiC = 1:4). Продукты такого горения представляют собой в большинстве случаев смеси высокодисперсных частиц с размером менее 1-2 мкм и значительным содержанием а-фазы (от 30 до 50 %) нитрида кремния в синтезированных композициях Si₃N₄-SiC, фазовый состав которых будет значительно ближе к расчетному теоретическому составу целевых композиций Si₂N₄-SiC, чем в случае традиционного азидного СВС без использования ПТФЭ.
Список литературы / References

- Li J., Yuan W.J., Deng C.J., Zhu H. X. The effect of Si contents on the reaction-bonded Si₃N₄/SiC composite ceramics. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2013;47(1):012060. https://doi.org/10.1088/1757-899X/47/1/012060
- Chenhong M., Li Y., Jiang P., Yue X. Synthesis mechanism of α-Si₃N₄ whiskers via SiO vapor in reaction bonded Si₃N₄–SiC composite. *Journal of Alloys and Compounds*. 2023;938(6):168723. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.168723
- Карклит А.К., Пориньш Н.М., Каторгин Г.М., Норкина А.С., Соломинская И.Ю. Огнеупорные изделия, материалы и сырье: Справочник. М.: Металлургия, 1990. 416 с.
- **4.** Стрелов К.К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов. М.: Металлургия, 1985. 480 с.
- Surendranathan A.O. An introduction to ceramics and refractories. 1st ed. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2015. 524 p. https://doi.org/10.1201/b17811
- Shahrestani S., Ismail M., Kakooei S., Beheshti M. Microstructure, phase compositions and mechanical properties of slip cast sintered SiC/Si₃N₄ composites. *Ceramics International*. 2021;47(12):13173–13180. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.182
- Yang H., Li Q., Wang Zh., Sun M., Wu H., Cheng X. Effect of different sintering additives on the microstructure, phase compositions and mechanical properties of Si₃N₄/SiC ceramics. *ES Materials and Manufacturing*. 2022;15:65. https://doi.org/10.30919/esmm5f487
- Saleem A., Zhang Yu., Gong H., Majeed M.K. Fluoride doped SiC/Si₃N₄ composite as a high thermal conductive material with enhanced mechanical properties. *Ceramics International*. 2019;45(16):21004–21010. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.289
- 9. Khajelakzay M., Bakhshi S.R. Optimization of spark plasma sintering parameters of Si₃N₄–SiC composite using response surface methodology (RSM). *Ceramics International*. 2017;43(9):6815–6821. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.02.099
- Wang J.-Ch., Dommati H., Hsieh Sh.-J. Review of additive manufacturing methods for high-performance ceramic materials. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2019;103(1–4):2627–2647. https://doi.org/10.1007/s00170-019-03669-3
- 11. Basu B., Balani K. Advanced structural ceramics. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2011. 502 p.
- Niihara K. New design concept of structural ceramicsceramic nanocomposites. *Journal of the Ceramic Society* of Japan. 1991;99(1154):982974–982982. https://doi.org/10.2109/jcersj.99.974
- Hirano T., Niihara K. Microstructure and mechanical properties of Si₃N₄/SiC composites. *Materials Letters*. 1995;22(5–6):249–254. https://doi.org/10.1016/0167-577X(94)00255-X
- Palmero P. Structural ceramic nanocomposites: A review of properties and powders' synthesis methods. *Nanomaterials*. 2015;5(2):656–696. https://doi.org/10.3390/nano5020656

- Montanaro L., Palmero P. Advances in the field of nanostructured ceramic composites. *Ceramics*. 2019;2: 296–297. https://doi.org/10.3390/ceramics2020024
- 16. Li X., Lei W., Wei J., Zhang Ya., Shi Z. Synthesis and broadband electromagnetic wave absorption for lightweight porous SiC/Si₃N₄ composite nanowires. *Ceramics International*. 2023;49(23):37746–37757. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.09.102
- **17.** Riedel R., Seher M., Becker G. Sintering of amorphous polymer-derived Si, N and C containing composite powders. *Journal of The European Ceramic Society*. 1989;5(2):113–122.
 - https://doi.org/10.1016/0955-2219(89)90018-6
- 18. Yanai T., Ishizaki K. Mechanical properties of Si₃N₄ ceramics prepared from carbon coated powders. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 1993;101(1175):764–768. https://doi.org/10.2109/jcersj.101.764
- 19. Suri J., Shaw L., Zawrah M.F. Tailoring the relative contents of Si₃N₄ and SiC through carbothermic reduction and nitridation of silica fume. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2012;9(2):291–303. https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2011.00710.x
- Hojo J., Meada H., Kato A. Preparation of composite particles of SiC–Si₃N₄ system by vapor reaction method. *Yogyo-Kyokai-Shi*. 1987;95(1):45–49.
- **21.** Lee H.J., Eguchi K., Yoshida T.J. Preparation of ultrafine silicon nitride, and silicon nitride and silicon carbide mixed powders in a hybrid plasma. *Journal of the American Ceramic Society*. 2005;73(11):3356–3362. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb06461.x
- 22. Хачатрян Г.Л., Арутюнян А.Б., Харатян С.Л. Активированное горение смеси кремний–углерод в азоте и СВС композиционных керамических порошков Si₃N₄/ SiC и карбида кремния. Физика горения и взрыва. 2006;42(5):56–62.

Khachatryan G.L., Arutyunyan A.B., Kharatyan S.L. Activated combustion of a silicon–carbon mixture in nitrogen and SHS of Si_3N_4 –SiC composite ceramic powders and silicon carbide. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 2006;42(5):543–548.

https://doi.org/10.1007/S10573-006-0086-7

23. Амосов А.П., Белова Г.С., Титова Ю.В., Майдан Д.А. Синтез высокодисперсной порошковой керамической композиции Si₃N₄-SiC при горении компонентов в системе Si-C-NaN₃-NH₄F. *Журнал неорганической химии*. 2022;67(2):1–9.

https://doi.org/10.31857/S0044457X22020027

Amosov A.P., Belova G.S., Titova Yu.V., Maidan D.A. Synthesis of highly dispersed powder ceramic composition Si_3N_4 –SiC by combustion of components in the Si–C–NaN₃–NH₄F system. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2022;67(2):123–130.

https://doi.org/10.1134/S0036023622020024

24. Амосов А.П., Титова Ю.В., Белова Г.С., Майдан Д.А., Минеханова А.Ф. СВС высокодисперсных порошковых композиций нитридов с карбидом кремния: Обзор. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2022;16(4):34–57. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-34-57 Amosov A.P., Titova Yu.V., Belova G.S., Maidan D.A., Minekhanova A.F. SHS of highly dispersed powder compositions of nitrides with silicon carbide. Review. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2022;16(4):34–57.

https://doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-34-57

- 25. Белова Г.С. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез керамических нитридно-карбидных высокодисперсных порошковых композиций Si₃N₄-SiC, AlN-SiC и TiN-SiC с применением азида натрия и галоидных солей: Дис. ...канд. техн. наук. Самара: СамГТУ, 2022. 209 с.
- Mukasyan A.S. Combustion synthesis of silicon carbide. In: *Properties and applications of silicon carbide*. Ed. R. Gerhardt. Rijeka, Croatia: InTech, 2011. P. 361–388.
- 27. Amirkhanyan N., Kirakosyan H., Zakaryan M., Zurnachyan A., Rodriguez M.A., Abovyan L., Aydinyan S. Sintering of silicon carbide obtained by combustion synthesis. *Ceramics International*. 2023;49(15):26129–26134. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.04.233
- 28. Воротыло С., Левашов Е.А., Потанин А.Ю., Логинов П.А., Швындина Н.В. Особенности синтеза керамических композитов, дискретно армированных углеродными волокнами и формирующимися в волне горения in situ волокнами карбида кремния. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2020;(1):41–54.

https://doi.org/10.17073/1997-308X-2020-41-54

Vorotilo S., Levashov E.A., Potanin A.Yu., Loginov P.A., Shvyndina N.V. Features of synthesizing ceramic composites discretely reinforced by carbon fibers and SiC nanowires formed in situ in the combustion wave. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2020;61(5):559–570. https://doi.org/10.3103/S1067821220050168

29. Закоржевский В.В., Лорян В.Э., Акопджанян Т.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нановолокон карбида кремния. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2020;(2):14-20.

https://doi.org/10.17073/1997-308X-2020-2-14-20

Zakorzhevsky V.V., Loryan V.E., Akopdzhanyan T.G. Self-propagating high-temperature synthesis of silicon carbide nanofibers. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2020;61(6):675–679.

https://doi.org/10.3103/S106782122006022X

30. Нерсисян Г.А., Никогосов В.Н., Харатян С.Л., Мержанов А.Г. Химический механизм превращения и режимы горения в системе кремний–углерод–фторопласт. Физика горения и взрыва. 1991;27(6):77–81.

Nersisyan G.A., Nikogosov V.N., Kharatyan S.L., Merzhanov A.G. Chemical transformation mechanism and combustion regimes in the system silicon-carbon-fluoroplastic. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 1991;27(6):720–724.

https://doi.org/10.1007/BF00814517

31. Амосов А.П., Титова Ю.В., Уварова И.А., Белова Г.С. Азидный самораспространяющийся высокотемпературный синтез высокодисперсной порошковой композиции AlN–SiC с применением политетрафторэтилена. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2024;18(6):28–43. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-6-28-43

Amosov A.P., Titova Yu.V., Uvarova I.A., Belova G.S. Azide self-propagating high-temperature synthesis of a highly dispersed AlN–SiC powder composition using polytetrafluoroethylene. *Powder Metallurgy and Func-tional Coatings*. 2024; 18(6):28–43.

https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-6-28-43

32. Титова Ю.В., Уварова И.А., Амосов А.П., Белова Г.С., Майдан Д.А. Получение порошковой композиции Si_3N_4 -SiC по азидной технологии CBC с применением политетрафторэтилена. В сб.: *Proceedings of 9th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE-2024)* (Томск, 16–21 сентября 2024 г.). Томск: Изд-во ТПУ, 2024. С. 1489–1494. https://doi.org/10.56761/EFRE2024.N2-O-031103

Сведения об авторах

Ирина Александровна Уварова – инженер кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» (МПМН) Самарского государственного технического университета (СамГТУ)

ORCID: 0000-0003-3023-3289

Александр Петрович Амосов – д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой МПМН, СамГТУ ОССІД: 0000-0003-1994-5672

📨 E-mail: egundor@yandex.ru

Юлия Владимировна Титова – к.т.н., доцент кафедры МПМН, СамГТУ

[**ⓑ ORCID**: 0000-0001-6292-280X **⊠ E-mail:** titova600@mail.ru

Владислав Александрович Новиков – к.т.н., доцент кафедры МПМН, СамГТУ

(D) ORCID: 0000-0002-8052-305X

E-mail: vladislav_novyi@mail.ru

Information about the Authors

Irina A. Uvarova – Engineer of the Department of metallurgy, powder metallurgy, nanomaterials (MPMN), Samara State Technical University (SamSTU)

ORCID: 0000-0003-3023-3289

📨 E-mail: mr.simple2@mail.ru

Aleksandr P. Amosov – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Head of the Department of MPMN, SamSTU ORCID: 0000-0003-1994-5672

📨 E-mail: egundor@yandex.ru

Yuliya V. Titova – Cand. Sci. (Eng.), Associate Prof. of the Department of MPMN, SamSTU

D ORCID: 0000-0001-6292-280X

⊠ **E-mail:** titova600@mail.ru

Vladislav A. Novikov – Cand. Sci. (Eng.), Associate Prof. of the Department of MPMN, SamSTU *ORCID*: 0000-0002-8052-305X

🐱 E-mail: vladislav_novyi@mail.ru



Вклад авторов

И. А. Уварова – проведение экспериментов по синтезу порошковых композиций в режиме горения, подготовка и оформление результатов экспериментов, участие в анализе и обсуждении результатов, участие в написании статьи.

А. П. Амосов – определение цели работы, обобщение полученных результатов, написание и редактирование текста статьи. *Ю. В. Титова* – постановка задач исследований, планирование экспериментов, анализ и обсуждение результатов, участие в написании статьи.

В.А. Новиков – проведение СЭМ- и РФА-исследований синтезированных порошковых композиций, участие в анализе и обсуждении результатов.

Contribution of the Authors

I. A. Uvarova – conducted combustion-mode synthesis experiments on powder compositions; prepared and formatted experimental results; participated in the analysis and discussion of the findings; contributed to writing the manuscript.

A. P Amosov – defined the research objective; summarized the obtained results; wrote and edited the manuscript.

Yu. V. Titova – formulated the research tasks; planned the experiments; analyzed and discussed the results; contributed to writing the manuscript.

V. A. Novikov – performed SEM and XRD analyses of the synthesized powder compositions; participated in the analysis and discussion of the results.

Статья поступила 19.03.2025 г.	Received 19.03.2025
Доработана 20.03.2025 г.	Revised 20.03.2025
Принята к публикации 21.03.2025 г.	Accepted 21.03.2025



Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы Refractory, Ceramic, and Composite Materials



УДК 541.16

https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-3-39-47





Влияние оксида магния на микроструктуру и механические свойства керамики на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия

Е. Д. Кузьменко , С. В. Матренин, А. Р. Насырбаев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет Россия, 634050, г. Томск, пр-т Ленина, 30

💌 kuzmenko70egor@yandex.ru

Аннотация. Проведены спекание и исследование композиционных керамических материалов на основе наноструктурированных порошков MgO–ZrO₂. Диоксид циркония был дополнительно стабилизирован 3 мол. % оксидом иттрия. Применяемые нанопорошки предварительно обрабатывались методом механоактивации с помощью планетарной шаровой мельницы при частоте вращения размольных сосудов 10 Гц. В качестве мелющих тел использованы шары из диоксида циркония. Подготовленные порошки были спрессованы при давлении прессования 50, 100, 200 и 300 МПа. Полученные прессовки спекались в высокотемпературной печи при температуре 1700 °C. На подготовленной полированной поверхности спеченных образцов проведены микроструктурные исследования методом растровой электронной микроскопии. Выполнено EDX-картирование для выявления распределения элементов, установлено наличие двух фаз во всех изученных образцах. Для оценки эффективности влияния стабилизирующих добавок на полиморфное превращение диоксида циркония осуществлен рентгенофазовый анализ. В ходе исследования определены пористость материалов и ее зависимость от давления прессования и содержания оксида магния. При проведеныи индентирования на приборе «NanoIndenter G200» изучены механические свойства образцов – твердость по Мартенсу и модуль упругости, а в ходе Scratch-тестирования на данном оборудовании – их предел прочности на изгиб. По методу индентирования с использование зависимости Маршала–Эванса определена трещиностой-кость образцов. В ходе исследования установлено влияние добавок оксида магния на физико-механические свойства композитной керамики MgO–ZrO₂.

- **Ключевые слова:** диоксид циркония, оксид магния, наноструктурированные порошки, активированное спекание, керамика, наноиндентирование, EDX-картирование
- **Благодарности:** Исследование выполнено с использованием оборудования Центра коллективного пользования Научно-образовательного центра «Наноматериалы и нанотехнологии» Томского политехнического университета при поддержке проекта Минобрнауки России № 075-15-2021-710.
- **Для цитирования:** Кузьменко Е.Д., Матренин С.В., Насырбаев А.Р. Влияние оксида магния на микроструктуру и механические свойства керамики на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2025;19(3):39–47. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-3-39-47



Effect of magnesium oxide on the microstructure and mechanical properties of yttria-stabilized zirconia-based ceramics

E. D. Kuzmenko[®], S. V. Matrenin, A. R. Nassyrbayev

National Research Tomsk Polytechnic University 30 Lenin Prosp., Tomsk 634050, Russia

💌 kuzmenko70egor@yandex.ru

Abstract. In the present work, sintering and investigation of composite ceramic materials based on nanostructured MgO–ZrO₂ powders were carried out. Zirconium dioxide was additionally stabilized with 3 mol. % yttrium oxide. The nanopowders were pre-treated by mechanical activation using a planetary ball mill at a rotation frequency of 10 Hz. Zirconium dioxide balls were used as the grinding media. The prepared powders were compacted at pressing pressures of 50, 100, 200, and 300 MPa. The compacts were sintered in a high-temperature furnace at 1700 °C. Microstructural studies were performed on the polished surfaces of the sintered samples using scanning electron microscopy (SEM). EDX mapping was conducted to determine the elemental distribution, confirming the presence of two phases in all samples. To evaluate the effectiveness of stabilizing additives on the polymorphic transformation of zirconium dioxide, *X*-ray diffraction (XRD) analysis was performed. The porosity of the materials and its dependence on the pressing pressure and magnesium oxide content were also assessed. Mechanical properties such as Martens hardness and elastic modulus were measured using a NanoIndenter G200, while flexural strength was evaluated by scratch testing on the same device. Fracture toughness was determined by the indentation method using the Marshall–Evans approach. The influence of magnesium oxide additives on the physical and mechanical properties of the MgO–ZrO₂ composite ceramics was established.

- Keywords: zirconium dioxide, magnesium oxide, nanostructured powders, activated sintering, ceramics, nanoindentation, EDX mapping
- **Acknowledgements:** The research was carried out using the facilities of the Shared Research Center "Nanomaterials and Nanotechnologies" of Tomsk Polytechnic University with support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, Project No. 075-15-2021-710.
- For citation: Kuzmenko E.D., Matrenin S.V., Nassyrbayev A.R. Effect of magnesium oxide on the microstructure and mechanical properties of yttria-stabilized zirconia-based ceramics. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2025;19(3):39–47. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-3-39-47

Введение

Керамика на основе диоксида циркония получила широкое применение в различных областях науки и техники благодаря своим выдающимся свойствам. Данный материал обладает высокой трещиностойкостью [1], низким коэффициентом трения [2], значительной износостойкостью и прочностью [3]. В связи с этим керамические материалы на основе диоксида циркония широко используются в стоматологии [4], для изготовления имплантов головок тазобедренных суставов, а также режущего инструмента, тел качения подшипников, термостойких элементов и во многих других сферах.

Однако в силу присущего диоксиду циркония фазового перехода в моноклинную модификацию и происходящих в связи с этим объемных изменений материала накладывается ряд ограничений в производстве изделий из данного материала [5]. В частности, необходимо введение стабилизирующих добавок, в роли которых чаще всего выступают оксиды иттрия, кальция, церия. В результате введения стабилизаторов становится возможным предотвратить фазовый переход ввиду создания твердого раствора замещения на основе диоксида циркония и введенной добавки. При этом ионный радиус элементов замещения близок к радиусу иона (Zr⁴⁺), однако превышает его [6].

Предотвращение фазового перехода может быть выполнено и другими методами, когда компоненты не образуют твердых растворов. Так, существует способ стабилизации при создании композиционного материала на основе Al₂O₃-ZrO₂. Благодаря высокому модулю Юнга оксида алюминия и меньшему тепловому расширению данного материала, после спекания образуется жесткая матрица, в которой равномерно распределены частицы диоксида циркония, находящиеся в поле сжимающих напряжений. В результате диоксид циркония не претерпевает полиморфного превращения и из-за композиционной структуры становится возможным достижение улучшенных механических свойств [7]. В качестве матрицы также могут использоваться оксид магния, нитрид кремния и другие высокомодульные включения [8].

Существует возможность стабилизации диоксида циркония путем воздействия сразу нескольких факторов. Однако создание сложных оксидных систем, состоящих из трех или более компонентов оксидных керамик, не изучено в достаточной степени. Так, в работе [9] оценено влияние малых добавок (до 2 мас. %) MgO на керамику ZTA-CeO₂. Было установлено, что взаимосвязь добавки и получаемых механических свойств в данной керамике нелинейна, и они достигают наиболее оптимальных показателей при введении 0.5 мас. % MgO, что объясняется авторами процессом получения двух новых фаз – MgAl₁₁CeO₁₀ и MgAl₂O₄. В публикации [10] отмечалось, что при увеличении содержания оксида магния до 8 мол. % трещиностойкость возрастает, а твердость снижается. В работе [11] при введении к керамике Mg-PSZ оксида иттрия наблюдалось качественное повышение твердости материала с незначительным уменьшением трещиностойкости. Проведенные исследования свидетельствуют о значительной перспективе в получении композитных керамик на основе диоксида циркония с добавками оксидов магния и иттрия.

Целью настоящей работы являлось определение влияния содержания оксида магния на микроструктуру и механические свойства керамики сложной оксидной системы: MgO–ZrO₂–Y₂O₃.

Методика исследований

В проведенном исследовании были применены наноразмерные порошки диоксида циркония марки УДПО ВТУ 4-25-90, полученные методом плазмохимического синтеза, средний размер частиц которых составлял 500 нм, и микронные промышленные порошки оксида магния марки МРТУ 6-09-3391-67 с размером частиц менее 40 мкм. Чистота порошков составляла 99 %.

В порошок диоксида циркония вводилась добавка 3 мол. % оксида иттрия. На основе данных порошков были подготовлены смеси следующих составов, мол. %: 2MgO–98ZrO₂; 4MgO–96ZrO₂; 8MgO–92ZrO₂; 16MgO–84ZrO₂. Соотношения компонентов в массовых и мольных долях указаны в таблице.

Соотношение компонентов в порошковых смесях Composition of powder mixtures

Состав смеси				
мол. % мас. %				
2MgO-98ZrO ₂	0,65MgO-99,35ZrO ₂			
4MgO-96ZrO ₂	1,33MgO-98,67ZrO ₂			
8MgO-92ZrO ₂	2,75MgO-97,25ZrO ₂			
16MgO-84ZrO ₂	5,83MgO-94,17ZrO ₂			

Исследуемые порошки были предварительно механоактивированы. Механоактивация проводилась в планетарной шаровой мельнице «Активатор-2SL» (машиностроительный завод «Активатор», г. Новосибирск) по следующему режиму: частота вращения размольных сосудов – 10 Гц, время обработки – 10 мин, отношение массы размольных шаров из диоксида циркония к массе порошков – 3:1.

Подготовленные смеси были сформованы с применением пластификатора - карбоксиметилцеллюлозы – при давлениях 50, 100, 200 и 300 МПа по методу одноосного прессования. Далее проводилось спекание образцов в высокотемпературной печи при температуре 1700 °C с выдержкой при заданной температуре 1 ч. Плотности исследуемых образцов были определены методом гидростатического взвешивания. Получение композиционной структуры с возможными новыми твердыми растворами осложняет определение теоретической плотности, поэтому пористость материала оценивали на основании микрофотографий поверхности образцов, полученных при помощи растровой электронной микроскопии при малых увеличениях (200[×]), по схеме, представленной в работах [12; 13].

С использованием растрового электронного микроскопа «Zeiss EVO 50» (Carl Zeiss, Германия) были выполнены исследования поверхности образцов, а также их элементный анализ – EDX-картирование.

Фазовый состав материалов был изучен методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония) с $CuK_{\alpha l}$ -излучением ($\lambda = 1,5406$ Å) со ступенчатым сканированием в диапазоне $2\theta = 10$ ÷90°. Идентификацию дифракционных пиков проводили с помощью программы «Crystallographica Search-Match» и базы структурных данных PDF4+. Рентгеноструктурный анализ осуществляли с использованием программы «PowderCell 2.4» и базы структурных данных PDF4+.

Механические свойства исследуемых образцов изучали на приборе «NanoIndenter G200» (KLA-Tencor, США), оснащенном алмазной пирамидой Берковича, при нагрузке на индентор 500 мН. Были определены твердости образцов по Мартенсу, модули упругости при анализе кривых нагружения. По методу Scratch-Test были установлены пределы прочности при индентировании образцов. Данный метод основан на нанесении царапины на исследуемую поверхность образца с линейно возрастающей нагрузкой до 10 мН и последующем измерении глубины трещины и ее ширины. Методика наноиндентирования подробно описана в работах [14; 15]. С применением твердомера Виккерса ПМТ-3 (ОАО «ЛОМО», г. Санкт-Петербург) была определена трещиностойкость исследуемых образцов по методу индентирования [16]. Наведение трещин осуществлялось при усилии 5 Н.



Результаты и их обсуждение

После проведения спекания по заданному режиму были получены образцы высокой плотности (рис. 1). Среди исследуемых составов наибольшей плотностью отличались образцы (мол. %) 8MgO-92ZrO₂. Было установлено, что зависимость относительной плотности композиционных керамик MgO-ZrO, от состава нелинейна. Так, при всех исследуемых давлениях прессования относительные плотности исследуемых образцов убывали в следующем порядке (мол. %): 8MgO-92ZrO₂, 4MgO-96ZrO₂, 16MgO-84ZrO₂, 2MgO-98ZrO₂, что подтверждается в работах [17; 18]. Было установлено [17], что при увеличении продолжительности времени спекания керамики состава 8MgO-92ZrO₂ плотность продолжает возрастать вплоть до обработки в течение 20 ч. В работе [18] отмечено, что пористость композитов на основе MgO-ZrO₂ изменяется в зависимости

от наличия оксида магния, однако при различных диапазонах температур характер зависимости различен и наблюдается как уменьшение, так и увеличение пористости материала, при этом зависимость линейна только в ряде температурных интервалов. Исследование [18] проводилось при бо́льших температурах, по сравнению с настоящей работой, и была отмечена повышенная пористость в диапазоне от 24 до 32 %. Это свидетельствует об эффективности примененного режима механоактивации и необходимости его дальнейшего использования при работе с материалами данного состава.

При использовании EDX-картирования, с целью установления элементного анализа керамических образцов, спрессованных при давлении прессования 300 МПа, были получены снимки шлифа полированной поверхности. На рис. 2 представлены распределение элементов и изображения микроструктуры для состава 2MgO–98ZrO₂.



Рис. 1. Зависимость относительной плотности спеченных образцов от давления прессования (*a*) и содержания оксида магния для образцов, полученных при *P* = 300 МПа (*б*) Образцы, мол. %: *1* – 2MgO–98ZrO₂, *2* – 4MgO–96ZrO₂, *3* – 8MgO–92ZrO₂, *4* – 16MgO–84ZrO₂

Fig. 1. Dependence of the relative density of sintered samples on pressing pressure (a) and on magnesium oxide content for samples compacted at P = 300 MPa (δ)
 Samples, mol. %: 1 - 2MgO-98ZrO₂, 2 - 4MgO-96ZrO₂, 3 - 8MgO-92ZrO₂, 4 - 16MgO-84ZrO₂



Рис. 2. Элементный анализ спеченного образца состава 2MgO–98ZrO₂ *Fig. 2.* Elemental analysis of a sintered sample with the composition 2MgO–98ZrO₂

В результате проведенного EDX-картирования для образцов на основе MgO–ZrO₂ установлено наличие двух отдельных фаз: MgO и ZrO₂, подобная ситуация наблюдается в работе [19]. Однако, согласно работам [10; 11; 20], должно произойти образование твердого раствора на основе ZrO₂–MgO. Полученная в работе композиционная двухфазная структура показывает, что взаимодействия между MgO и ZrO₂ при спекании не происходит. По результатам EDXкартирования, магний не входит в кристаллическую структуру ZrO₂ и не образует твердый раствор на



Рис. 3. Рентгенофазовый анализ Образцы, мол. %: *1* – 2MgO–98ZrO₂, *2* – 4MgO–96ZrO₂, *3* – 8MgO–92ZrO₂, *4* – 16MgO–84ZrO₂

Fig. 3. X-ray diffraction (XRD) analysis Samples, mol. %: *1* – 2MgO–98ZrO₂, *2* – 4MgO–96ZrO₂, *3* – 8MgO–92ZrO₂, *4* – 16MgO–84ZrO₂ основе ZrO₂–MgO, что связано со стабилизирующим воздействием Y₂O₃.

Для выявления влияния стабилизирующих добавок в ходе работы был проведен рентгенофазовый анализ (рис. 3). Было установлено, что в исследуемых образцах диоксид циркония находится в кубической и моноклинной модификациях, что свидетельствует о неполном процессе стабилизации диоксида циркония [10; 21; 22]. По данным работы [23], увеличение температуры спекания должно оказать положительный эффект на процесс стабилизации, что является актуальным направлением для дальнейшего исследования.

В результате механических испытаний было определено, что твердости исследуемых образцов находятся в широком диапазоне значений. Среди этих образцов максимальной твердостью по Мартенсу (8,65 ГПа) обладала керамика состава 16MgO–84ZrO₂, полученная при давлении прессования P = 300 МПа. Именно при таком давлении все образцы имели наибольшую твердость. В ходе работы наблюдалось увеличение показателей твердости от приложенного давления прессования, но для композиции состава 4MgO–96ZrO₂ были обнаружены значения, отклоняющиеся от положительной зависимости.

Для керамических композиционных материалов MgO–ZrO₂ было установлено, что при P = 50 МПа твердости исследуемых образцов находятся на одном уровне, независимо от состава, и составляют порядка 5 ГПа. При повышении давления прессования твердость возрастает, однако явный вклад оксида магния в увеличение твердости проявляется при P > 200 МПа, что связано с уменьшением вклада пористости в достигаемую твердость материала, поэтому определяли зависимость твердости от фазового состава [24]. При давлении прессования ≥ 200 МПа наблюдается линейно возрастающая зависимость твердости от содержания оксида магния



Рис. 4. Зависимость твердости по Мартенсу спеченных образцов от давления прессования (*a*) и от содержания оксида магния для образцов, полученных при *P* = 300 МПа (*б*) Образцы, мол. %: *1* – 2MgO–98ZrO₂, *2* – 4MgO–96ZrO₂, *3* – 8MgO–92ZrO₂, *4* – 16MgO–84ZrO₂

Fig. 4. Dependence of Martens hardness of sintered samples on pressing pressure (a) and magnesium oxide content for samples produced at P =300 MPa (δ)
 Samples, mol. %: 1 – 2MgO–98ZrO₂, 2 – 4MgO–96ZrO₂, 3 – 8MgO–92ZrO₂, 4 – 16MgO–84ZrO₂



(рис. 4), которая основана на изменении кристаллохимической структуры. В работе [18] также прослеживалась схожая зависимость повышения твердости с ростом содержания MgO. Авторами [18] применены бо́льшие температуры спекания (от 1570 до 1970 К), чем в настоящем исследовании, однако и при проведении нами спекания при меньшей температуре сохранялось положительное влияние оксида магния на твердость материала, что делает перспективным дальнейшее изучение данного керамического композиционного материала при пониженных температурах спекания. При этом твердости исследуемых материалов для системы MgO-ZrO₂-Y₂O₃, согласно [10; 11], превышают показатели твердости керамик MgO-ZrO₂, Y₂O₃-ZrO₂, MgO. Так, твердость по Виккерсу керамики MgO-ZrO₂-Y₂O₃ может увеличиться до 14,8 ГПа по сравнению с показателями, соответственно, 10,9, 12,0-12,5 и 10-11 ГПа, характерными для вышеуказанных материалов.

При проведении исследования модуля упругости материалов наибольшее его значение -330,3 ГПа – было зафиксировано у керамики с составом 16MgO-84ZrO2 при давлении прессования 300 МПа (рис. 5). Для керамик MgO-ZrO, наблюдается отклонение значений этого показателя от ранее установленной зависимости для твердости. Так, для образцов 4MgO-96ZrO, и 8MgO-92ZrO, отмечена нелинейная зависимость изменения модуля упругости от прикладываемого давления, однако данный показатель практически идентичен для максимального и минимального давлений. Наибольший модуль упругости при всех прикладываемых давлениях был выявлен для состава 16MgO-84ZrO₂. При P = 50 МПа установлено, что с увеличением содержания оксида магния модуль упругости возрастает, однако при дальнейшем повышении давления прессования данная зависимость нарушается и приобретает нелинейный характер, не связанный с показателями пористости. Определено, что при максимальном давлении прессования и наибольшей плотности материалов наибольшими модулями упругости обладают керамики составов: 16MgO-84ZrO, и 2MgO-98ZrO₂, а пониженными – 4MgO-96ZrO₂ и 8MgO-92ZrO₂, т.е. формируется параболическая зависимость модуля упругости от содержания оксида магния с минимумом при 4 мол. % MgO. В исследовании [25] приведена зависимость модуля упругости от доли оксида магния в композите MgO-ZrO, и установлено его возрастание с увеличением содержания MgO до 20 мол. %. При дальнейшем повышении содержания MgO модуль упругости снижается, но поскольку интервалы введения оксида магния были большие (порядка 20 %), то это не давало должного описания влияния оксида магния на модуль упругости в диапазоне от 0 до 20 мол. % MgO. В связи с этим проведенное исследование имеет дополнительную актуальность, раскрывая поведение модуля упругости в указанном интервале составов.

В данной работе были определены показатели прочности керамических образцов при давлении прессования 300 МПа методом скретч-тестирования, а также критические коэффициенты интенсивности напряжений (трещиностойкость) (рис. 6). Установлено, что наименьшей прочностью (467,17 МПа) обладает образец состава 2MgO-98ZrO2. Наблюдалось увеличение показателя прочности до значений 791,15 МПа при повышении содержания оксида магния, при этом данная зависимость имела гиперболический характер. Согласно работе [25], поведение показателя прочности, как и в случае с модулем упругости, сводится к максимальному его увеличению при введении 20 мол. % MgO и последующему снижению при превышении доли данного компонента при тех же неизменных интервалах введения оксида магния.



Рис. 5. Зависимость модуля упругости спеченных образцов от давления прессования (*a*) и от содержания оксида магния для образцов, полученных при *P* = 300 МПа (*b*)
 Образцы, мол. %: *1* – 2MgO–98ZrO₂, *2* – 4MgO–96ZrO₂, *3* – 8MgO–92ZrO₂, *4* – 16MgO–84ZrO₂

Fig. 5. Dependence of elastic modulus of sintered samples on pressing pressure (a) and magnesium oxide content for samples obtained at P = 300 MPa (δ)
Samples, mol. %: I - 2MgO-98ZrO₂, 2 - 4MgO-96ZrO₂, 3 - 8MgO-92ZrO₂, 4 - 16MgO-84ZrO₂

POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS. 2025;19(3):39–47 *Kuzmenko E.D., Matrenin S.V., Nassyrbayev A.R.* Effect of magnesium oxide on the microstructure ...



Рис. 6. Зависимость предела прочности на изгиб (*a*) и трещиностойкости (*б*) спеченных образцов от содержания оксида магния

Fig. 6. Dependence of flexural strength (a) and fracture toughness (δ) of sintered samples on the magnesium oxide content

В ходе настоящего исследования установлено, что критический коэффициент интенсивности напряжений в зависимости от содержания оксида магния изменяется нелинейно, достигая наибольшего значения 10,53 МПа·м^{1/2} при 16 мол. % MgO. В публикациях [9; 10] описано, что введение оксида магния в различных мольных долях повышает трещиностойкость керамики на основе диоксида циркония, однако изменение этого показателя носит нелинейный характер. Авторами [9] установлено, что введение малой добавки оксида магния - 0,5 мол. % MgO - увеличивает трещиностойкость до 9,14 МПа·м^{1/2}. В публикации [10] были исследованы образцы на основе диоксида циркония, стабилизированного 8 мол. % MgO. Авторами [10] было обнаружено, что при повышении температуры спекания с 1450 до 1500 °С критический коэффициент интенсивности напряжений возрастает с 7,59 до 8,5 МПа·м^{1/2}. В настоящей работе при поднятии температуры спекания до 1700 °С и введении дополнительной стабилизирующей добавки – оксида иттрия – для образца с содержанием 8 мол. % оксида магния наблюдалось возрастание трещиностойкости до 10,14 МПа·м^{1/2}, что свидетельствует об эффективности повышения температуры спекания с целью увеличения данного параметра.

PM & FC

Выводы

1. В результате проведенного исследования установлено, что при консолидировании смесей керамических порошков $MgO-ZrO_2$ при дополнительной стабилизации диоксида циркония оксидом иттрия становится возможным получение композиционной структуры. Показано, что магний не входит в кристаллическую структуру ZrO_2 и не образует твердый раствор на основе ZrO_2 -MgO, что связано со стабилизирующим воздействием Y_2O_3 .

2. За счет проведения механоактивации исследуемых керамических шихт при частоте вращения размольных сосудов 10 Гц в течение 10 мин пористость спеченных материалов снижается по сравнению с литературными данными.

3. Выявлено, что увеличение давления прессования до 300 МПа эффективно влияет на механические свойства материалов.

4. Среди исследуемых образцов наибольшей твердостью по Мартенсу (8,65 ГПа) обладала керамика состава 16 % MgO–84 % ZrO₂, полученная при давлении прессования 300 МПа. Увеличение содержания оксида магния оказывает положительное влияние на твердость материала, однако явный вклад MgO в увеличение твердости проявляется при P > 200 МПа, что связано с уменьшением вклада пористости в достигаемую твердость материала.

5. Для образца 16 % MgO–84 % ZrO₂, полученного при давлении прессования 300 МПа, был зафиксирован максимальный модуль упругости среди исследуемых материалов – 330,3 ГПа. При этом для образцов данного состава наблюдаются наибольшие показатели модуля упругости при всех применяемых давлениях прессования. Для образцов, полученных при P = 300 МПа, установлена параболическая зависимость модуля упругости от содержания оксида магния с минимумом при 4 мол. % MgO.

6. Установлено, что при увеличении содержания оксида магния прочность материала увеличивается, достигая 791,15 МПа при введении 16 мол. % MgO.

7. Показано, что зависимость критического коэффициента интенсивности напряжений от содержания оксида магния имеет нелинейный характер и демонстрирует его наибольшее значение 10,53 МПа·м^{1/2} при 16 мол. % MgO.

Список литературы / References

 Soon G., Pingguan-Murphy B., Lai K.W., Akbar S.A. Review of zirconia-based bioceramic: Surface modification and cellular response. *Ceramics International*. 2016; 42(11):12543–12555. https://doi.org/10.1016/j.acromint.2016.05.077

https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.077



2. Ghaemi M.H., Reichert S., Krupa A., Sawczak M., Zykova A., Lobach K., Svitlychnyi Y. Zirconia ceramics with additions of alumina for advanced tribological and biomedical applications. *Ceramics International.* 2017; 43(13):9746–9752.

https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.04.150

 Смирнов В.В., Смирнов С.В., Оболкина Т.О., Антонова О.С., Гольдберг М.А., Баринов С.М. Низкотемпературное жидкофазное спекание диоксида циркония: исследование фазового состава и микроструктуры. Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. 2020;494(1);37–41. https://doi.org/10.31857/S268695352005012X

Smirnov V.V., Smirnov S.V., Obolkina T.O., Antonova O.S., Goldberg M.A., Barinov S.M. Low-temperature liquid-phase sintering of zirconium dioxide: study of phase composition and microstructure. *Reports of the Russian Academy of Sciences. Chemistry, Materials Science.* 2020;494(1);37–41. (In Russ.).

https://doi.org/10.31857/S268695352005012X

- Гольдберг М.А., Смирнов В.В., Баринов С.М. Создание новых керамических материалов на основе диоксида циркония и оксида алюминия для медицинских применений. В сб. науч. тр.: Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН 80 лет. М.: Интерконтакт Наука, 2018. С. 286–292. https://doi.org/10.30791/978-5-902063-58-20286-292
- Hannink R.H.J., Kelly P.M., Muddle B.C. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2000; 83(3):461–487. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01221.x
- Casellas D., Cumbrera F.L., Sánchez-Bajo F., Forsling W., Llanes L., Anglada M. On the transformation toughening of Y–ZrO₂ ceramics with mixed Y–TZP/PSZ microstructures. *Journal of the European Ceramic Society*. 2001;21(6):765–777. https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00273-9
- Дмитриевский А.А., Жигачев А.О., Жигачева Д.Г., Тюрин А.И. Структура и механические свойства композиционной керамики CaO–ZrO₂–Al₂O₃ при малых концентрациях корунда. *Журнал технической физики*. 2019;89(1):107–111.

https://doi.org/10.21883/JTF.2019.01.46970.102-18

Dmitrievskii A.A., Zhigachev A.O., Zhigacheva D.G., Tyurin A.I. Structure and mechanical properties of the $CaO-ZrO_2-Al_2O_3$ ceramic composites at low corundum concentrations. *Technical Physics*. 2019;64(1):81–91. https://doi.org/10.1134/S1063784219010092

Aragon-Duarte M.C., Nevarez-Rascon A., Esparza-Ponce H.E., Nevarez-Rascon M.M., Talamantes R.P., Ornelas C., Hurtado-Macias A. Nanomechanical properties of zirconia-yttria and alumina zirconia-yttria biomedical ceramics, subjected to low temperature aging. *Ceramics International*. 2017;43(5):3931–3939.

https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.12.033

9. Rejab N.A., Azhar A.Z., Kian K.S., Ratnam M.M., Ahmad Z.A. Effects of MgO addition on the phase, mechanical properties, and microstructure of zirconia-toughened alumina added with CeO₂ (ZTA–CeO₂) ceramic composite. Materials Science and Engineering: A. 2014;595:18–24. https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.11.091

- 10. Soylemez B., Sener E., Yurdakul A., Yurdakul H. Fracture toughness enhancement of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystalline ceramics through magnesia-partially stabilized zirconia addition. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*. 2020;5(4):527–534. https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2020.09.003
- Chieko Y., Armani P.J. Influence of Y₂O₃ addition on the microstructure and mechanical properties of Mg–PSZ ceramics. *Materials Science and Engineering: A.* 2011; 1:556–561.
- **12.** Che T., Mao H.R., Guo R.F., Shen P. Ultrafast synthesis and pressureless densification of multicomponent nitride and carbonitride ceramics. *Ceramics International*. 2023; 49(19):31530–31538.

https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.07.104

- Kosyanov D.Yu., Zavjalov A.P., Vornovskikh A.A., Zakharenko A.M., Liu X., Li J. Some approaches for residual porosity estimating. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2021;1093(1):12–15. https://doi.org/10.1088/1757-899X/1093/1/012015
- 14. Kuzmenko E.D. Investigation of physical and mechanical properties and microstructure of ceramics based on zirconium carbide and nitride. In: *Proceedings of the XII All Russian scientific conference on current issues of continuum mechanics and celestial mechanics (CICMCM 2023)* (Tomsk, Russia, 15–17 November 2023). Springer, Singapore: 2024. Vol. 412. P. 150–157. https://doi.org/10.1007/978-981-97-1872-6 22
- 15. Матренин С.В., Мостовщиков А.В., Мировой Ю.А. Исследование структуры и физико-механических свойств керамики на основе оксинитридов алюминия и циркония. Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2022;333(2):184–192.

https://doi.org/10.18799/24131830/2022/2/3569

Matrenin S.V., Mostovshchikov A.V., Mirovoy Yu.A. Study of the structure and physical and mechanical properties of ceramics based on aluminum and zirconium oxynitrides. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*. 2022;333(2):184–192. (In Russ.). https://doi.org/10.18799/24131830/2022/2/3569

- Moradkhani A., Panahizadeh V., Hoseinpour M. Indentation fracture resistance of brittle materials using irregular cracks: a review. *Heliyon*. 2023;9(9):12. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e19361
- Ahmed Z.S., Chyad F.A. SEM-assisted thermophysical and mechanical properties of sintered MgO–ZrO₂ composite. *Energy Procedia*. 2013;36:872–880. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.07.100
- Хахалкин В.В., Кульков С.Н. Влияние температуры горячего прессования на фазовый состав и параметры кристаллической структуры высокодисперсной порошковой системы ZrO₂–MgO. *Перспективные материалы*. 2010;(2):98–102.

Khakhalkin V.V., Kulkov S.N. Effect of hot pressing temperature on the phase composition and crystal structure parameters of the highly dispersed ZrO₂–MgO powder system. Perspektivnye Materialy. 2010;(2):98-102. (In Russ.).

- 19. Song Q., Zha X., Gao M., Shi J., Ma Y. Influence of ZrO, on the phase composition and mechano-physical properties of MgO-ZrO₂ refractories prepared by cold isostatic pressing. Ceramics International. 2024;50(17):30474-30482. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.05.345
- 20. Sniezek E., Szczerba J., Stoch P., Prorok R., Jastrzebska I., Bodnar W., Burkel E. Structural properties of MgO-ZrO, ceramics obtained by conventional sintering, arc melting and field assisted sintering technique. Materials & Design. 2016;99:412-420.

https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.03.106

- 21. Rada S., Zhang J., Rada R., Culea E. Advanced zirconia ceramics stabilized with yttria and magnesia: Structure and Vickers microhardness. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. 2022;134:105425. https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2022.105425
- 22. Abdelgawad M., El-Gamal S.M.A., Ewais E.M., Li S. Effect of magnesia rich spinel on densification and stabilization behavior of monoclinic zirconia. Journal of the Korean Ceramic Society. 2021;58:276-286. https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2022.105425

23. Jiang L., Guo S., Bian Y., Zhang M., Ding W. Effect of sintering temperature on mechanical properties of magnesia partially stabilized zirconia refractory. Ceramics International. 2016;42(9):10593-10598. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.136

24. Кузьменко Е.Д., Матренин С.В., Насырбаев А.Р. Физико-механические свойства керамики на основе ZrN-ZrO₂, полученной методом искрового плазменного спекания. Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2024; 335(7):166-173.

https://doi.org/10.18799/24131830/2024/7/4614

Kuzmenko E.D., Matrenin S.V., Nassyrbayev A.R. Physical and mechanical properties of ceramics based on ZrN-ZrO₂ obtained by spark plasma sintering method. Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering. 2024;335(7):166-173. (In Russ.). https://doi.org/10.18799/24131830/2024/7/4614

25. Ткачев Д.А., Буяков А.С. Исследование прочностных свойств пористого композита ZrO2(MgO)-MgO при трехточечном изгибе. В сб: Актуальные проблемы современной механики сплошных сред и небесной механики. Томск: ТГУ, 2018. С. 154-158.

Сведения об авторах 🔍 🔍	Information about the Authors
<i>Егор Дмитриевич Кузьменко</i> – студент отделения материаловедения Инженерной школы новых производственных технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета (НИТПУ) ОКСІD : 0009-0006-7995-9776 Е-mail: kuzmenko70egor@yandex.ru	 <i>Egor D. Kuzmenko</i> – Student, Division for Materials Science, School of Advanced Manufacturing Technologies, National Research Tomsk Polytechnic University (NRTPU) <i>ORCID</i>: 0009-0006-7995-9776 <i>E-mail:</i> kuzmenko70egor@yandex.ru
<i>Сергей Вениаминович Матренин</i> – к.т.н., доцент отделения материаловедения Инженерной школы новых производствен- ных технологий НИТПУ <i>ORCID</i> : 0000-0002-2188-8120 <i>E-mail</i> : msv@tpu.ru	 Sergey V. Matrenin – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Division for Materials Science, School of Advanced Manufacturing Technologies, NRTPU ORCID: 0000-0002-2188-8120 E-mail: msv@tpu.ru
<i>Артур Ринатович Насырбаев</i> – ассистент отделения электро- энергетики и электротехники Инженерной школы энергетики НИТПУ	 Artur R. Nassyrbayev – Assistant, Division for Power and Electrical Engineering, School of Energy & Power Engineering, NRTPU ID ORCID: 0000-0003-4761-8863 IM E-mail: arn1@tpu.ru
Вклад авторов	Contribution of the Authors
<i>Е. Д. Кузьменко</i> – формирование основной концепции иссле- дования, проведение испытаний образцов, анализ результатов исследования, полготовка текста статьи, формулировка выво-	<i>E. D. Kuzmenko</i> – development of the main research concept, sample testing, analysis of research results, manuscript preparation, and formulation of conclusions.

S. V. Matrenin - definition of the research aim and objectives, sample testing, scientific supervision, manuscript revision, and refinement of conclusions.

A. R. Nassyrbayev - sample testing, performing calculations, and analysis of research results.

> Received 31.01.2025 Revised 31.03.2025 Accepted 02.04.2025

исследования, подготовка текста статьи, формулировка выводов.

С. В. Матренин - постановка цели и задачи исследования, проведение испытаний образцов, научное руководство, корректировка текста статьи, корректировка выводов.

А. Р. Насырбаев - проведение испытаний образцов, проведение расчетов, анализ результатов исследования.

> Статья поступила 31.01.2025 г. Доработана 31.03.2025 г. Принята к публикации 02.04.2025 г.



Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия Nanostructured Materials and Functional Coatings



УДК 621.9.048 : 621.793.182

https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-3-48-59

Научная статья Research article



Структура и свойства двухслойных покрытий в системе HfSi₂–HfB₂–MoSi₂, полученных методами электроискрового и магнетронного напыления

Ε. И. Замулаева , Π. А. Логинов, Φ. В. Кирюханцев-Корнеев,
 Η. В. Швындина, М. И. Петржик, Е. А. Левашов

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

🖂 zamulaeva@gmail.com

- Аннотация. При использовании комбинированной технологии электроискрового осаждения (ЭИО) и высокомощного импульсного магнетронного распыления (ВИМР) с применением электрода/мишени из керамики $HfSi_2-HfB_2-MoSi_2$ на подложке ниобия получено двухслойное покрытие толщиной ~15 мкм. Механизм формирования, морфология и структура покрытия исследованы методами рентгеноструктурного фазового анализа, оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда, рентгеноспектрального микроанализа, растровой и просвечивающей электронной микроскопии. Установлено, что ЭИО-покрытие на 65 мас. % состоит из фаз, являющихся продуктами взаимодействия электрода с подложки к поверхности покрытия. Верхнее аморфное ВИМР-покрытие характеризуется толщиной ~5 мкм. Анализ структурнофазовых превращений при нагреве ЭИО-покрытия до 900 °C показал, что отжиг приводит к его разделению на два слоя: внутреннего из дендритных зерен метастабильной фазы γ -Nb₅Si₃ и внешнего на основе NSi₂. ВИМР-покрытие кристаллизуется с последовательным образованием фаз (Hf,Mo)B₂ при 700 °C, MoSi₂ при 800 °C и Hf₃Si₂, HfSi₂ при 900 °C. При этом содержание Si практически не изменяется. Таким образом, в результате двухстадийного порцесса осаждения и последующего высокотемпературного отжига получено многослойное защитное керамическое покрытие, состоящее из внешнего слоя (Hf,Mo)B₂–MoSi₂–MfSi₂, промежуточного слоя NbSi₂ и внутреннего слоя Nb₅Si₃ с значениями твердости 9,4, 23,3 и 19,4 ГПа соответственно, позволяющее значительно продлить срок службы ниобия марки H6-1.
- **Ключевые слова:** электроискровое осаждение, высокомощное импульсное магнетронное распыление, жаростойкая керамика, ниобиевая подложка, двухслойное покрытие, *in situ* ПЭМ ВР при нагреве, фазово-структурные превращения, избирательное наноиндентирование
- **Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (проект FSME-2025-0003).
- **Для цитирования:** Замулаева Е.И., Логинов П.А., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Швындина Н.В., Петржик М.И., Левашов Е.А. Структура и свойства двухслойных покрытий в системе HfSi₂–HfB₂–MoSi₂, полученных методами электроискрового и магнетронного напыления. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2025;19(3):48–59. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-3-48-59



Structure and properties of two-layer coatings in the HfSi₂-HfB₂-MoSi₂ system produced by electrospark deposition and magnetron sputtering

E. I. Zamulaeva[®], P. A. Loginov, Ph. V. Kiryukhantsev-Korneev,

N. V. Shvindina, M. I. Petrzhik, E. A. Levashov

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

💌 zamulaeva@gmail.com

- **Abstract.** A two-layer coating with a total thickness of approximately 15 μm was obtained using a combined technology of electrospark deposition (ESD) and high-power impulse magnetron sputtering (HiPIMS), employing HfSi₂–HfB₂–MoSi₂ ceramic electrodes/target on a niobium substrate. The formation mechanism, morphology, and structure of the coatings were investigated using glow discharge optical emission spectroscopy (GDOES), scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM). It was found that the ESD coating consists of 65 wt. % phases formed through interaction between the electrode and the substrate namely NbSi₂ and Nb₅Si₃ and exhibits a silicon concentration gradient (from 8 to 54 at. %) across the coating thickness, from the substrate toward the surface. The outer amorphous HiPIMS coating is ~5 μm thick. Analysis of structural and phase transformations during heating of the ESD coatings up to 900 °C showed that annealing leads to its separation into two layers: an inner layer composed of dendritic grains of the metastable γ-Nb₅Si₃ phase and an outer layer based on NbSi₂. The HiPIMS coating crystallizes sequentially, forming (Hf,Mo)B₂ at 700 °C, MoSi₂ at 800 °C, and Hf₃Si₂ and HfSi₂ at 900 °C, with the silicon content remaining virtually unchanged. As a result of the two-stage deposition process and subsequent high-temperature annealing, a multilayer protective ceramic coating was obtained, consisting of an outer layer of (Hf,Mo)B₂–MoSi₂–HfSi₃, and 19.4 GPa, respectively. This coating significantly extends the service life of niobium grade Nb-1.
- *Keywords:* electrospark deposition (ESD), high-power impulse magnetron sputtering (HiPIMS), oxidation-resistant ceramics, niobium substrate, two-layer coating, *in situ* HRTEM during heating, structural and phase transformations, selective nanoindentation
- **Acknowledgements:** This research was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation as part of the State Assignment (Project FSME-2025-0003).
- For citation: Zamulaeva E.I., Loginov P.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Shvindina N.V., Petrzhik M.I., Levashov E.A. Structure and properties of two-layer coatings in the HfSi₂–HfB₂–MoSi₂ system produced by electrospark deposition and magnetron sputtering. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2025;19(3):48–59. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-3-48-59

Введение

Возможность использования ниобия и его сплавов при изготовлении деталей, работающих в условиях высоких температур и агрессивных газовых сред, во многом зависит от применения защитных покрытий [1; 2]. Наиболее перспективны среди них покрытия на основе силицидов NbSi₂ [3-5], MoSi₂ [6-8], NbSi₂-MoSi₂ [9], NbSi₂-HfSi₂ [10] из-за образования при высоких температурах на поверхности пленки SiO₂. Особенностью таких покрытий является формирование промежуточного диффузионного слоя Nb₅Si₃. Поскольку энтальпия образования Nb₅Si₃ (-516,8 кДж/моль) ниже, чем у NbSi₂ (-161 кДж/моль) [11; 12], то в процессе химико-термической обработки первоначально образуется слой Nb₅Si₃, который затем трансформируется в фазу NbSi₂ [3–12]. Уменьшить скорость взаимной диффузии между элементами покрытия и подложки, приводящей к утонению покрытия и, как следствие, снижению его эксплуатационных характеристик, можно путем создания барьерных слоев [13–15], модифицирования покрытий ингибиторами диффузии [16; 17], а также создания слоя муллита $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ [17; 18] или боросиликатного стекла $B_2O_3 \cdot SiO_2$ [19; 20]. Путем объединения нескольких технологических приемов в одном процессе [21; 22] или применения двухстадийных процессов [2; 17] получают многослойные покрытия.

В работе [23] показана возможность использования гетерофазных электроискровых покрытий MoSi₂–MoB–HfB₂ для улучшения служебных свойств жаропрочного никелевого сплава ЭП741НП. Увеличение окислительной стойкости электроискровых покрытий за счет верхнего магнетронного слоя продемонстрировано при обработке сталей [24] и никелевых сплавов [25].

Цель данной работы – создание методом электроискрового осаждения (ЭИО) в сочетании с высокомощным импульсным магнетронным распылением (ВИМР) двухслойных керамических покрытий на ниобии Нб-1 и исследование влияния вакуумного отжига на их состав, структуру и свойства.

Материалы и методы исследований

Расходуемые керамические электроды и мишени получены методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC) из элементов (мас. %: 59 Hf; 28 Si; 11 Mo; 2 B) и последующим горячим прессованием порошковых продуктов синтеза [26]. Электроды и мишени имели следующий фазовый состав (мас. %): силициды гафния (34 HfSi₂) и молибдена (17 MoSi₂), борид гафния (19 (Hf,Mo)B₂), кремний (21 Si), а также оксид гафния (9 HfO₂) [27]. Электроды для ЭИО представляли собой прямоугольные штабики размером $4 \times 4 \times 50$ мм, а мишени для ВИМР – диски диаметром 120 мм и толщиной 10 мм.

Покрытия осаждали на пластины ниобия марки Нб-1 размером 10×10×3 мм. Процесс ЭИО проводили в аргоне на установке «Alier-303 Metal» (Россия–Молдова) при силе тока в разряде 120 А, частоте импульсов 3200 Гц, длительности импульса 20 мкс. Для ВИМР применялась установка УВН-2М, оснащенная магнетроном и ионным источником. Распыление мишени осуществлялось с использованием системы «TruPlasma 4002» (Trumpf, Германия) при средней мощности 1 кВт, пиковая мощность достигала 50 кВт, пиковый ток – 50 А, частота – 1 кГц, длительность импульсов – 50 мкс. Двухслойные ЭИО+ВИМР-покрытия были получены последовательным проведением процессов ЭИО и ВИМР.

Исследования микроструктуры И элементного состава проводили с помощью электронного S-3400N микроскопа (Hitachi High-Technology Corporation, Япония), оснащенного приставкой для рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) марки «NORAN X-ray System 7» (Thermo Scientific, CIIIA). Металлографические шлифы готовили на установке «Rotopol-21» (Struers, Дания). Распределение элементов по глубине покрытий изучали методом оптикоэмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР) на приборе «Profiler-2» (Horiba Jobin Yvon, Франция). Фазовый состав определяли методом рентгеноструктурного фазового анализа (РФА) с помощью автоматизированного дифрактометра ДРОН-4 (АО «ИЦ Буревестник», Россия) в СиК_а-излучении и интервале углов $2\theta = 10 \div 120^{\circ}$. Полученные рентгенограммы были проанализированы с использованием базы данных JCPDS.

Для анализа структурно-фазовых превращений, происходящих в покрытиях при нагреве, применяли метод просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) и электронной дифракции. Исследования проводили в колонне микроскопа JEM 2100 (JEOL, Япония) во время изотермических выдержек длительностью 20–25 мин при температурах 400, 500, 600, 700, 800 и 900 °С. Скорость нагрева составляла 100 °С/мин. Составы исходных покрытий и покрытий после охлаждения с температуры 900 °С контролировали методом РСМА с использованием детектора «Х-Мах80Т» (Oxford Instruments, Великобритания). Ламель изготавливали методом фокусированного ионного пучка на растровом электронно-ионном микроскопе «Scios DualBeam» (FEI, США). Также был проведен отжиг покрытий в вакуумной печи ВСл-16-22-У (ООО НПП ВакЭТО, Россия) при температуре 900 °С в течение 30 мин при низком вакууме.

Твердость (H) и модуль Юнга (E) покрытий определяли методом избирательного измерительного индентирования [28] на установке «NanoHardnessTester» (CSM Instruments, Швейцария) с использованием программного обеспечения «Indentation 3.0» по ГОСТ Р 8.748-2011 (ISO 14577).

Результаты и их обсуждение

Несмотря на использование одного материала в качестве электрода и мишени для получения покрытий, формируемые слои ЭИО и ВИМР отличаются по структуре и фазовому составу. При ЭИО вследствие высоких температур в межэлектродном промежутке происходят локальное плавление электрода и обрабатываемой подложки и формирование покрытия толщиной ~ $10\div12$ мкм (рис. 1, *a*). По толщине покрытия в направлении от поверхности к подложке наблюдается градиентное распределение элементов: рост содержания ниобия от 18 до 85 ат. % и снижение содержания элементов осаждаемого электрода: Hf, Mo, B, O, a также кремния – от 54 до 8 ат. % (рис. 1, δ).

При ВИМР покрытие формируется из атомных потоков с высокой долей ионизированных частиц и характеризуется толщиной ~5 мкм (рис. 1, *в*). Концентрация элементов напыляемой мишени остается постоянной по толщине ВИМР-слоя, а материал подложки Nb отсутствует в составе покрытия, что подтверждается резкой границей раздела (рис. 1, *г*).

При последовательном осаждении ЭИО+ВИМРпокрытий выраженного взаимодействия между слоями не происходит (рис. 1, ∂). Толщины каждого из слоев сохраняются, образуя двухслойное покрытие общей толщиной ~15 мкм. Данные РСМА показывают, что в ЭИО-слое концентрация ниобия составляет 27,3 ат. % (область *1* на рис. 1, ∂ , ат. %: 8,8 O; 43,6 Si; 27,3 Nb, 4,9 Mo; 15,4 Hf), а в ВИМРслое – 0,5 ат. % (область *2* на рис. 1, ∂ , ат. %: 10,5 O; 55,0 Si; 0,5 Nb, 10,3 Mo; 23,7 Hf). ОЭСТР-профиль можно разделить на три зоны: первая (от 0 до 5 мкм) соответствует магнетронному слою, вторая – электроPM & FC



Рис. 1. Микроструктуры поперечных шлифов и ОЭСТР-профили покрытий ЭИО (a, δ); ВИМР (b, c); ЭИО + ВИМР (b, e) *Fig.* 1. Cross-sectional microstructures and GDOES profiles of coatings: (a, δ); HiPIMS (b, c); ESD + HiPIMS (b, e)

искровому покрытию на глубине примерно от 5 до 14 мкм, а последний участок – подложке (рис. 1, *e*).

Рентгенограммы покрытий представлены на рис. 2. Образование в ЭИО-слое фаз, являющихся продуктами микрометаллургического переплава продуктов эрозии осаждаемого электрода с материалом подложки – NbSi₂ и Nb₅Si₃ (рис. 2, *a*), свидетельствует о высокой адгезии покрытия к подложке. В покрытии, как и в составе осаждаемого электрода, присутствуют фазы (Hf,Mo)B₂, свободного Si и диоксида HfO₂, который на микроструктуре покрытий виден в виде белых включений (рис. 1, *a*, *d*). После вакуумного отжига все основные фазы находятся в покрытии примерно в тех же концентрациях (рис. 2, *б*, табл. 1). Фаза Si исчезает в результате взаимодействия с подложкой и образования NbSi₂. В количестве 5 мас. % образуется боридная фаза Nb₂B₃. ВИМР-покрытие является рентгеноаморфным. На рентгенограмме видны характерные пики подложки и аморфные гало (рис. 2, в). Однако после вакуумного отжига появляются кристаллические фазы: HfSi₂, MoSi₂, (Hf,Mo)B₂ (рис. 2, г). Образование фазы NbSi₂ обусловлено диффузией ниобия из подложки, а MoO₃ – наличием примесного кислорода в мишени. Данные фазового анализа в табл. 2 приведены без учета материала подложки (Nb), так как толщина покрытия меньше глубины проникновения рентгеновских лучей.

Микроструктура комбинированного покрытия после вакуумного отжига приведена на рис. 3, *а*. Внутри электроискрового покрытия формируется внешний слой с резко обозначенной границей, соответствующий фазе NbSi₂ (область 2 на рис. 3, *a*, ат. %: 2,9 O; 64,2 Si; 28,8 Nb; 2,1 Mo; 2,0 Hf). Во внешнем





Рис. 2. Рентгенограммы покрытий ЭИО (a, δ) и ВИМР (в, г)
 a, в – до отжига; δ, г – после отжига (t = 900 °C, τ = 30 мин)
 Fig. 2. X-ray diffraction patterns of ESD (a, δ) and HiPIMS (в, г) coatings
 a, в – before annealing; δ, г – after annealing (t = 900 °C, τ = 30 min)

темном слое, как и в граничащем с подложкой внутреннем слое, присутствуют светлые включения HfO₂. Согласно данным PCMA, во внутренней области содержание кремния ниже и составляет 28,1 ат. % (область 3, ат. %: 7,4 O; 28,1 Si; 48,3 Nb; 4,2 Mo; 12,0 Hf). Таким образом, в результате термической обработки в ЭИО-слое происходят гомогенизация по кремнию и выравнивание микронеоднородностей, образованных в результате единичных актов массопереноса. Однородное по составу и структуре магнетронное покрытие после кристаллизации не меняет состав (область *I*, ат. %: 11,5 O; 52,8 Si; 0,5 Nb; 10,9 Mo; 24,1 Hf) и не участвует в формировании слоя NbSi₂. Карта распределения элементов подтверждает, что во внешнем ЭИО-слое повышена концентрация кремния, а во внутреннем – ниобия (рис. 3, δ).

Исходная ламель с участками ЭИО- и ВИМР-слоев, на которой проводили *in situ* исследования структурно-фазовых превращений при нагреве в колонне просвечивающего электронного микроскопа, показана на рис. 4, *a*. После охлаждения с 900 °C на ламели также появляется новый слой у границы

Таблица 1. Фазовый состав ЭИО-покрытий до и после отжига
Table 1. Phase composition of ESD coatings before and after annealing

		Исходное покрытие			Покрытие после отжига		
Фаза	Структурный	Поня мар 9/	Период, нм		П	Период, нм	
	Imi	доля, мас. %	а	С	доля, мас. %	a	С
NbSi ₂	hP9/3	49	0,4785	0,6591	50	0,4783	0,6589
Nb ₅ Si ₃	hP16/19	15	0,7565	0,5260	13	0,7578	0,5258
(Hf,Mo)B ₂	hP3/4	3	0,3112	0,3358	4	0,3123	0,3373
Si	<i>cF</i> 8/1	3	0,5417	_	_	_	_
HfO ₂	oP24/16	8	-	_	7	_	_
Nb ₂ B ₃	oC20/4	_	_	_	5	_	_
Nb	<i>cI</i> 2/1	22	0,3294	_	21	0,3300	_

Таблица 2. Фазовый состав ВИМР-покрытия после отжига

Table 2. Phase composition of HiPIMS coating after annealing

Фара	Структур-	Доля,	Период, нм		
Ψasa	ный тип	мас. %	а	b	С
HfSi ₂	oC12/1	31	3,6980	14,6480	3,6780
MoSi ₂	hP3/4	34	0,4602	—	0,6570
HfB ₂	hP3/4	12	0,3141	_	0,3470
NbSi ₂	hP9/3	10	0,4801	_	0,6600
MoO ₃	mP8/6	13	1,0595	—	0,3728

с ВИМР-покрытием (рис. 4, δ), состав которого, по данным РСМА, соответствует фазе NbSi₂ (рис. 4, e). Подтверждено, что на дифрактограмме, полученной с этого промежуточного слоя, кольца с межплос-костными расстояниями d/n = 0,356, 0,218, 0,210 и 0,136 нм от рефлексов плоскостей (101), (111), (112) и (114) также принадлежат фазе *h*-NbSi₂, а кольца с d/n = 0,638, 0,319, 0,240, 0,218, 0,210 и 0,140 нм от

плоскостей (100), (200), (210), (211), (112) и (402) – фазе Nb₅Si₂ (рис. 4, *г*).

Во внутреннем слое ЭИО-покрытия значимых изменений структуры при нагреве не происходило (рис. 5, a-e). Однако после охлаждения образца с 900 °С до комнатной температуры наблюдалось изменение контраста некоторых областей, что может быть связано как с диффузионным перераспределением элементов, сопровождающимся растворением отдельных структурно-фазовых составляющих, так и с релаксацией напряжений (рис. 5, e).

В результате неравновесной кристаллизации при ЭИО в покрытии наблюдаются зерна фазы γ -Nb₅Si₃, затвердевшие в направлении от подложки к поверхности покрытия, напоминающие по своему расположению дендриты. Дендритный рост метастабильной фазы Nb₅Si₃ в результате неравновесной кристаллизации в сплавах Nb–Si отмечали в работах [29; 30]. Изображение ПЭМ ВР зерна силицида, ориентированного вдоль направления [110], соответствующая электронограмма и данные РСМА приведены на рис. 5, ∂ - ∞ . Также удалось подтвердить наличие



Рис. 3. Микроструктура ЭИО+ВИМР-покрытия (*a*) и карта распределения элементов в промежуточном слое (*б*) после отжига

Fig. 3. Microstructure of the ESD + HiPIMS coating (a) and elemental distribution map in the intermediate layer (δ) after heat treatment





Рис. 4. Микроструктура ламели до (*a*) и после нагрева и охлаждения с 900 °C (*δ*); электронограмма (*в*) и данные PCMA (*г*) для промежуточного слоя

Fig. 4. Microstructure of the lamella before (a) and after heating and cooling from 900 °C (δ); electron diffraction pattern (s) and EDS data (z) for the intermediate layer

в составе покрытия зерен HfO_2 размером 50–100 нм. Изображение ПЭМ ВР оксидной частицы, ориентированной вдоль направления [024], соответствующая электронограмма и данные РСМА представлены на рис. 5, *з–к*.

ВИМР-покрытие до температуры 600 °С не изменяется и характеризуется слоистой структурой (рис. 6, *a*). На электронограмме наблюдается широкое диффузное кольцо, свидетельствующее об аморфном состоянии покрытия. При температуре 700 °С начинается кристаллизация и на электронограммах видны кольца с межплоскостными расстояниями d/n = 0.355, 0.261, 0.213 и 0.178 нм, соответствующими плоскостям (001), (100), (101) и (002) фазы (Hf,Mo)B₂ (рис. 6, *б. е*). Увеличение температуры

до 800 °C сопровождалось появлением новых отражений с d/n = 0,291, 0,225 и 0,213 нм от рефлексов плоскостей (101), (110), (103), свидетельствующих о выделении фазы MoSi₂ (рис. 6, *в*, *ж*).

Дальнейший нагрев до 900 °С приводит к появлению силицидов гафния Hf_3Si_2 с отражениями d/n = 0,493, 0,357, 0,309 и 0,262 нм от рефлексов плоскостей (110), (001), (210), (211) и $HfSi_2$ с отражениями d/n = 0,355, 0,262, 0,226 и 0,206 нм от рефлексов плоскостей (110), (111), (131), (061) (рис. 6, *г*, *з*). После охлаждения структура покрытия не изменилась. Наблюдаются 4 кристаллические фазы: Hf_3Si_2 , $HfSi_2$, $MoSi_2$ и (Hf,Mo) B_2 .

В табл. 3 приведены результаты измерения твердости (*H*), модуля упругости (*E*) покрытий и под-

ЭИО-покрытие ВИМР-покрытие		Подложка Нб-1					
Исходное	Отожженное	Исходное Отожженное		Исходная	Отожженная		
Н, ГПа							
18,3	23,3*/19,4**	12,5	9,3	1,8	2,5		
Е, ГПа							
285 292*/256** 216 207 123 112							
*Внешний слой на основе NbSi ₂ . **Внутренний слой на основе Nb_5Si_3 .							

Таблица З. Механические свойства покрытий и подложи	си
Table 3. Mechanical properties of coatings and Nb-1 substra	ite

PM & FC



Рис. 5. Микроструктуры внутреннего слоя ЭИО-покрытия до отжига (*a*), при *in situ* нагреве до 400 °C (*b*), 800 °C (*b*), а также после охлаждения с 900 °C (*c*); зерно силицидной фазы (*d*), его электронограмма (*e*) и данные РСМА (*ж*); оксидная частица (3), ее электронограмма (*u*) и данные РСМА (*к*)

Fig. 5. Inner layer microstructures of ESD-coating before annealing (a), during in situ heating to 400 °C (δ), 800 °C (ε), and after cooling from 900 °C (ε); silicide phase grain (∂), its electron diffraction pattern (e) and EDS data (m;); oxide particle (3), its electron diffraction pattern (u), and EDS data (κ)

ложки. Твердость исходного ЭИО-покрытия равномерна по толщине и составляет 18,3 ГПа. После отжига внутренний слой покрытия сохраняет твердость H = 19,4 ГПа, что указывает на отсутствие структурных превращений в слое на основе Nb₅Si₃. Незначительное снижение модуля упругости можно



Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2025;19(3):48–59 Замулаева Е.И., Логинов П.А. и др. Структура и свойства двухслойных покрытий в системе HfSi₂–HfB₂–MoSi₂ ...



Рис. 6. Микроструктуры (*a*−*г*) и электронограммы (*∂*−*3*) ВИМР-покрытия при *in situ* нагреве до 600 °C (*a*, *∂*), 700 °C (*б*, *e*), 800 °C (*в*, *ж*), а также после охлаждения с 900 °C (*г*, *3*)



связать с повышением доли Nb за счет его диффузии от подложки к слою на основе NbSi₂. Значения твердости 23,3 ГПа во внешнем слое обусловлено

более высокой твердостью фазы ${\rm NbSi}_2$ по сравнению с ${\rm Nb}_5{\rm Si}_3$ и отсутствием в нем свободного ниобия, а также легированием добавками боридов ниобия

(Hf,Mo)B₂ и Nb₂B₃. Для ВИМР-покрытия твердость составляет H = 12,5 ГПа, что соответствует значениям для магнетронных покрытий Hf–Si–Mo–B [31]. После вакуумного отжига и релаксации напряжений твердость снижается до 9,3 ГПа. Повышение твердости подложки в результате отжига с 1,8 до 2,5 ГПа связано с диффузией кремния в приграничную область.

Выводы

1. Последовательным применением электроискрового осаждения (ЭИО) и высокомощного импульсного магнетронного распыления (ВИМР) при использовании электродов/мишеней из СВСкерамики HfSi2-HfB2-MoSi2 на подложке ниобия Нб-1 получено двухслойное покрытие толщиной ЭИО-покрытие толщиной ~10÷12 мкм 15 мкм. на 65 мас. % состоит из фаз, являющихся продуктами взаимодействия электрода с подложкой: NbSi₂, Nb₅Si₃ (H = 18,3 ГПа, E = 285 ГПа). По толщине покрытия в направлении от поверхности к подложке наблюдается градиентное распределение элементов: рост содержания Nb от 18 до 85 ат. % и снижение концентрации кремния от 54 до 8 ат. %. ВИМР-покрытие имеет однородную аморфную структуру и характеризуется толщиной ~5 мкм, H = 12,5 ГПа, E = 216 ГПа.

2. В процессе нагрева на границе ЭИО- и ВИМРслоев образуется прослойка на основе NbSi2 толщиной ~2 мкм, H = 23,3 ГПа, E = 292 ГПа. Внутренний слой ЭИО-покрытия состоит из дендритных зерен метастабильной фазы ү-Nb₅Si₃, затвердевших в направлении, перпендикулярном подложке; H = 19,4 ГПа, E = 256 ГПа. Кристаллизация ВИМРпокрытия начинается при температуре 700 °C с образованием фазы (Hf,Mo)B₂. С ростом температуры до 800 °С появляется фаза MoSi₂, а при 900 °С – фазы HfSi₂, Hf₂Si₂. После вакуумного отжига механические свойства несколько снижаются до значений $H = 9,4 \ \Gamma \Pi a, E = 207 \ \Gamma \Pi a,$ что может быть связано с релаксацией напряжений. Содержание Si в составе покрытия не меняется, следовательно, ВИМР-слой не участвует в формировании промежуточного слоя на основе NbSi₂. Таким образом, в процессе термообработки формируется многослойное покрытие с высокими механическими свойствами.

Список литературы / References

 Кашин Д.С., Стехов П.А. Разработка жаростойких покрытий для деталей из жаропрочных сплавов на основе ниобия. *Труды ВИАМ*. 2017;49(1):1–10. https://doi.org/10.18577/2307-6046-2015-0-6-1-1

Kashin D.S., Stekhov P.A. Development of heat-resistant coatings for parts made of heat-resistant alloys based on niobium. *Trudy VIAM*. 2017;49(1):1–10. (In Russ.). https://doi.org/10.18577/2307-6046-2015-0-6-1-1

- Babak V.P., Lyashenko B.A., Shchepetov V.V., Kharchenko S.D. Heat protective coatings on niobium alloys. *Mechanics and Advanced Technologies*. 2020;90(3):88–98. https://doi.org/10.20535/2521-1943.2020.0.219550
- Fu T., Chen L., Zhang Y., Shen F., Zhu J. Microstructure and oxidation resistant of Si–NbSi₂ coating on Nb substrate at 800 °C and 1000 °C. *Ceramics International*. 2023;49(13):21222–21233. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.03.252
- Choi Y.-J., Yoon J.-K., Kim G.-H., Yoon W.-Y., Doh J.-M., Hong K.-T. High temperature isothermal oxidation behavior of NbSi₂ coating at 1000–1450 °C. *Corrosion Science*. 2017;129:102–114. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.10.002
- Yoon J.-K., Kim G.-H. Accelerated oxidation behavior of NbSi₂ coating grown on Nb substrate at 600–900 °C. *Corrosion Science*. 2018;141:97–108. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.07.001
- Sun L., Fu Q.-G., Fang X.-Q., Sun J. A MoSi₂-based composite coating by supersonic atmospheric plasma spraying to protect Nb alloy against oxidation at 1500 °C. *Surface and Coatings Technology*. 2018;352:182–190. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.07.091
- Yan J., Liu L., Mao Z., Xu H., Wang Y. Effect of spraying powders size on the microstructure, bonding strength, and microhardness of MoSi₂ coating prepared by air plasma spraying. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2014;23: 934–939. https://www.doi.org/10.1007/s11666-014-0120-3
- Yan J.-H., Wang Y., Liu L.-F., Wang Y. Oxidation and interdiffusion behavior of niobium substrate coated MoSi₂ coating prepared by spark plasma sintering. *Applied Surface Science*. 2014;320:791–797. https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.09.018
- Xiao L., Zhou X., Wang Y., Pu R., Zhao G., Shen Z., Huang Y., Liu S., Cai Z., Zhao X. Formation and oxidation behavior of Ce-modified MoSi₂–NbSi₂ coating on niobium alloy. *Corrosion Science*. 2020;173:108751. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108751
- Bukhanovskii V.V., Borisenko V.A., Kharchenko V.K., Mamuzic I. High-temperature strength of niobium alloy 5VMTs with a silicide-ceramic coating. Part 1. Shortterm strength characteristics. *Strength of Materials*. 2004;36(2):159–202.

```
https://doi.org/10.1023/B:STOM.0000028311.58809.f9
11. Fernandes P.B., Coelho G.C., Ferreira F., Nunes C.A., Sundman B. Thermodynamic modeling of the Nb–Si system. Intermetallics. 2002;10(10):993–999.
```

```
https://doi.org/10.1016/S0966-9795(02)00125-5
```

- Shen F., Fu T., Zhang Y., Gao Q., Chen L. Synthesis of Si–NbSi₂ coatings on Nb substrate by hot dip siliconplating method under the various deposition temperatures. *Applied Physics A*. 2022;128:984. https://doi.org/10.1007/s00339-022-06129-0
- Qiao Y., Chen T., Guo X. Diffusion barrier effect of Al₂O₃ layer at the interface between Mo–Si–B coating and Nb–Si based alloy. *Corrosion Communications*. 2021;4:45–56. https://doi.org/10.1016/j.corcom.2021.10.003
- 14. Yue G., Guo X., Qiao Y. Study on the diffusion barrier effect of WSi₂ layer at the MoSi₂/Nb–Ti–Si based alloy interface. *Corrosion Science*. 2020;163:108299. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108299

Kurokawa K., Ochiai G., Takahashi H., Ohta S., Takahashi H. Effects of sputter-deposited materials (W, Ti and SiC) on interfacial reaction between MoSi₂ and Nb. *Vacuum*. 2000;59(1):284–291.

https://doi.org/10.1016/S0042--207X(00)00281--5

🗩 ПМ и ФП

- 16. Zhang Y., Fu T., Yu L., Cui K., Wang J., Shen F., Zhang X., Zhou K. Anti-corrosion coatings for protecting Nb-based alloys exposed to oxidation environments: A review. *Metals and Materials International*. 2023;29(1):1–17. https://doi.org/10.1007/s12540-022-01222-8
- 17. Zhang X., Fu T., Cui K., Zhang Y., Shen F., Wang J., Yu L., Mao H. The protection, challenge, and prospect of antioxidation coating on the surface of niobium alloy. *Coatings*. 2021;11(7):742. https://doi.org/10.3390/coatings11070742
- 18. Zhang K., Lei S., Yang R., Zhang Y., Chen S., Zhang X., Li W. Formation and oxidation behavior of SiO₂/NbSi₂ multilayer coating fabricated by one-step method. *Surface* and Coatings Technology. 2023;452:129117. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.129117
- Su L., Lu-Steffes O., Zhang H., Perepezko J.H. An ultrahigh temperature Mo–Si–B based coating for oxidation-protection of NbSS/Nb₅Si₃ composites. *Applied Surface Science*. 2015;337:38–44. http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.061
- 20. Burk S., Gorr B., Krüger M., Heilmaier M., Christ H.-J. Oxidation behavior of Mo–Si–B–(X) alloys: Macro- and microalloying (X = Cr, Zr, La₂O₃). JOM: The Journal of the Minerals, Metals and Materials Society. 2011; 63(12): 32–36. https://doi.org/10.1007/s11837-011-0203-2
- 21. Zhang P., Li Y., Chen Z., Shen C., Feng P. Preparation and moderate temperature oxidation behavior of Ti- and Aldoped NbSi₂–Si₃N₄ composite coatings on Nb alloy. *Surface and Coatings Technology*. 2019;379:125005. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125005
- 22. Xiao L., Zhou X., Wang Y., Pu R., Zhao G., Shen Z., Huang Y., Liu S., Cai Z., Zhao X. Formation and oxidation behavior of Ce-modified MoSi₂–NbSi₂ coating on niobium alloy. *Corrosion Science*. 2020;173:108751. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108751
- 23. Zamulaeva E.I., Zinovieva M.V., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Petrzhik M.I., Kaplanskii Yu.Yu., Klechkovskaya V.V., Sviridova T.A., Shvyndina N.V., Levashov E.A. Protective coatings deposited onto LPBF-manufactured nickel superalloy by pulsed electrospark deposition using MoSi₂–MoB–HfB₂ and MoSi₂–MoB–ZrB₂ electrodes. *Surface and Coatings Technology*. 2021;427:127806. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127806
- 24. Kiryukhantsev-Korneev P.V., Sytchenko A.D., Gorshkov V.A., Loginov P.A., Sheveyko A.N., Nozhkina A.V., Levashov E.A. Complex study of protective Cr₃C₂–NiAl coatings deposited by vacuum electro-spark alloying, pulsed cathodic arc evaporation, magnetron sputtering, and hybrid technology. *Ceramics International*. 2022;48(8):10921–10931.

https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.311

25. Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Кудряшов А.Е., Шевейко А.Н., Орехов А.С., Левашов Е.А. Повышение окислительной стойкости жаропрочного никелевого сплава ЭП-718 ИД с помощью комбинированной технологии инженерии поверхности. Письма о материалах. 2020;10(4):371-376.

https://doi.org/10.22226/2410-3535-2020-4-371-376

Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Kudryashov A.E., Sheveyko A.N., Orekhov A.S., Levashov E.A. Improving the oxidation resistance of Inconel 718 high-temperature nickel alloy using combined surface engineering technology. *Letters on Materials*. 2020;10(4):371–376. (In Russ.). https://doi.org/10.22226/2410-3535-2020-4-371-376

26. Погожев Ю.С., Лемешева М.В., Потанин А.Ю., Рупасов С.И., Вершинников В.И., Левашов Е.А. Гетерофазная керамика в системе Hf–Si–Mo–B, полученная сочетанием методов СВС и горячего прессования. Известия вузов. Цветная металлургия. 2019;(3):36–46. https://doi.org/10.17073/0021-3438-2019-3-36-46

Pogozhev Yu.S., Lemesheva M.V., Potanin A.Yu., Rupasov S.I., Vershinnikov V.I., Levashov E.A. Heterophase ceramics in the Hf–Si–Mo–B system fabricated by the combination of SHS and hot pressing methods. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2019;(4):380–389. https://doi.org/10.3103/S1067821219040102

27. Замулаева Е.И., Кудряшов А.Е., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Башкиров Е.А., Муканов С.К., Погожев Ю.С., Левашов Е.А. Получение защитных гетерофазных покрытий методами импульсной электроискровой и ионно-плазменной обработки. Электронная обработка материалов. 2024;60(2):19–30. https://doi.org/10.52577/eom.2024.60.2.19

Zamulaeva E.I., Kudryashov A.E., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Bashkirov E.A., Mukanov S.K., PogozhevYu.S., Levashov E.A. Protective heterophase coatings produced by electrospark deposition and high-power impulse magnetron sputtering. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2024;60(4):607–617. https://doi.org/10.3103/S1068375524700182

28. Петржик М.И., Левашов Е.А. Современные методы изучения функциональных поверхностей перспективных материалов в условиях механического контакта. *Кристаллография*. 2007;52(6):1002–1010.

Petrzhik M.I., Levashov E.A. Modern methods for investigating functional surfaces of advanced materials by mechanical contact testing. *Crystallography Reports*. 2007;52(6):966–974.

https://doi.org/10.1134/S1063774507060065

- **29.** Guo Y., Jia L., Lu W., Zhang H. Morphological heredity of intermetallic Nb₅Si₃ dendrites in hypereutectic Nb–Si based alloys via non-equilibrium solidification. *Chinese Journal of Mechanical Engineering*. 2022;35:84. https://doi.org/10.1186/s10033-022-00764-7
- 30. McCaughey C., Tsakiropoulos P. Type of primary Nb₅Si₃ and precipitation of Nb_{ss} in Nb₅Si₃ in a Nb–8.3Ti–21.1Si–5.4Mo–4W–0.7Hf (at. %) near eutectic Nb-silicide-based alloy. *Materials*. 2018;11(6):967. https://doi.org/10.3390/ma11060967
- **31.** Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sytchenko A.D., Potanin A.Yu., Vorotilo S.A., Levashov E.A. Mechanical properties and oxidation resistance of Mo–Si–B and Mo–Hf– Si–B coatings obtained by magnetron sputtering in DC and pulsed DC modes. *Surface and Coatings Technology*. 2020;403:126373.

https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126373

Сведения об авторах

Евгения Игоревна Замулаева – к.т.н., науч. сотрудник лаборатории «In situ диагностика структурных превращений» Научно-учебного центра (НУЦ) СВС МИСИС–ИСМАН, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (НИТУ МИСИС)

ORCID: 0000-0002-1486-4075 **E-mail:** zamulaeva@gmail.com

Павел Александрович Логинов – к.т.н., доцент, ст. науч. сотрудник, лаборатория «In situ диагностика структурных превращений», НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН, НИТУ МИСИС (D ORCID: 0000-0003-2505-2918

E-mail: loginov.pa@misis.ru

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

ⓑ ORCID: 0000-0003-1635-4746 **⊠ E-mail:** kiruhancev-korneev@yandex.ru

Наталия Владимировна Швындина – инженер научного проекта, НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН, НИТУ МИСИС (D ORCID: 0000-0002-4662-544X E-mail: natali19-03@list.ru

Михаил Иванович Петржик – д.т.н., профессор кафедры ПМиФП НИТУ МИСИС, вед. науч. сотрудник НУЦ СВС МИСИС– ИСМАН

(b) ORCID: 0000-0002-1736-8050

Евгений Александрович Левашов – д.т.н., чл.-корр. РАН, проф., директор НУЦ СВС МИСиС-ИСМАН, зав. кафедрой ПМиФП НИТУ МИСИС

(D) ORCID: 0000-0002-0623-0013

E-mail: levashov@shs.misis.ru

Information about the Authors

Evgenia I. Zamulaeva – Cand. Sci. (Eng.), Research Scientist, Laboratory "*In situ* diagnostics of structural transformations" of Scientific-Educational Center of Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS-Center) of MISIS–ISMAN, National University of Science and Technology "MISIS" (NUST MISIS)

D ORCID: 0000-0002-1486-4075 **E-mail:** zamulaeva@gmail.com

Pavel A. Loginov – Cand. Sci. (Eng.), Assistant Prof., Senior Researcher, Laboratory "In situ diagnostics of structural transformations" of SHS-Center of MISIS–ISMAN, NUST MISIS
 ORCID: 0000-0003-2505-2918

E-mail: loginov.pa@misis.ru

Philipp V. Kiryukhantsev-Korneev – Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department of powder metallurgy and functional coatings (PM&FC) of NUST MISIS, Head of the Laboratory «*In situ* diagnostics of structural transformations" of SHS-Center of MISIS–ISMAN

ORCID: 0000-0003-1635-4746
E-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru

Nataliya V. Shvindina – Scientific Project Engineer, SHS-Center of MISIS–ISMAN, NUST MISIS

D ORCID: 0000-0002-4662-544X

E-mail: natali19-03@list.ru

Mikhail I. Petrzhik – Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department of PM&FC of NUST MISIS, Leading Researcher of SHS-Center of MISIS–ISMAN

Evgeny A. Levashov – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Head of SHS-Center of MISIS– ISMAN, Head of the Department of PM&FC of NUST MISIS **DRCID**: 0000-0002-0623-0013

E-mail: levashov@shs.misis.ru

Contribution of the Authors

Е. И. Замулаева – формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, осаждение ЭИО-покрытий, подготовка текста статьи.

Вклад авторов

П. А. Логинов – проведение ПЭМ, анализ экспериментальных данных.

Ф. В. Кирюханцев-Корнеев – осаждение ВИМР-покрытий, проведение ОЭСТР.

Н. В. Швындина – проведение экспериментов по СЭМ, участие в обсуждении результатов.

М. И. Петржик – проведение механических испытаний, планирование экспериментов.

Е.А. Левашов – рецензирование и редактирование текста, формулировка выводов.

E. I. Zamulaeva – developed the main concept, defined the aim and objectives of the study, deposited the ESD coatings, and prepared the manuscript.

P.A. Loginov – performed TEM analysis and interpreted the experimental data.

Ph. V. Kiryukhantsev-Korneev – deposited the HiPIMS coatings and carried out GDOES analysis

N. V. Shvindina – conducted SEM studies and participated in the discussion of the results.

M. I. Petrzhik – performed mechanical testing and contributed to experimental planning.

E. A. Levashov – reviewed and edited the manuscript and contributed to formulating the conclusions.

Статья поступила 14.04.2025 г.	Received 14.04.2025
Доработана 15.04.2025 г.	Revised 15.04.2025
Принята к публикации 16.04.2025 г.	Accepted 16.04.2025



Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия Nanostructured Materials and Functional Coatings



УДК 621.793.18

https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-3-60-73

Научная статья Research article



Структура и свойства антифрикционных покрытий в системе Ti-Cr-Ni-Cu-Sn-P-C-N, полученных методом магнетронного распыления композиционных СВС-мишеней

Ф. В. Кирюханцев-Корнеев , А. Д. Чертова,

Ю. С. Погожев, Е. А. Левашов

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

🖂 kiruhancev-korneev@yandex.ru; alina-sytchenko@yandex.ru

- Аннотация. Статья посвящена получению антифрикционных износостойких покрытий методом магнетронного распыления с использованием композиционных катодов-мишеней TiCrNiC и TiCrNiC–CuSnP в среде Ar и Ar + 15 % N₂. Отдельное внимание уделено изучению фазового состава и структуры мишеней, изготовленных с применением метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC). Структурные исследования мишеней и покрытий выполнены методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии и оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда. Механические и трибологические свойства покрытий измерены с использованием методов наноиндентирования, скратч-тестирования и измерительного скольжения. Установлено, что полученные покрытия обладали плотной малодефектной структурой с равномерным распределением элементов по толщине. Основу покрытий составляли ГЦК-фазы *с*-TiC(N) и *с*-(Ni,Cr). При введении в состав покрытий меди формировалась дополнительная аморфная фаза на ее основе. Покрытия обладали твердостью в диапазоне 18–21 ГПа и модулем упругости на уровне 220–235 ГПа, а также характеризовались высокой критической нагрузкой адгезионного разрушения до 60 Н. Минимальный коэффициент трения 0,17–0,18 демонстрировали нереакционные покрытия Тi–Cr–Ni–C, для остальных составов его значения находились в интервале от 0,22 до 0,25, в то время как у стальных подложек без покрытия этот показатель составлял 0,63–0,71. Величина приведенного износа, в зависимости от материала используемых контртел и составов покрытий, изменялась от 1,1·10⁻⁶ до 5,0·10⁻⁶ мм³/(H·м), что почти на два порядка ниже, чем у материала подложки: (1,2÷2,7)·10⁻⁴ мм³/(H·м).
- **Ключевые слова:** карбид титана, магнетронное распыление, композиционные СВС-мишени, антифрикционные покрытия, коэффициент трения и износостойкость
- Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (проект № FSME-2025-0003).

Авторы признательны М.И. Петржику и М.Я. Бычковой за помощь в проведении механических и трибологических испытаний покрытий.

Для цитирования: Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Чертова А.Д., Погожев Ю.С., Левашов Е.А. Структура и свойства антифрикционных покрытий в системе Ti–Cr–Ni–Cu–Sn–P–C–N, полученных методом магнетронного распыления композиционных СВС-мишеней. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2025;19(3):60–73. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-3-60-73



Structure and properties of antifriction Ti-Cr-Ni-Cu-Sn-P-C-N coatings deposited by magnetron sputtering of composite SHS targets

Ph. V. Kiryukhantsev-Korneev[®], A. D. Chertova[®],

Yu. S. Pogozhev, E. A. Levashov

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

🖂 kiruhancev-korneev@yandex.ru; alina-sytchenko@yandex.ru

Abstract. This article focuses on the production of wear-resistant antifriction coatings by magnetron sputtering using composite SHSfabricated cathode targets of TiCrNiC and TiCrNiC–CuSnP in Ar and Ar + 15 % N₂ atmospheres. Special attention is given to the phase composition and structure of the targets, produced via the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) method. Structural characterization of the targets and coatings was carried out using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energydispersive spectroscopy (EDS), and glow discharge optical emission spectroscopy (GDOES). The mechanical and tribological properties of the coatings were evaluated using nanoindentation, scratch testing, and pin-on-disk sliding wear tests. The resulting coatings exhibited dense, defect-free microstructures with a uniform elemental distribution through the thickness. The coating matrix was primarily composed of FCC phases *c*-TiC(N) and *c*-(Ni,Cr). The addition of copper to the coating led to the formation of an additional amorphous Cu-based phase. The coatings demonstrated hardness in the range of 18–21 GPa and an elastic modulus of 220–235 GPa. High critical loads for adhesive failure were observed, reaching up to 60 N. The non-reactive Ti–Cr–Ni–C coatings exhibited the lowest friction coefficients (0.17–0.18), while other compositions showed values ranging from 0.22 to 0.25, in contrast to 0.63–0.71 for uncoated steel substrates. The specific wear rate varied between 1.1·10⁻⁶ and 5.0·10⁻⁶ mm³/(N·m) depending on the counterbody material and coating composition, which is nearly two orders of magnitude lower than that of the substrate material ((1.2÷2.7)·10⁻⁴ mm³/(N·m).

Keywords: titanium carbide, magnetron sputtering, composite SHS targets, antifriction coatings, friction coefficient, wear resistance

Acknowledgements: This work was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation under State Assignment No. FSME-2025-0003.

The authors are grateful to M.I. Petrzhik and M.Ya. Bychkova for their assistance with the mechanical and tribological testing of the coatings.

For citation: Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Chertova A.D., Pogozhev Yu.S., Levashov E.A. Structure and properties of antifriction Ti-Cr-Ni-Cu-Sn-P-C-N coatings deposited by magnetron sputtering of composite SHS targets. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2025;19(3):60–73. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-3-60-73

Введение

В условиях, когда потенциал консолидированных материалов достигнут, создание новых образцов современной техники невозможно без использования технологий модификации поверхности и применения функциональных покрытий. В настоящее время значительное внимание уделяется разработке покрытий для защиты ответственных изделий, подверженных воздействию агрессивных жидких и газовых сред, а также различным видам износа. Одними из наиболее перспективных являются покрытия на основе карбида и карбонитрида титана, которые обладают высокой твердостью, износо- и коррозионной стойкостью, а также выраженными антифрикционными свойствами [1–3].

Изменяя стехиометрию состава покрытий TiCN можно обеспечить необходимое сочетание механических и трибологических свойств за счет управления типом структуры, внутренними напряжениями и концентрацией свободного углерода, выполняющего в зоне трибоконтакта роль твердой смазки [4; 5]. При соотношении C/N на уровне, близком к 1, были достигнуты рекордные значения твердости 45 ГПа, связанные со значительными сжимающими напряжениями (-6 ГПа) вследствие искажений кристаллической решетки ГЦК-фазы [6]. В то же время в работе [5] были получены покрытия с избыточной концентрацией углерода и соотношением C/N = 5,6, обладающие коэффициентом трения ~0,1. При этом атомы углерода формировали аморфные прослойки по границам кристаллитов фазы TiCN, обеспечивая нанокомпозитную структуру покрытий, которую можно описать формулой nc-TiCN/a-C (nc – нанокристаллиты, *а* – аморфная фаза).

Характеристики покрытий TiCN могут быть значительно улучшены при введении в состав дополнительных металлических элементов [7–12].

Легирование алюминием способствует повышению износостойкости, а также жаростойкости покрытий [7; 8]. Похожее влияние оказывают добавки никеля и хрома [9; 10]. Положительный эффект данных элементов связан с образованием на поверхности покрытий при нагреве на воздухе плотных оксидных слоев, препятствующих проникновению кислорода вглубь материала.

В последние годы значительное внимание уделяется получению покрытий на основе меди [13-15], что обусловлено ее относительно низким коэффициентом трения и высокой теплопроводностью, необходимой для эффективного отвода тепла из зоны трения. Медь в покрытия может вводиться как в чистом виде, так и в составе латуней и бронз, при этом обеспечиваются высокие антифрикционные свойства при относительной низкой себестоимости [16]. Важно отметить, что введение пластичных металлов в состав керамических покрытий легло в основу концепции нанокомпозитных сверхтвердых покрытий твердостью выше 40 ГПа, предложенной автором [17]. Концепция связана с формированием структур типа nc-MeN/metal (где Me – Ti, Cr, Zr и т.д., metal – Cu, Ni, Fe и т.д.), в которых фаза MeN имеет размер кристаллитов в несколько десятков нанометров, а фаза «metal» является рентгеноаморфной. При этом все зерна должны иметь ориентировку в одном направлении [17; 18]. Дальнейшие работы были посвящены распространению данного подхода на карбидные системы, например Ті-Сu-С [19]. В работе [20] описываются нанокомпозитные покрытия nc-TiCN/a-Cu с высокой твердостью 37 ГПа.

Для нанесения покрытий на основе карбида и карбонитрида титана, в том числе легированных переходными металлами, могут быть использованы различные методы, среди которых можно выделить плазменное напыление [21], электродуговую наплавку [22], лазерную наплавку [23], электроискровое легирование [11; 24; 25], химическое осаждение из пара [26], вакуумное катодно-дуговое испарение [27] и импульсное лазерное осаждение [28]. Пожалуй, одним из наиболее перспективных является метод магнетронного напыления, который обеспечивает получение износостойких и антифрикционных покрытий широкого спектра составов с низким уровнем примесей, малой дефектностью и шероховатостью поверхности, не требующих дополнительной обработки [1; 12; 29-31]. Возможности метода магнетронного напыления существенно расширяются при использовании в качестве катодов многокомпонентных керамических мишеней, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [32; 33]. В этом случае поток атомов от катода к подложке содержит все необходимые элементы - как металлические, так и неметаллические, при этом достигается высокая однородность покрытий по составу. Перспективным для синтеза мишеней-катодов является материал марки СТИМ-3Б (система Ti-Cr-C-Ni), для которого ранее были детально изучены механизмы горения и структурообразования [34]. В качестве легирующей добавки при изготовлении мишени может быть использован порошок сплава оловянно-фосфористой бронзы.

Целью работы являлась разработка покрытий трибологического назначения Ti-Cr-Ni-C-(N) и Ti-Cr-Ni-Cu-Sn-P-C-(N), полученных методом магнетронного распыления многокомпонентных CBC-мишеней в среде Ar и газовой смеси Ar-N₂. Особое внимание было уделено синтезу мишеней заданного состава.

Материалы и методы исследований

Исходными реагентами для изготовления катодовмишеней служили порошки титана (Ті) марки ПТС (<60 мкм), хрома (Сг) ПХ-1С (<63 мкм), никеля (Ni) ПНК-ОТ2 (<71 мкм), технического углерода (сажи) (С) марки П804-Т с удельной поверхностью 15 м²/г, графита (С_{гр}) марки МГ-1 и оловянистой бронзы марки БрОФ состава Сu-7,8 % Sn-0,48 % Р с фракцией 100–200 мкм. Составы реакционных смесей для синтеза мишеней-катодов рассчитывались в предположении полного химического превращения по уравнению

где X – параметр зашихтовки, который выбирался равным 0 и 20. В табл. 1 приведены составы порошковых смесей.

Перед смешением все исходные порошки просушивались при температуре 100 °С в течение 24 ч. Смешивание проводилось в шаровой вращающейся

Таблица 1. Экспериментальные составы
исходных порошковых смесей
Table 1. Experimental compositions

of initial powder mixtures

Drawayer.	X=	= 0 X		= 20	
Элемент	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %	
Ti	48,44	28,14	38,75	25,52	
С	20,02	46,37	16,02	42,05	
C _{rp}	5,00	11,58	4,00	10,50	
Cr	21,79	11,66	17,43	10,57	
Ni	4,75	2,25	3,80	2,04	
Бронза	-	_	20,00	9,32	

мельнице (ШВМ) объемом 3 л в течение 8 ч с применением твердосплавных размольных тел при соотношении масс шихты и шаров 1:8.

Расчет адиабатических температур ($T_{\Gamma}^{a,n}$), а также равновесных составов фаз и агрегатного состояния продуктов СВС-реакции при адиабатической температуре горения осуществляли с использованием программы THERMO [35]. Для изготовления композиционных мишеней-катодов TiCrNiC и TiCrNiC–CuSnP диаметром 120 мм и высотой 10 мм применяли технологию силового CBC-компактирования, описанную в обзоре [33].

Предварительное брикетирование шихты до плотности 60 % выполняли в стальной цилиндрической пресс-форме при давлении 70 атм. Спрессованный шихтовой брикет дополнительно просушивали в вакуумном сушильном шкафу при температуре 100 °C в течение 4 ч для удаления остаточной влаги и десорбции газов. Основные параметры силового СВС-компактирования были следующими: давление 200 атм, время задержки 1 с, время выдержки под давлением 5 с. Процесс проводили в песчаной прессформе на гидравлическом прессе марки ДА-1532Б. Затем осуществляли шлифовку и эрозионную резку заготовки для обеспечения заданных размеров.

Фазовый состав образцов определяли на дифрактометре ДРОН 4-07 (Россия) с использованием монохроматического Си K_{α} -излучения. Съемку выполняли по точкам в интервале углов $2\theta = 10 \div 110^{\circ}$, шаг съемки составлял 0,1°, экспозиция на точку съемки – 3 с. Микроструктуру образцов изучали на сканирующем электронном микроскопе S-3400N (Hitachi, Япония) с приставкой NORAN 7 (Thermo Scientific, США) при ускоряющих напряжениях 5–20 кВ.

Для осаждения покрытий применялась лабораторная установка на базе откачивающей системы УВН-2М (НПП «ПермИнжинирингГрупп», г. Пермь), оснащенная газовыми натекателями, системой позиционирования подложек, ионным источником щелевого типа и двумя магнетронами с блоками электропитания «Advanced Energy DC Pinnacle plus» (США). Схема установки приведена в работе [36]. В качестве подложек использовались диски диаметром 30 мм из сплавов SCM440 (аналог стали 40ХФА) (измерение трибологических и механических свойств) и ВК6М (измерение состава и адгезионной прочности). Образцы полировались на установке «Struers RotoPol-21» (Дания). Обработка поверхности подложек проводилась в ультразвуковом диспергаторе с использованием последовательно бензина, растворителя и изопропилового спирта. Кроме того, покрытия осаждались на модельные подложки монокристаллического кремния марки КЭФ-4.5 (100) (производство фирмы «Элма», РФ) в виде пластин размером 15×15 мм для последующих

структурных исследований. Осаждение на базовые и модельные подложки велось в идентичных условиях. Перед нанесением покрытий подложки очищались с помощью ионного источника (0,03 Па, 2 кВ, ток 60 мА, ионы Ar^+). При осаждении покрытий ток магнетрона составлял 1,5 А, напряжение 500 В, частота электропитания 50 кГц, напряжение смещения – 50 В, рабочее давление 0,2 Па, длительность процесса 10 мин. Варьируемым параметром было содержание азота в газовой смеси $Ar + N_2$ (чистота газов – 99,999 %), которое составляло 0 и 15 %.

Компактная керамика и покрытия были исследованы методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) и энерго-дисперсионной спектроскопии (ЭДС) на микроскопе S-3400 (Hitachi, Япония), оснащенном спектрометром «Noran 7» (Thermo Scientific, США). Рентгенофазовый анализ (РФА) керамики осуществляли на дифрактометре ДРОН 4-07, покрытий – на установке «D8 Advance» фирмы «Bruker» (Германия). Дифрактометрическую съемку проводили в монохроматизированом CuK_a-излучении с шагом 0,1° и экспозицией 10 с в каждой точке. Время съемки составляло 1 ч. Фазовый анализ был выполнен с помощью программы EVA и международной базы данных PDF2. Элементный состав покрытий, а также профили распределения элементов по глубине были определены с использованием оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР) на спектрометре «Profiler-2» (Horiba Jobin Yvon, Франция) [37].

Твердость (H) и модуль упругости (E) покрытий измеряли методом наноиндентирования на приборе «Nano-Hardness Tester» (CSM Instruments, Швейцария) с использованием индентора Берковича при нагрузках 4-8 мН, скорости нагружения 8-16 мН/мин, времени удержания усилия на контакте 5 с; расчет проводился по алгоритму Оливера-Фарра. Скратч-тестирование покрытий при непрерывно нарастающей нагрузке, согласно ASTM C1624-05, осуществляли на приборе «Revetest» (CSM Instruments, Швейцария), оснащенном алмазным конусным индентором типа Роквелл С с радиусом закругления 200 мкм. Максимальная нагрузка составляла 60 Н, скорость нагружения 59 Н/мин, длина царапины 5 мм. Увеличение видеомикроскопа составляло 200[×] и 800[×]. Определялись минимальные критические нагрузки разрушения, приводящие к появлению первой трещины (L_{c1}) и первого отслоения (L_{c2}) на поверхности покрытий, а также касанию индентором подложки (L_{c3}).

Для определения коэффициента трения (f) использовали машину трения типа «Tribometer» (CSM Instruments, Швейцария), в которой реализована схема испытания «стержень–диск» по стандарту ASTM G99-959. Прикладываемая нагрузка составляла 5 H, линейная скорость 10 см/с, радиус дорожки



8–10 мм, пробег 1100 м (30 м – для подложки из стали марки 40ХФА). Контртелами служили стержни с радиусом закругления 6 мм, изготовленные из сталей SKH51 (аналог P6M5) или SKD11 (аналог X12МФ). Анализ дорожек износа и поверхности контртел проводился с использованием оптического профилометра WYKO NT1100 (Veeco, CША) и оптического микроскопа MБС-9 (АО «Лыткаринский завод оптического стекла») соответственно.

Результаты и их обсуждение

Состав и структура СВС-мишеней

В табл. 2 представлены результаты расчета адиабатической температуры горения (T_r^{an}) и равновесного состава продуктов горения при начальной комнатной температуре. Видно, что увеличение параметра зашихтовки X привело к снижению температуры горения, что, очевидно, обусловлено уменьшением вклада реакции образования TiC и дополнительными тепловыми потерями на прогрев и плавление бронзы.

Результаты расчета T_r^{aa} для исследуемой системы свидетельствуют о том, что процесс должен проходить в режиме устойчивого горения. Адиабатическая температура горения выше температуры плавления титана (1941 К), никеля (1728 К), бронзы (1358 К), поэтому в волне горения будет наблюдаться растворение углерода в образующемся расплаве. По мере насыщения расплава углеродом будут образовываться кристаллы карбида титана и хрома, а также происходить кристаллизация никеля и бронзы с возможным растворением одного в другом.

На рис. 1 и в табл. 3 приведены результаты РФА синтезированных компактных материалов. Образцы содержат карбид титана, период решетки которого намного ниже табличного значения для порошкового стандарта TiC (0,4315 нм) [38] из-за растворения карбида хрома в решетке TiC. Также в составе присутствуют фазы карбида хрома Cr_3C_2 , никеля Ni с растворенными в нем Cr и Ti, о чем свидетельствует смещение линий на дифрактограммах, и непрореагиро-

Таблица 2. Расчетные адиабатическая температура горения и равновесный состав продуктов горения при комнатной начальной температуре исходных компонентов

Table 2. Calculated adiabatic combustion temperature and equilibrium composition of combustion products assuming room-temperature initial components

Состав	тад V	(Состав г	іродукт	ов, мас.	%
смеси	I_{r} , K	TiC	Cr ₃ C ₂	Ni	С	Бронза
X = 0	2452	67,24	18,50	4,75	9,51	_
X=20	2103	49,08	20,37	3,85	6,70	20,00

вавший графит, который, в отличие от сажи, за время технологического цикла не успевает полностью раствориться в расплаве. Избыточный углерод в осаждаемом покрытии будет выполнять роль твердой смазки, понижающей коэффициент трения. Наличие в составе образца X = 20 бронзы подтверждается при-



Рис. 1. Дифрактограммы компактной керамики составов *X* = 0 (*a*) и *X* = 20 (*б*)

Fig. 1. XRD patterns of compact ceramics with X = 0 (*a*) and X = 20 (*b*) compositions

Таблица З. Фазовый состав компактной керамики составов X = 0 и X = 20

Table 3. Phase composition of compact ceramics of X = 0 and X = 20 compositions

Фаза	Структур- ный тип	X	= 0	X=20		
		Доля, мас. %	Период <i>а</i> , нм	Доля, мас. %	Период <i>а</i> , нм	
TiC	cF8/2	79	0,4271	68	0,4269	
C _{rp}	<i>hP</i> 4/1	14	_	7	_	
Ni	<i>cF</i> 4/1	3	0,3547	-	_	
Cr ₃ C ₂	oC20/7	4	_	1	—	
Cu	<i>cF</i> 4/1	_		24	0,3632	







сутствием на дифрактограммах линий Cu (рис. 1, δ). Отсутствие рефлексов Ni, по-видимому, связано с его растворением в расплаве бронзы в процессе CBC.

На рис. 2 представлены СЭМ-изображения поперечных шлифов образцов синтезированной керамики составов X = 0 и X = 20.

В структуре образцов состава X = 0 присутствовали: ТіС с растворенным в нем Сг, карбид хрома Cr_3C_2 , никель Ni, а также графит. В образце X = 20 дополнительно формировались прослойки меди, в которой растворялся никель, не образуя собственной фазы. Средний размер зерен основной карбидной фазы составлял около 3 мкм.

Состав, структура и свойства покрытий

Покрытие 1 содержало, ат. %: 22,2 Ті, 65,3 С, 10,2 Сг и 2,3 Ni. Введение азота в состав газовой среды (покрытие 2) привело к росту концентрации N с 0 до 26,3 ат. % и снижению содержания углерода до 45,7 ат. %. (табл. 4). Концентрация остальных элементов снижалась на 15–20 %. Покрытия 3 и 4, легированные бронзой, помимо основных элементов содержали, ат. %: 12,0 Сu, 0,4 Sn, 0,3 Р (покрытие 3) и 9,6 Cu, 0,4 Sn, 0,1 Р (покрытие 4).

Важно отметить, что использованный для определения химического состава метод ЭДС очень чувствителен к рельефу поверхности образца, а также может

 $Ar + N_{2}$

16,7

44,4

7,2

Г

4

давать искаженные результаты по легким элементам (С, N, O), поэтому для уточнения концентраций был применен метод ОЭСТР, который позволяет успешно определять как металлические, так и неметаллические элементы [37].

Исследования, проведенные с использованием метода ОЭСТР, показали, что все элементы распределены равномерно по толщине покрытий (рис. 3).

На поверхности покрытий наблюдалось незначительное снижение уровня сигнала, что может быть связано с наличием поверхностных загрязнений, а также присутствием адсорбированных газов и естественной оксидной пленки. Пологий подъем сигнала от подложки обусловлен повышенной шероховатостью поверхности подложки вследствие ионного травления, проводимого перед осаждением. Согласно данным ОЭСТР, концентрация основных элементов в покрытиях составляла, ат. %: 31,4 Ti, 52,1 C, 3,5 Ni и 13,0 Cr (покрытие 1); 23,0 Ti, 37,0 C, 2,5 Ni, 9,0 Cr и 28,5 N (покрытие 2); 27,5 Ti, 46,5 C, 3,8 Ni, 10,5 Cr и 11,7 Cu (покрытие 3); 22,8 Ti, 33,7 C, 2,7 Ni, 8,0 Cr, 9,4 Cu и 23,4 N (покрытие 4).

Атомное соотношение Ti/C для исходных мишеней составляет 0,48, тогда как для полученных покрытий эта величина равна 0,59–0,68. Снижение концентрации атомов углерода в покрытии по отношению к концентрации в мишени может быть связано с их более интенсивным рассеянием на атомах рабочего газа в процессе осаждения, по сравнению

Pable 4. Elemental composition, thekness, and deposition rate of the coatings												
	Muurau	Споло		Концентрация, ат. %							Толщина, Скоре	
покрытие	мишень	Среда	Ti	C	Cr	Ni	Cu	Sn	Р	N	МКМ	роста, ни
1	X=0	Ar	22,2	65,3	10,2	2,3	0	0	0	0	2,0	91
2		$Ar + N_2$	17,8	45,7	8,3	1,9	0	0	0	26,3	2,0	91
3	V - 20	Ar	20,9	54,0	9,1	3,3	12,0	0,4	0,3	0	2,2	100
	A - 20											

2,0

9,6

0,4

0.1

19,6

2,3

Таблица 4. Элементный состав, толщина и скорость роста покрытий Table 4. Elemental composition, thickness, and deposition rate of the coatings

сть

105

и/мин





Рис. **3**. ОЭСТР-профили покрытий *l* (*a*), *2* (*б*), *3* (*в*) и *4* (*г*) *Fig.* **3**. GDOES depth distribution profiles of coatings *l* (*a*), *2* (*б*), *3* (*в*), and *4* (*г*)

с атомами титана, имеющими большую массу [39]. Как будет показано ниже, результаты ОЭСТР хорошо коррелируют с данными РФА.

Толщины покрытий, определенные из ОЭСТРпрофилей, а также рассчитанные значения скоростей роста приведены в табл. 4. Для покрытий 1 и 2, осаждаемых при распылении СВС-мишени базового состава без бронзы, эти показатели близки – 2,0 мкм и 91 нм/мин соответственно. При применении мишеней с бронзой происходило увеличение толщины и скорости роста покрытий на 10-15 %, что может быть связано с повышенными электропроводностью (5,8·10⁷ Ом·м) [40] и коэффициентом распыления меди (3-6 атом/ион) [41] по сравнению с карбидом титана (3,0·10⁷ Ом·м и 0,5–1,0 атом/ион) [42; 43]. Стоит отметить, что снижения скорости роста покрытий, характерного для реакционного распыления [44; 45], при переходе от режимов $1 \rightarrow 2$ и $3 \rightarrow 4$ в нашем случае не наблюдалось.

Типичные СЭМ-изображения изломов покрытий показаны на рис. 4, *а*. Все покрытия характеризовались плотной бездефектной структурой с отсутствием выраженных столбчатых элементов, типичных для ионно-плазменных покрытий на основе TiC [46; 47]. Важно отметить, что наличие столбчатых зерен в структуре, как правило, оказывает негативное влияние на механические и трибологические свойства покрытий [48].

Дифрактограммы покрытий представлены на рис. 4, б. Основной структурной составляющей покрытий являлась ГЦК-фаза с-TiC (ICDD 31-1400). Размер кристаллитов фазы с-ТіС, рассчитанный по формуле Шеррера для самой интенсивной линии (200), составил 36, 34, 32 и 29 нм для покрытий 1, 2, 3 и 4 соответственно. Для всех покрытий период решетки (a) фазы c-TiC был равен 0,433-0,434 нм, что близко к значениям для порошкового стандарта. Пики в положении 20 = 44,2° и 51,5° соответствуют твердому раствору c-(Ni,Cr) (ICDD 77-7616). Для покрытий 1 и 2 размер кристаллитов данной фазы был близок и находился в пределах 22-23 нм. Введение бронзы в состав нереакционных и реакционных покрытий привел к снижению размера кристаллитов фазы *с*-(Ni,Cr) (111) до 15 и 8 нм (образцы 3 и 4 соответственно). В случае покрытий 3 и 4, легированных бронзой, наблюдался дополнительный пик в положении 20~43°, которое близко к значению 20, характерному для меди (c-Cu, ICDD 04-0836). Значительное уширение пика и отсутствие других рефлексов могут свидетельствовать о том, что медь находится преимущественно в аморфном состоянии, образуя прослойки, разделяющие кристаллиты основной фазы и препятствующие их коалесценции в процессе роста [17–19].

Результаты скратч-тестирования представлены на рис. 5, значения L_{c1} и L_{c2} сведены в табл. 5.





Рис. 4. СЭМ-изображения поперечных изломов покрытий 3 и 4 (*a*) и рентгенограммы покрытий *1–4* (*б*)

Fig. 4. SEM images of cross-sectional fracture surfaces of coatings 3 and 4 (*a*), and XRD patterns of coatings $l-4(\delta)$

Покрытие *1* показало максимальные значения $L_{c1} = 26,5$ Н и $L_{c2} > 60$ Н. Для покрытия *2* появления первой трещины и первого отслоения, сопровождающиеся колебаниями акустической эмиссии и коэффициента трения, наблюдались при нагрузке 15,7 Н. Минимальная трещиностойкость ($L_{c1} = 2,6$ Н) была выявлена для покрытия *3*, при этом отслоения покрытия замечено не было во всем диапазоне нагрузок. Покрытие *4* характеризовалось $L_{c1} = 19,9$ Н и $L_{c2} > 21$ Н. Для всех покрытий касание индентором подложки не наблюдалось, т.е. значение величины L_{c3} превышало 60 Н. Таким образом, лучшей трещиностойкостью и адгезионной прочностью обладало покрытие *1*.

Результаты наноиндентирования показали, что все покрытия характеризуются твердостью в диапазоне $H = 18 \div 21$ ГПа и модулем упругости $E = 220 \div 235$ ГПа. Также были рассчитаны стойкость к упругой деформации разрушения (H/E) и сопротивление пластической деформации (H^3/E^2),



Рис. **5**. Результаты скратч-тестирования покрытий *1* (*a*) и *3* (*б*)

Fig. 5. Scratch testing results for coatings 1 (*a*) and 3 (δ)

Таблица 5. Механические характеристики покрытий Table 5. Mechanical properties of coatings

Покрытие	<i>L</i> _{c1} , Н	<i>L</i> _{c2} , Н	<i>Н</i> , ГПа	<i>Е</i> , ГПа	H/E	<i>H</i> ³ / <i>E</i> ² , ГПа
1	26,5	>60,0	18	221	0,083	0,127
2	15,7	15,7	21	234	0,090	0,174
3	2,6	>60,0	19	235	0,082	0,132
4	19,9	>21,0	18	220	0,082	0,122



которые позволяют спрогнозировать поведение покрытий в условиях трибологического контакта [49: 50]. Максимальными параметрами H/E = 0,090 и $H^3/E^2 = 0,174$ ГПа характеризовалось покрытие 2. Покрытия 1, 3 и 4 показали близкие значения $H/E = 0.082 \div 0.083$ и $H^3/E^2 = 0.122 \div 0.132$ ГПа. Относительно невысокие значения твердости полученных покрытий могут быть объяснены присутствием избыточной фазы на основе углерода [4]. Действительно, атомные соотношения составляют $(Ti + Cr)/C = 0.82 \div 0.85$ для покрытий *l* и *3*, а также (Ti + Cr)/(C + N) = 0,49÷0,54 для образцов 2 и 4.

Трибологические испытания показали, что стальная подложка характеризовалась максимальными значениями коэффициента трения $f_{\rm cp} = 0,63$ и 0,71 в контакте с контртелами из сталей марок Р6М5 и Х12МФ (рис. 6, табл. 6). Покрытие *l* обладало минимальным $f = 0,17\div0,18$, что можно связать с максимальной концентрацией углерода на уровне 50 ат. %. Коэффициенты трения покрытий 2, 3 и 4 находились в пределах 0,22–0,25 при использовании обоих контртел. Стоит отметить,

что легирование покрытия l азотом привело к увеличению f на 20 %.

Рост коэффициента трения при введении азота в состав покрытий на основе ТіС был отмечен ранее в работе [51] и был связан с модификацией структуры и снижением концентрации углерода. Введение меди, в свою очередь, способствует повышению величины *f* покрытий Ті–Cr–Ni–C и Ті–Cr–Ni–C–N на 40 и 10 % соответственно. Аналогичное увеличение коэффициента трения при введении меди наблюдалось ранее для покрытий ТіCN и TiAlSiN [52; 53]. Авторы этих работ объясняют данный эффект негативным влиянием хрупкой фазы Cu₂O, образующейся в процессе трения.

На рис. 7 представлены двухмерные профили дорожек износа и микрофотографии контртел после трибологических испытаний покрытий и подложки. Глубина износа подложки превышает глубину дорожки покрытий в 1,5–7,0 и в 2,0–10,0 раз при использовании контртел Р6М5 и X12МФ соответственно.

Исследование дорожек износа показало, что стальная подложка марки 40ХФА обладала приведен-



Рис. 6. Зависимости коэффициента трения от дистанции при испытаниях в паре с контртелами P6M5 (*a*) и X12M Φ (δ) *Fig.* 6. Friction coefficient as a function of sliding distance in tests against SKH51 (*a*) and SKD11 (δ) counter bodies

аблица 6. Коэффициент трения и приведенный износ для непокрытой подложки и покрыти	Й
Table 6. Friction coefficient and specific wear rate for uncoated substrate and coatings	

Покрытие		Контртело Р	6M5	Контртело Х12МФ			
	f	$V_{\text{coat}}, \text{MM}^3/(\text{H}\cdot\text{M})$	V_{ball} , мм ³ /(H·м)	f	$V_{\text{coat}}, \text{MM}^3/(\text{H}\cdot\text{M})$	V_{ball} , мм ³ /(Н·м)	
1	0,18	1,4.10-6	5,4.10-8	0,17	1,2.10-6	2,4.10-7	
2	0,22	1,3.10-6	7,3.10-8	0,22	1,1.10-6	2,9.10-7	
3	0,25	5,0.10-6	3,0.10-7	0,24	3,6.10-6	6,9·10 ⁻⁷	
4	0,24	2,3.10-6	$1,1.10^{-7}$	0,23	3,7.10-6	2,2.10-7	
Подложка	0,63	1,2.10-4	5,7.10-6	0,71	2,7.10-4	1,2.10-5	





Рис. 7. Профили дорожек износа и микрофотографии зон износа контртел при испытаниях шариками Р6М5 (*a*) и X12MФ (*б*)

Fig. 7. Wear track profiles and micrographs counter body wear zones from tests using SKH51 (a) and SKD11 (b) balls

ным износом 1,2·10⁻⁴ мм³/(Н·м) (контертело P6M5) и 2,7·10⁻⁴ мм³/(Н·м) (контертело X12МФ) (табл. 6).

Покрытия 1 и 2 продемонстрировали минимальные значения приведенного износа $V_{\text{coat}} = (1,3 \div 1,4) \cdot 10^{-6}$ и (1,1÷1,2)·10⁻⁶ мм³/(Н·м) в парах трения с Р6М5 и X12МФ соответственно. Покрытия 3 и 4 при использовании контртела P6M5 характеризовались $V_{\text{coat}} = 5,0.10^{-6}$ и $2,3.10^{-6}$ мм³/(H·м) и близким $V_{\text{coat}} = (3,6÷3,7) \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{H·м})$ при контакте с шариком Х12МФ. Снижение износостойкости покрытий при введении бронзы может быть связано с тем, что основной компонент (Cu) является мягкой фазой, более склонной к истиранию [54]. При микроскопическом исследовании пятен износа на контртелах (рис. 7) было установлено, что максимальный износ контртел происходил в контакте с непокрытой подложкой (табл. 6). Минимальный износ шарика (V_{ball}) Р6М5 наблюдался для покрытий 1 и 2, а шарика X12МФ – в случае покрытий *1* и 4.

Таким образом, осаждение покрытий Ti–Cr–Ni– –C–(N) и Ti–Cr–Ni–Cu–Sn–P–C–(N) способствует снижению коэффициента трения стальной подложки в 2,5–4,2 раза и уменьшению приведенного износа на два порядка. Стоит отметить, что оптимальным сочетанием низкого коэффициента трения и высокой износостойкости при испытаниях в контакте с шариками P6M5 и X12MФ обладало покрытие *I*, характеризующееся максимальными трещиностойкостью и адгезионной прочностью.

Заключение

Методом магнетронного распыления в среде Ar и газовой смеси Ar-N2 с использованием CBC-мишеней были получены покрытия Ti-Cr-Ni-C-(N) И Ті-Сг-Nі-Си-Sn-Р-С-(N), характеризующиеся плотной бездефектной однородной структурой. Основной структурной составляющей всех покрытий являлись ГЦК-фазы с-TiC(N) и с-(Ni,Cr). Для покрытий Ті-Cr-Ni-C и Ті-Cr-Ni-C-N размер кристаллитов фаз c-TiC(N) и c-(Ni,Cr) был близок и находился в пределах 34-36 и 22-23 нм. Введение бронзы в состав этих покрытий привело к формированию аморфной фазы на основе меди и снижению размера кристаллитов фаз *c*-TiC на 12–15 % и *c*-(Ni,Cr) на 32-64 %. Все покрытия характеризовались твердостью в диапазоне 18-21 ГПа и модулем упругости 220-235 ГПа. Лучшей трещиностойкостью, адгезионной прочностью, минимальным коэффициентом трения (0,17-0,18) и высокой износостой-



костью (1,4·10⁻⁶ и 1,2·10⁻⁶ мм³/(H·м) в парах трения с контртелами Р6М5 и Х12МФ) характеризовалось покрытие Ti–Cr–Ni–C. Осаждение покрытий в системе Ti–Cr–Ni–Cu–Sn–P–C–N способствовало снижению коэффициента трения стальной подложки в 2,5–4,2 раза и уменьшению приведенного износа на два порядка.

Список литературы / References

- Larhlimi H., Ghailane A., Makha M., Alami J. Magnetron sputtered titanium carbide-based coatings: A review of science and technology. *Vacuum*. 2022;197:110853. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110853
- He J., He Z., Qin Y., Zhao H., Bi Y. A review of TiCN coating prepared by reaction plasma spraying. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2022;31(8):2280–2299. https://doi.org/10.1007/s11666-022-01454-5
- Aramian A., Sadeghian Z., Narimani M., Razavi N., Berto F. A review on the microstructure and properties of TiC and Ti(C,N) based cermets. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2023;115:106320. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2023.106320
- Martínez-Martínez D., López-Cartes C., Justo A., Fernández A., Sánchez-López J.C. Self-lubricating Ti–C–N nanocomposite coatings prepared by double magnetron sputtering. *Solid State Sciences*. 2009;11(2):660–670. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2008.09.004
- Chen Q., Liang D., Zhang E., Yang L., Zhou Q., Huang B., Han S. Influence of C₂H₂/N₂ flow ratio on the microstructure, mechanical properties, and electrochemical behavior of TiCN composite coatings. *Vacuum*. 2023;216:112349. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2023.112349
- 6. Karlsson L., Hultman L., Johansson M.P., Sundgren J.-E., Ljungcrantz H. Growth, microstructure, and mechanical properties of arc evaporated TiC_xN_{1-x} (0 ≤ x ≤ 1) films. *Surface and Coatings Technology*. 2000;126(1):1–14. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00518-1
- Podhurska V., Kuprin O., Prikhna T., Ostash O., Pohl D., Karpets M., Sverdun V., Serbeniuk T., Chepil R., Potapov P., Ponomarov S. Development of oxidation-resistant and electrically conductive coating of Ti–Al–C system for the lightweight interconnects of solid oxide fuel cells. *Heliyon*. 2024;10(1):e23275.

https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e23275

- Zhang X., Qiu Y., Tan Z., Lin J., Xu A., Zeng Y., Moore J.J., Jiang J. Effect of Al content on structure and properties of TiAlCN coatings prepared by magnetron sputtering. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014;617:81–85. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.009
- Testa V., Morelli S., Bolelli G., Bosi F., Puddu P., Colella A., Manfredini T., Lusvarghi L. Corrosion and wear performances of alternative TiC-based thermal spray coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2022;438:128400. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128400
- Zhang S., Fu Y., Du H., Zeng X.T., Liu Y.C. Magnetron sputtering of nanocomposite (Ti,Cr)CN/DLC coatings. Surface and Coatings Technology. 2003;162(1):42–48. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00561-3

- 11. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Shvindina N.V., Levashov E.A., Shtansky D.V. Comparative study of Ti–C–Ni–Al, Ti–C–Ni–Fe, and Ti–C–Ni–Al/ Ti–C–Ni–Fe coatings produced by magnetron sputtering, electro-spark deposition, and a combined two-step process. *Ceramics International*. 2018;44(6):7637–7646. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.091
- Bondarev A.V., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Levashov E.A., Shtansky D.V. Tribological behavior and selfhealing functionality of TiNbCN–Ag coatings in wide temperature range. *Applied Surface Science*. 2017;396: 110–120. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.10.188
- Ghorbani M., Mazaheri M., Afshar A. Wear and friction characteristics of electrodeposited graphite-bronze composite coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2005;190(1):32–38. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.04.092
- 14. Ghorbani M., Mazaheri M., Khangholi K., Kharazi Y. Electrodeposition of graphite-brass composite coatings and characterization of the tribological properties. *Surface* and Coatings Technology. 2001;148(1):71–76. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01322-6
- 15. Musil J., Louda M., Soukup Z., Kubásek M. Relationship between mechanical properties and coefficient of friction of sputtered *a*-C/Cu composite thin films. *Diamond and Related Materials*. 2008;17(11):1905–1911. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2008.04.009
- 16. Shao F., Zhao H., Ni J., Zhuang Y., Sheng J., Yang J., Zhong X., Tao S. Corrosion behavior and mechanical properties of plasma sprayed Al₂O₃-aluminum bronze and Ca₂SiO₄-aluminum bronze coatings. *Materials Chemistry and Physics*. 2024;311:128579. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128579
- Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings. Surface and Coatings Technology. 2000;125(1–3):322–330. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00586-1
- Musil J., Kadlec S., Vyskočil J., Valvoda V. New results in d.c. reactive magnetron deposition of TiN_x films. *Thin Solid Films*. 1988;167(1–2):107–120. https://doi.org/10.1016/0040-6090(88)90487-7
- Soldán J., Musil J. Structure and mechanical properties of DC magnetron sputtered TiC/Cu film. *Vacuum*. 2006;81(4):531–538.

https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2006.07.013

- 20. Sun H., Billard A., Luo H., Zheng W.-T., Zheng X.-L., Dai M.-J., Lin S.-S., Shi Q., Sanchette F. Influence of carbon content on the mechanical properties of TiCN–Cu nanocomposite coatings prepared by multi-arc ion plating. *Vacuum*. 2021;187:110139. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110139
- Ghahabi E., Shajari Y., Razavi M., Mobasherpour I., Tayebi Fard S.A. Effect of iron content on the wear behavior and adhesion strength of TiC–Fe nanocomposite coatings on low carbon steel produced by air plasma spray. *Ceramics International*. 2020;46(3):2670–2676. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.255
- **22.** Das A.K., Kumar R. Investigation on wear behaviour of TiC/Co/Y₂O₃ metal matrix composite coating developed on AZ91D Mg alloy by plasma transferred arc cladding process. *Materials Letters*. 2024;355:135457. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.135457

- **23.** Sun L., Wang X., Cao Y., Wang Y., Ma Q., Wu H., Hua K., Wang H. High-temperature fretting wear behavior and microstructure stability of a laser-cladding Ti–Al–C–N composite coating meditated by variable cycle conditions. *Tribology International*. 2025;201:110224. https://doi.org/10.1016/j.triboint.2024.110224
- 24. Gvetadze R., Arutyunov S., Kryuchkov S., Antipov M., Bazhin, P., Mustafaev M., Deshev A., Tsarev V., Andreev M., Katkov I., Agasieva S., Avdeeva V. Cermet coatings obtained by electric spark alloying to increase service life of dental instruments. *Ceramics International*. 2024;50(24, Part A):52613–52621. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.10.112
- 25. Kuptsov K.A., Sheveyko A.N., Sidorenko D.A., Shtansky D.V. Electro-spark deposition in vacuum using graphite electrode at different electrode polarities: Peculiarities of microstructure, electrochemical and tribological properties. *Applied Surface Science*. 2021;566:150722. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150722
- 26. Gassner M., Schalk N., Tkadletz M., Czettl C., Mitterer C. Thermal crack network on CVD TiCN/α-Al₂O₃ coated cemented carbide cutting tools. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2019;81:1–6. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.02.006
- 27. Kiryukhantsev-Korneev P., Sytchenko A., Sheveyko A., Moskovskikh D., Vorotylo S. Two-layer nanocomposite TiC-based coatings produced by a combination of pulsed cathodic arc evaporation and vacuum electro-spark alloying. *Materials*. 2020;13(3):547. https://doi.org/10.3390/ma13030547
- 28. Sajjadi S.A., Saba F., Ghadirzadeh A., Di Fonzo F. Synthesis of TiC coating on Ti substrate using pulsed laser deposition and mechanical milling techniques along with statistical modeling of the process by response surface methodology. *Powder Technology*. 2017;305:704–713. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.10.054
- **29.** Kelly P.J., Arnell R.D. Magnetron sputtering: A review of recent developments and applications. *Vacuum*. 2000;56(3):159–172.
 - https://doi.org/10.1016/S0042-207X(99)00189-X
- 30. Shtansky D.V., Gloushankova N.A., Sheveiko A.N., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Bashkova I.A., Mavrin B.N., Ignatov S.G., Filippovich S.Yu., Rojas C. Sidoped multifunctional bioactive nanostructured films. *Surface and Coatings Technology*. 2010;205(3):728–739. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.07.063
- 31. Shtansky D.V., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Kutyrev A.E., Levashov E.A. Hard tribological Ti-Cr-B-N coatings with enhanced thermal stability, corrosion- and oxidation resistance. *Surface and Coatings Technology*. 2007;202(4–7):861–865. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.05.064
- **32.** Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Chertova A.D., Chudarin F.I., Patsera E.I., Levashov E.A. The structure and properties of high-entropy (MoTaNbZrHf)–Si–B coatings deposited by DCMS and HIPIMS methods using the multilayer target. *Surface and Coatings Technology*. 2024;484:130797.

https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.130797

33. Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Shtansky D.V. Self-propagating high-temperature synthesis: An overview of recent developments. *International Materials Reviews*. 2017;62(4):203–239.

https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1243291

34. Левашов Е.А., Малочкин О.В., Кудряшов А.Е., Глухов С.А., Свиридова Т.А., Гаммел Ф., Зухентрунк Р. Об особенностях влияния нанокристаллических порошков на процессы горения и формирование состава, структуры и свойств сплава СТИМ-3Б. Известия вузов. Цветная металлургия. 2001;(1):53–59.

Levashov E.A., Malochkin O.V., Kudryashov A.E., Glukhov S.A., Sviridova T.A., Gammel F., Zukhentrunk R. On features of the effect of nanocrystalline powders on burning processes and forming composition, structure, and properties of STIM-3B alloy. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2001;(1):53–59. (In Russ.).

- **35.** Shiryaev A.A. Thermodynamics of SHS: Modern approach. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 1995;4(4):351–362.
- 36. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sytchenko A.D., Sviridova T.A., Sidorenko D.A., Andreev N.V., Klechkovskaya V.V., Polčak J., Levashov E.A. Effects of doping with Zr and Hf on the structure and properties of Mo–Si–B coatings obtained by magnetron sputtering of composite targets. *Surface and Coatings Technology*. 2022;442:128141. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128141
- 37. Кирюханцев-Корнеев Ф.В. Возможности метода оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда GDOES при исследовании покрытий. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2013;(2):60–70.

https://doi.org/10.17073/1997-308X-2013-2-60-70

Kiryukhantsev-Korneev F.V. Possibilities of glow discharge optical emission spectroscopy in the investigation of coatings. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2014;55:494–504.

https://doi.org/10.3103/S1067821214050126

38. Зуева Л.В., Гусев А.И. Влияние нестехиометрии и упорядочения на период базисной структуры кубического карбида титана. *Физика твердого тела*. 1999;41(7):1134–1141.

Zueva L.V., Gusev A.I. Effect of nonstoichiometry and ordering on the period of the basis structure of cubic titanium carbide. *Physics of the Solid State*. 1999;41(7):1032–1038. https://doi.org/10.1134/1.1130931

- Brydson R., Hondow N. Electron energy loss spectrometry and energy dispersive X-ray analysis. In: Aberration-corrected analytical transmission electron microscopy. Eds. S. Brooks, R. Brydson. Wiley, 2011. P. 163–210. https://doi.org/10.1002/9781119978848.ch7
- **40.** Davis J.R. Copper and copper alloys. ASM International, 2001. 652 p.
- 41. Семенов А.П., Семенова И.А., Цыренов Д.Б.-Д., Николаев Э.О. Физическое распыление медного анода планарного магнетрона пучком ускоренных ионов аргона энергией 1–10 кэВ. Приборы и техника эксперимента. 2021;(4):44–46.

https://doi.org/10.31857/S0032816221040261

Semenov A.P., Semenova I.A., Tsyrenov D.B-D., Nikolaev E.O. Physical sputtering of a copper anode of a planar
magnetron by a beam of accelerated argon ions with an energy of 1–10 keV. *Instruments and Experimental Techniques*. 2021;(64):539–541.

https://doi.org/10.1134/S0020441221040242

42. Mhadhbi M., Driss M. Titanium carbide: synthesis, properties and applications. *Journal of Brilliant Engineering*. 2021;2:1–11.

https://doi.org/10.36937/ben.2021.002.001

- 43. Kovtun Yu.V., Kuprin A.S., Podhurska V.Ya. Sputtering yields of TiC and MAX phase Ti₂AlC using Ne, Ar, Xe ions. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2024;554:165433. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2024.165433
- 44. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sytchenko A.D., Kozlova N.S., Zabelina E.V., Sidorenko D.A., Levashov E.A., Feng P. Effect of nitrogen on the structure and properties of Zr–Si–B–N coatings deposited by magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*. 2023;474:130042. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.130042
- **45.** Hahn R., Tymoszuk A., Wojcik T., Kirnbauer A., Kozák T., Čapek J., Sauer M., Foelske A., Hunold O., Polcik P., Mayrhofer P.H., Riedl H. Phase formation and mechanical properties of reactively and non-reactively sputtered Ti–B–N hard coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2021;420:127327.

https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127327

46. Lauridsen J., Nedfors N., Jansson U., Jensen J., Eklund P., Hultman L. Ti–B–C nanocomposite coatings deposited by magnetron sputtering. *Applied Surface Science*. 2012; 258(24):9907–9912.

https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.06.049

47. Larhlimi H., Ghailane A., Makha M., Alami J. Magnetron sputtered titanium carbide-based coatings: A review of science and technology. *Vacuum*. 2022;197:110853. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110853 **48.** Sytchenko A.D., Kozlova N.S., Zabelina E.V., Loginov P.A., Levashov E.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. The effect of the Ar/N₂ gas ratio on the structure and properties of Ta–Si–N coatings produced by magnetron sputtering of a TaSi₂ target. *Surface and Interfaces*. 2023;37:102654.

https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.102654

- **49.** Beake B.D. The influence of the *H/E* ratio on wear resistance of coating systems insights from small-scale testing. *Surface and Coatings Technology*. 2022;442:128272. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128272
- **50.** Leyland A., Matthews A. On the significance of the *H/E* ratio in wear control: A nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour. *Wear*. 2000;246:1–11. https://doi.org/10.1016/S0043-1648(00)00488-9
- Musil J., Hromadka M., Novak P. Effect of nitrogen on tribological properties of amorphous carbon films alloyed with titanium. *Surface and Coatings Technology*. 2011;205(S2):S84–S88. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.12.048
- Zhao H., Guo F., Zhu L., He J., Yin F. The effect of Cu addition on the crystallization behavior and tribological properties of reactive plasma sprayed TiCN–Cu coatings. *Ceramics International.* 2020;46(6):8344–8351. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.066
- 53. Heo S.B., Kim W.-R., Kim J.H., Choe S., Kim D.W., Lim J.-H., Park I.-W. Effects of copper content on the microstructural, mechanical and tribological properties of TiAlSiN–Cu superhard nanocomposite coatings. *Coatings*. 2022;12(12):1995. https://doi.org/10.3200/acotings12121005

https://doi.org/10.3390/coatings12121995

54. Li F., Dai W., Wu Z., Xu Y., Wang J., Wang Q. Effect of Cu content on the mechanical and tribological properties of MoN–Cu coatings deposited by HiPIMS. *Surface and Coatings Technology*. 2025;497:131769. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2025.131769

Сведения об авторах

Филипп Владимирович Кирюханцев-Корнеев – д.т.н., профессор кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) Национального исследовательского технологического университета «МИСИС» (НИТУ МИСИС), зав. лабораторией «In situ диагностика структурных превращений» Научно-учебного центра (НУЦ) СВС МИСИС–ИСМАН **О RCID**: 0000-0003-1635-4746

E-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru

Алина Дмитриевна Чертова – к.т.н, науч. сотрудник НУЦ СВС МИСИС-ИСМАН

ORCID: 0000-0002-8668-5877

E-mail: alina-sytchenko@yandex.ru

Юрий Сергеевич Погожев – к.т.н., ст. науч. сотрудник НУЦ СВС МИСИС-ИСМАН

(D) **ORCID**: 0000-0001-6733-7212 **E-mail:** yspogozhev@mail.ru

Евгений Александрович Левашов – д.т.н., проф., чл.-корр. РАН, зав. кафедрой ПМиФП, НИТУ МИСИС, директор НУЦ СВС МИСИС-ИСМАН

ORCID: 0000-0002-0623-0013

E-mail: levashov@shs.misis.ru

Information about the Authors

Philipp V. Kiryukhantsev-Korneev – Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department of Powder Metallurgy and Functional Coatings (PM&FC) of National University of Science and Technology "MISIS" (NUST MISIS), Head of the Laboratory "*In situ* Diagnostics of Structural Transformations" of Scientific-Educational Center of Self-Propagating High-Temperature Synthesis MISIS–ISMAN (SHS-Center)

ORCID: 0000-0003-1635-4746
E-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru

Alina D. Chertova – Cand. Sci. (Eng.), Research Scientist of SHS-Center MISIS–ISMAN

ⓑ **ORCID**: 0000-0002-8668-5877 **⊠ E-mail:** alina-sytchenko@yandex.ru

Yuri S. Pogozhev – Cand. Sci. (Eng.), Senior Research Scientist of SHS-Center MISIS–ISMAN

(D) ORCID: 0000-0001-6733-7212

E-mail: yspogozhev@mail.ru

Evgeniy A. Levashov – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Corresponding Member of the RAS, Head of the Department of PM&FC of NUST MISIS, Director of SHS-Center MISIS–ISMAN *ORCID*: 0000-0002-0623-0013

E-mail: levashov@shs.misis.ru



Вклад авторов

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

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

Ю. С. Погожев – консолидация и проведение структурных исследований катодов-мишеней.

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

Статья поступила 31.03.2025 г. Доработана 01.04.2025 г. Принята к публикации 04.04.2025 г.

Contribution of the Authors

Ph. V. Kiryukhantsev-Korneev – performed magnetron sputtering deposition of the coatings, prepared the manuscript, and discussed the results.

A. D. Chertova – conducted structural analysis and tribological tests, analyzed the data, and contributed to manuscript writing.

Yu. S. Pogozhev – consolidated and analyzed the structure of the cathode targets.

E. A. Levashov – defined the research objectives, supervised the study, revised the manuscript, and formulated the conclusions.

Received 31.03.2025 Revised 01.04.2025 Accepted 04.04.2025

Приглашаем вас стать авторами научно-практических журналов Университета науки и технологий МИСИС

мисис **УНИВЕРСИТЕТ**

https://portal-journals.misis.ru/

ПОРТАЛ НАУЧНЫХ ЖУРНАЛОВ Университета науки и технологий МИСИС

ИЗВЕСТИЯ

ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

2025 = 68 = 2



Журналы платформы

Горные науки и технологии / Mining Science and Technology

Основан в 2016 г.



- Учредитель журнала: НИТУ «МИСИС». Является одним из основных научно-технических журналов, освещающих междисциплинарные направления, которые способствуют прогрессу в горном деле. • Целевая аудитория – исследователи, специалисты
- в области горного дела, представители академического и профессионального сообществ. В журнале публикуются оригинальные статьи, описывающие
- результаты исследований, опыт реализации проектов в горнопромышленном комплексе, обзорные публикации
- Индексируется в РИНЦ, Scopus, GeoRef, Dimensions, электронной базе Реферативных журналов ВИНИТИ РАН.

Включен в международные Базы данных: CAS, EBSCO, J-Gate, Jisc Library Hub Discover, Ulrich's Periodicals Directory.



Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия / Powder Metallurgy and Functional Coatings

• Основан в 2007 г.



• Учредитель журнала: НИТУ «МИСИС». Один из основных российских журналов по актуальным научным проблемам порошковой металлургии и инженерии

поверхности, порошкового материаловедения, синтеза неорганических материалов в режиме горения, технологий покрытий и модифицирования поверхности, наноструктурных материалов и нанотехнологий, керамики и композитов, пористых и биоматериалов.

 В журнале публикуются научные сотрудники РАН и отраслевых научных центров, специалисты-практики, профессорскопреподавательский состав вузов, соискатели ученых степеней, другие специалисты России, стран СНГ

- и зарубежных стран.
- Журнал индексируется в Scopus, RSCI, РИНЦ, БД/РЖ ВИНИТИ.
- Включен в Перечень ВАК (категория К1)



回惑

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники



Основан в 1998 г

Основан в 2015 г.

- Учредитель журнала: НИТУ «МИСИС».
- Один из основных российских научно-технических журналов. освещающих проблемы получения и исследования свойств полупроводниковых, магнитных и диэлектрических материалов
- для микро- и наноэлектроники. В журнале публикуются специалисты ученые и аспиранты
- ведущих высших учебных заведений и научных организаций России, стран ближнего и дальнего зарубежья. Журнал индексируется в Chemical Abstracts

(CAS), EbscoHost, РИНЦ, РЖ/БД ВИНИТИ. Включен в Перечень ВАК (категория K2).

https://met.misis.ru/

Modern Electronic Materials



Учредитель журнала: НИТУ МИСИС.
Язык публикаций: английский.

- Размещается на издательской платформе ARPHA (PenSoft, Болгария).
- Журнал освещает фундаментальные и практические вопросы
- в области материалов для микро- и наноэлектроники, изучения их структуры и свойств. В журнале публикуются специалисты – ученые и аспиранты ведущих высших учебных заведений и научных организаций

России, стран ближнего и дальнего зарубежья.

Журнал индексируется в Scopus, RSCI, РИНЦ, Chemical Abstracts, DOAJ, Altmetric, ASOS Indeks, CNKI, CrossRef, EBSCO Essentials и др

https://moem.pensoft.net/



Известия высших учебных заведений. Черная Металлургия

• Основан в 1958 г.

- Учредители журнала: НИТУ «МИСИС», СибГИУ.
- Основная задача журнала обобщение научных и практических достижений в области черной металлургии и материаловедения.
 - В журнале публикуются научные сотрудники РАН и отраслевых научных центров, специалисты-практики, профессорско-преподавательский состав вузов, соискатели ученых степеней, другие специалисты России, стран СНГ и зарубежных стран.
- Журнал индексируется в Scopus, RSCI, Chemical Abstracts, РИНЦ, РЖ/БД ВИНИТИ.



https://fermet.misis.ru/

Известия вузов. Цветная металлургия / Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy

- Основан в 1958 г.
- ALC: U.S. (12) 1428
- Учредитель журнала: НИТУ «МИСИС».
- Один из основных научно-технических журналов по актуальным научным проблемам цветной металлургии и материаловедения. Отражает новые результаты фундаментальных, проблемно-ориентированных, поисковых научных исследований в аналитических статьях, обзорах и
- кратких сообщениях. В журнале публикуются научные сотрудники РАН и отраслевых
- научных центров, специалисты-практики, профессорско-преподавательский состав вузов, соискатели ученых степеней, другие специалисты России, стран СНГ и зарубежных стран.
- Журнал индексируется в RSCI, РИНЦ, РЖ/БД ВИНИТИ.
- Включен в Перечень ВАК (категория К1).



https://cvmet.misis.ru/

Экономика промышленности / **Russian Journal of Industrial Economics**

Основан в 2008 г.



- Учредители журнала: НИТУ «МИСИС», ОМК. Журнал сфокусирован на инновационном развитии индустрии
 - производственно-потребительского цикла. Представляет собой дискуссионную площадку для обсуждения новейших достижений экономической науки, практики реализации передовых технологий и индустриального стратегирования.
 - В журнале публикуются специалисты стратегические лидеры, высший и средний управленческий персонал,
 - ученые, инженеры, экономисты и практики всех отраслей промышленности и науки. Журнал индексируется в РИНЦ, РЖ/БД ВИНИТИ.
 - Включен в Перечень ВАК (категория К2). https://ecoprom.misis.ru/



- Публикация бесплатная после процедур двойного слепого рецензирования Все журналы с 2023 г. размещаются \checkmark в открытом доступе
- Занимают высокие места в рейтингах своих \checkmark тематических групп в РИНЦ и Перечне ВАК
- Индексируется в реферативных базах \checkmark данных (Scopus, RSCI, CAS, GeoRef, РЖ/БД ВИНИТИ и др.)
- Всем публикациям присваиваются DOI $\overline{\checkmark}$ с регистрацией в CrossRef

Рады видеть вас в числе авторов наших журналов!



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)

