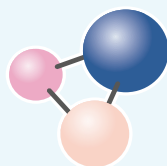


ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ



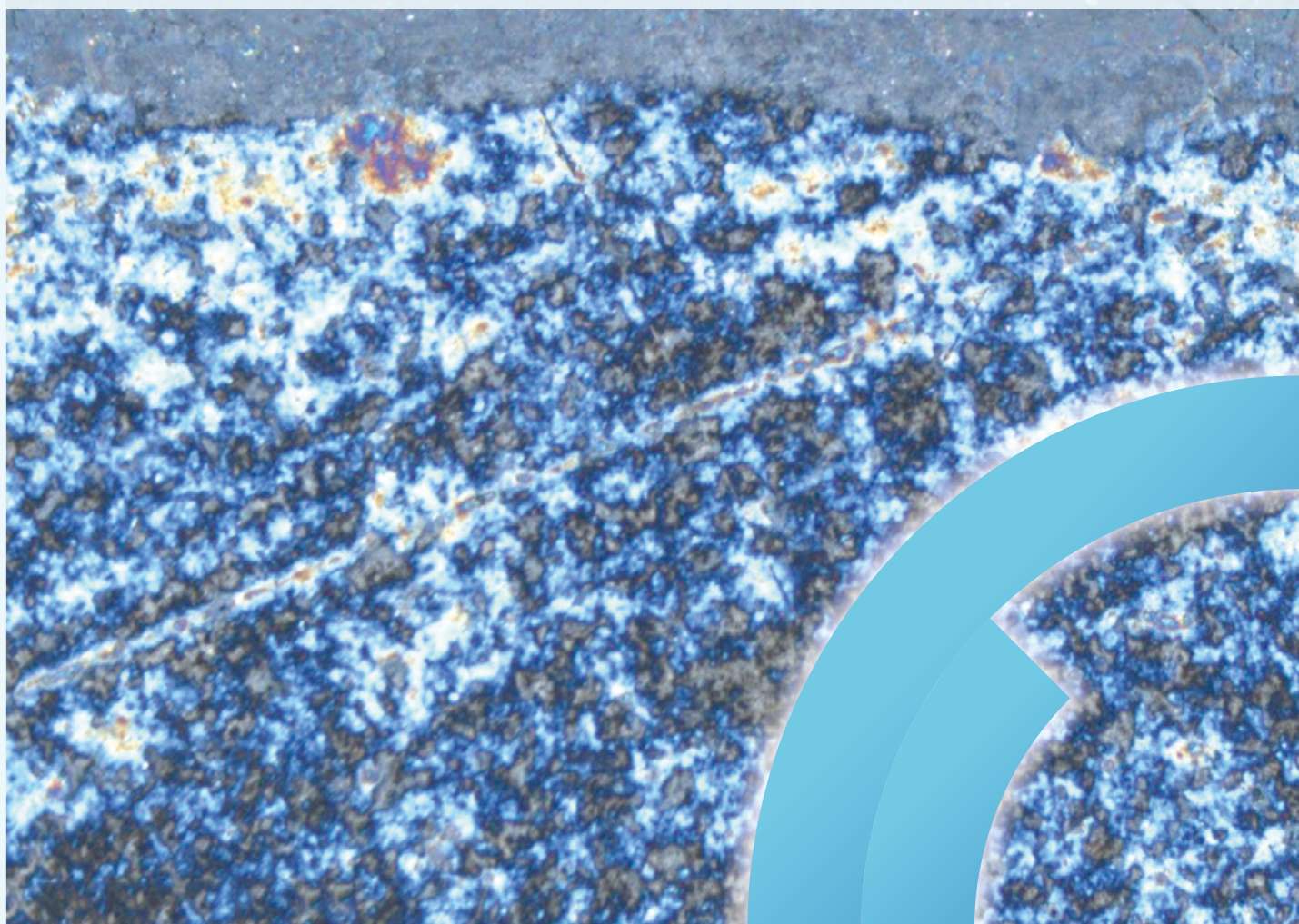
ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

**POWDER METALLURGY
AND FUNCTIONAL COATINGS**

2025

Том 19 № 5
Vol. No.

powder.misis.ru



ISSN 1997-308X
eISSN 2412-8767

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Научно-технический журнал

Основан в 2007 г.

Выходит 6 раз в год

POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

Scientific and Technical Journal

Founded in 2007

Six issues per year

2025

Том 19 № 5
Vol. 19 No. 5

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

ISSN 1997-308X
eISSN 2412-8767



Учредитель:

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский
технологический университет «МИСИС»

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

<https://www.misis.ru>

Главный редактор

Евгений Александрович Левашов

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

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

ОСНОВАН В 2007 Г.

ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД

<http://powder.misis.ru>

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

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

Редакционная коллегия

М. И. Алымов – д.т.н., чл.-корр. РАН, проф., ИСМАН, г. Черноголовка
А. П. Амосов – д.ф.-м.н., проф., СамГТУ, г. Самара
И. В. Блинков – д.т.н., проф., НИТУ МИСИС, г. Москва
П. А. Витязь – д.т.н., акад. НАНБ, проф., НАН Беларуси, г. Минск
В. Ю. Дорофеев – д.т.н., проф., ЮРГПУ (НПИ), г. Новочеркасск
А. А. Зайцев – к.т.н., доц., НИТУ МИСИС, г. Москва
А. Ф. Ильюшенко – д.т.н., акад. НАН Беларуси, проф.,
ГНПО ПМ НАН Беларуси, г. Минск
Д. Ю. Ковалев – д.ф.-м.н., ИСМАН, г. Черноголовка
Ю. Р. Колобов – д.ф.-м.н., проф., ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка
В. С. Комлев – д.т.н., чл.-корр. РАН, проф., ИМЕТ РАН, г. Москва
Ю. М. Королев – д.т.н., проф., НТА «Порошковая металлургия»,
г. Москва
В. П. Кузнецов – д.т.н., проф., УрФУ, г. Екатеринбург
С. В. Кузьмин – д.т.н., чл.-корр. РАН, проф., ВолгГТУ, г. Волгоград
Ю. В. Левинский – д.т.н., проф., ИСМАН, г. Черноголовка
А. Е. Лигачев – д.ф.-м.н., проф., ИОФ РАН, г. Москва
А. А. Лозован – д.т.н., проф., МАИ (НИУ), г. Москва
В. Ю. Лопатин – к.т.н., доц., НИТУ МИСИС, г. Москва
В. И. Лысак – д.т.н., акад. РАН, проф., ВолгГТУ, г. Волгоград
А. В. Макаров – д.т.н., акад. РАН, ИФМ УрО РАН, УрФУ,
г. Екатеринбург
С. А. Оглезнева – д.т.н., проф., ПНИПУ, г. Пермь
И. Б. Пантелеев – д.т.н., проф., СПбГТИ (ТУ), г. Санкт-Петербург
М. И. Петржик – д.т.н., проф., НИТУ МИСИС, г. Москва
Ю. С. Погожев – к.т.н., доц., НИТУ МИСИС, г. Москва
В. В. Поляков – д.ф.-м.н., проф., АлтГУ, г. Барнаул
А. А. Попович – д.т.н., чл.-корр. РАЕН, проф., СПбГПУ,
г. Санкт-Петербург

С. Е. Порозова – д.т.н., проф., ПНИПУ, г. Пермь
А. А. Ремпель – д.ф.-м.н., акад. РАН, проф., ИМЕТ УрО РАН,
г. Екатеринбург
А. Н. Тимофеев – д.т.н., АО «Композит», г. Королев
М. В. Чукин – д.т.н., проф., МГТУ, г. Магнитогорск
С. Д. Шляпин – д.т.н., проф., МАИ (НИУ), г. Москва
Д. В. Штанский – д.ф.-м.н., проф., НИТУ МИСИС, г. Москва
H. Danning – Dr. Sci., Prof., Vienna University of Technology,
Vienna, Austria
B. Derin – Dr. Sci. (Phil.), Assoc. Prof., Istanbul Technical University,
Maslak, Istanbul, Turkey
Yu. Estrin – Dr. Sci. (Nat.), Prof., Monash University, Clayton, Australia
I. Konyashin – Dr. Sci. (Econ.), Prof., Element Six GmbH, Burghaun,
Germany
S. A. Kulinich – PhD (Chem.), Associate Prof., Tokai University, Hiratsuka,
Kanagawa, Japan
L. L. Mishnaevsky – Dr. Habil. (Eng.), Technical University of Denmark,
Roskilde, Denmark
A. S. Mukasyan – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., University of Notre Dame,
Notre Dame, USA
R. Orrù – Dr. Sci. (Eng.), Prof., University of Cagliari, Cagliari, Italy
F. Peizhong – Dr. Sci., Prof., China University of Mining and Technology,
Xuzhou, P.R. China
C. Pengwan – Dr. Sci., Prof., Beijing Institute of Technology,
Beijing, P.R. China
F. Rustichelli – Dr. Sci. (Phys.), Prof., University of Marches, Ancona, Italy
Zheng YongTing – Dr. Sci., Prof., Harbin Institute of Technology, Harbin,
P.R. China
F. Zhengyi – Dr. Sci., Prof., Wuhan University of Technology, Wuhan,
P.R. China

Редакция журнала

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

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

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



© НИТУ МИСИС, Москва, 2025



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

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

Подписано в печать 21.10.2025. Формат 60×90 1/8
Бум. офсетная № 1. Печать цифровая. Усл. печ. л. 11,75
Заказ 23328. Цена свободная
Отпечатано в типографии Издательского Дома МИСИС
119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1
Тел./факс: +7 (499) 236-76-17

POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL
FOUNDED IN 2007
SIX ISSUES PER YEAR

<http://powder.misis.ru>

ISSN 1997-308X
eISSN 2412-8767



Founder:

National University of Science
and Technology "MISIS"

Address: 1 Bld, 4 Leninskiy 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. Danning – Prof., Dr. Sci., Vienna University of Technology, Vienna, Austria
B. Derin – Assoc. Prof., Dr. Sci. (Phil.), Istanbul Technical University, Maslak, Istanbul, Turkey
V. Yu. Dorofeyev – Prof., Dr. Sci. (Eng.), South-Russian State Polytechnical University (NPI), Novocherkassk, Russia
Yu. Estrin – Prof., Dr. Sci. (Nat.), Monash University, Clayton, Australia
A. Ph. Ilyushchanka – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Acad. of the NAS of Belarus, State Research and Production Powder Metallurgy Association, Minsk, Belarus
Yu. R. Kolobov – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of the RAS, Chernogolovka, Russia
V. S. Komlev – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Corresponding Member of the RAS, Institute of Metallurgy of the RAS, Moscow, Russia
I. Konyashin – Prof., Dr. Sci. (Econ.), Element Six GmbH, Burghaun, Germany
Yu. M. Korolyov – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Scientific and Technical Association "Powder Metallurgy", Moscow, Russia
D. Yu. Kovalev – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Sciences of the RAS, Chernogolovka, Russia
S. A. Kulnich – 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. Pogochev – 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 RAS, 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 21.10.2025. Format 60×90 1/8

Offset paper No. 1. Digital printing. Quires 11.75

Order 23328. Free price

Printed in the printing house of the MISIS Publish House

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

Phone/fax: +7 (499) 236-76-17

Содержание



Contents

Теория и процессы формования и спекания порошковых материалов

- Князева А.Г., Коростелева Е.Н., Сафронова В.С.**
Спекание и термokinетическое моделирование
эволюции состава термитных смесей в условиях
регулируемого нагрева 5

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

- Санин В.Н., Икорников Д.М., Сивакова А.О.,
Ковалев Д.Ю., Силаков С.Л., Панова М.Д.**
Синтез высокоэнтропийных сплавов на основе
тугоплавких металлов Mo–Nb–Ta–(Cr, V, Zr, Hf)
методами центробежной СВС-металлургии
и исследование их окислительной стойкости 17

- Уварова И.А., Амосов А.П.,
Титова Ю.В., Ермошкин А.А.**
Применение политетрафторэтилена в азидном
самораспространяющемся высокотемпературном
синтезе высокодисперсной смеси керамических
порошков TiN–SiC 36

Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы

- Хазин М.Л., Апакашев Р.А., Адас В.Е.**
Структура и свойства алюминоматричного материала,
упрочненного частицами карбида циркония 51

- Антропова К.А., Черкасова Н.Ю.,
Александрова Н.С., Хабиров Р.Р.,
Миллер А.А., Агафонов М.Ю.**
Влияние температуры электроискрового спекания
на структуру и свойства аллюмооксидной керамики,
содержащей гексаалюминат бария 60

Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия

- Афанасьев А.В., Быков Ю.О., Лебедев А.О.,
Марков А.В., Шаренкова Н.В., Латникова Н.М.**
Покрытие из карбида титана для графитовой
арматуры высокотемпературных процессов 70

Материалы и покрытия, получаемые методами аддитивных технологий

- Бубненко Б.Б., Жармухамбетов А.С.,
Иванов И.А., Шаропов И.С., Веселков С.Н.**
Повышение плотности пористых СЛС-заготовок
из карбида кремния пропиткой, пиролизом
и силицированием 80

Theory and Processes of Formation and Sintering of Powder Materials

- Knyazeva A.G., Korosteleva E.N., Safronova V.S.**
Sintering and thermokinetic modeling of the phase
evolution in thermite powder mixtures under
controlled heating 5

Self-Propagating High-Temperature Synthesis

- Sanin V.N., Ikornikov D.M., Sivakova A.O.,
Kovalev D.Yu., Silyakov S.L., Panova M.D.**
Synthesis of refractory high-entropy alloys
based on Mo–Nb–Ta–(Cr, V, Zr, Hf) using
centrifugal SHS metallurgy and investigation
of their oxidation resistance 17

- Uvarova I.A., Amosov A.P.,
Titova Yu.V., Ermoshkin A.A.**
Polytetrafluoroethylene-activated azide
self-propagating high-temperature synthesis
of a highly dispersed TiN–SiC powder composition 36

Refractory, Ceramic, and Composite Materials

- Khazin M.L., Apakashev R.A., Adas V.E.**
Structure and properties of an aluminum-matrix
composite reinforced with zirconium carbide particles 51

- Antropova K.A., Cherkasova N.Yu.,
Aleksandrova N.S., Khabirov R.R.,
Miller A.A., Agafonov M.Yu.**
Effect of spark plasma sintering temperature
on the structure and properties of alumina ceramics
containing barium hexaaluminate 60

Nanostructured Materials and Functional Coatings

- Afanas'ev A.V., Bykov Yu.O., Lebedev A.O.,
Markov A.V., Sharenkova N.V., Latnikova N.M.**
Titanium carbide coating for high-temperature
graphite components 70

Materials and Coatings Fabricated Using the Additive Manufacturing Technologies

- Bubnenkov B.B., Zharmukhambetov A.S.,
Ivanov I.A., Sharapov I.S., Veselkov S.N.**
Densification of porous SLS SiC preforms
through polymer infiltration, pyrolysis,
and liquid silicon infiltration 80



УДК 536.421.5

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-5-5-16>

Научная статья

Research article



Спекание и термокинетическое моделирование эволюции состава термитных смесей в условиях регулируемого нагрева

А. Г. Князева, Е. Н. Коростелева, В. С. Сафронова Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН
Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 8/2 19627826013@yandex.ru

Аннотация. Проанализировано поведение прессовок из смесей порошков металлов (Al, Ti) и переработанных отходов металлообработки ($\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C}$) в условиях вакуумного спекания при регулируемом нагреве для исследования возможности получения *in situ* металлматричных композиционных материалов с упрочняющими оксидными частицами. В качестве исходных материалов использованы порошки титана и алюминия с фракциями $d < 160$ мкм и < 100 мкм соответственно, а также порошок переработанной стружки из стали размером менее 300 мкм. В результате проведенного эксперимента обнаружен неоднородный фазовый состав образцов, который исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра XRD-6000 с CuK_α -излучением и оптического микроскопа «Axiovert 200MAT». Продемонстрировано существенное различие в поведении систем на основе алюминия и титана: первая система характеризуется ярко выраженным термическим пиком, а во второй – превращения идут в спокойном режиме. Предложена термокинетическая модель процесса, учитывающая стадийность превращений для обеих систем. Учтены металлотермические реакции и реакции образования интерметаллидов. Дана оценка формально-кинетическим параметрам реакций с помощью полуэмпирического подхода. Полученные параметры корректировались при сравнении с экспериментом. Модель реализована численно с помощью полунявного метода Эйлера. Проверялись закон сохранения массы и неизменность числа атомов. Начальный состав образцов в расчетах варьировался (за счет учета присутствия кислорода, углерода и соотношения железа и оксида железа в стружке) таким образом, чтобы в результате синтеза получить состав продуктов, максимально приближенный к результатам эксперимента. Получено качественное соответствие теории и эксперимента.

Ключевые слова: металлматричный композит, вакуумное спекание, металлотермические реакции, интерметаллиды, термокинетическая модель

Благодарности: Работа выполнена по программе фундаментальных научных исследований ИФПМ СО РАН: проекты FWRW-2022-0003 (теоретическая часть) и FWRW-2021-0005 (экспериментальная часть).

Для цитирования: Князева А.Г., Коростелева Е.Н., Сафронова В.С. Спекание и термокинетическое моделирование эволюции состава термитных смесей в условиях регулируемого нагрева. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2025;19(5):5–16. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-5-5-16>

Sintering and thermokinetic modeling of the phase evolution in thermite powder mixtures under controlled heating

A. G. Knyazeva, E. N. Korosteleva, V. S. Safronova 

Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences
8/2 Akademicheskii Prospekt, Tomsk 634055, Russia

 19627826013@yandex.ru

Abstract. The behavior of compacted mixtures of metal powders (Al, Ti) and recycled metalworking wastes ($\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C}$) during vacuum sintering under controlled heating was investigated to assess the possibility of producing *in situ* metal–matrix composites containing oxide strengthening particles. The starting materials were titanium and aluminum powders (particle size $<160\text{ }\mu\text{m}$ and $<100\text{ }\mu\text{m}$, respectively) and a powder produced from recycled steel chips ($<300\text{ }\mu\text{m}$). The resulting samples exhibited a heterogeneous phase composition, which was examined by *X*-ray diffraction (CuK_α radiation, XRD-6000 diffractometer) and optical microscopy (Axiovert 200MAT). A pronounced difference was observed between the aluminum- and titanium-based systems: the former exhibited a distinct thermal peak, whereas the latter showed smooth temperature behavior without thermal spikes. A thermokinetic model describing the multi-stage reactions in both systems was developed. The model incorporates metallothermic reduction and intermetallic formation reactions. Formal kinetic parameters were estimated using a semi-empirical approach and refined by comparison with experimental data. The governing equations, including the heat balance equation and the system of kinetic rate equations, were solved numerically using a semi-implicit Euler method, while mass conservation and atomic balance were verified. The initial composition of the samples was varied in the calculations – accounting for oxygen, carbon, and the $\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ratio in the steel-chippowder – to reproduce the experimentally observed product compositions. The calculated and experimental results showed qualitative agreement.

Keywords: metal-matrix composite, vacuum sintering, metallothermic reactions, intermetallics, thermokinetic model

Acknowledgements: This work was carried out within the framework of the Fundamental Research Program of the Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (ISPMS SB RAS): Project FWRW-2022-0003 (theoretical part) and Project FWRW-2021-0005 (experimental part).

For citation: Knyazeva A.G., Korosteleva E.N., Safronova V.S. Sintering and thermokinetic modeling of the phase evolution in thermite powder mixtures under controlled heating. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2025;19(5):5–16.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-5-5-16>

Введение

Синтез композитов с формированием упрочняющих частиц *in situ* привлекает внимание в порошковых технологиях в связи с разными приложениями для аэрокосмической, автомобильной и энергетической отраслей промышленности, что вызывает большой интерес со стороны различных групп исследователей [1–4]. Спектр возможных порошковых металломатричных композитов весьма широк как по составу матрицы, так и по набору упрочняющих фаз. Среди них особый интерес представляют композиции с химически взаимодействующими порошковыми компонентами, реакции между которыми приводят к синтезу упрочняющих фаз *in situ* в виде микровключений. В значительной степени это относится к синтезу горением с использованием металлотермических реакций [5–9]. Реакции этого типа, как правило, сопровождаются значительным тепловым эффектом, что способствует поддержанию процесса синтеза. Формирование упрочняющих

частиц непосредственно при создании композитов благоприятно с точки зрения образования хороших контактов между частицами и окружением. Однако наличие в смеси, в которой возможна реакция восстановления одного металла другим, иных компонентов может существенно изменить пути реакций вследствие различных условий взаимодействия в разных локальных объемах [10].

Задача становится более неоднозначной, если один из компонентов порошковой смеси представляет собой сложную композицию металлической основы с оксидными включениями, которая была получена в результате переработки стальной стружки [11].

В настоящей работе исследуется возможность получения металломатричных композитов из смесей порошков $\text{Al}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Fe}$ и $\text{Ti}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Fe}$ (возможно, содержащих углерод) в условиях спекания в вакуумной камере в сочетании с теоретическим описанием на основе модели, учитывающей кинетику основных реакций.

1. Эксперимент

1.1. Материалы и методы

Реальное фазообразование в условиях вакуумного спекания с регулируемым нагревом при температуре спекания 1173–1473 К с выдержкой 60 мин в порошковых материалах на основе $\text{Ti-Al-Fe}_2\text{O}_3/(\text{Fe} + \text{C})$ было исследовано на примере следующих порошковых композиций (из нескольких вариантов сочетания компонентов): $\text{Al} + (\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C})$ и $\text{Ti} + (\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C})$. Для приготовления смесей применяли порошки титана ТПП-8 (основная фракция $d < 160$ мкм) и алюминия ПА-4 ($d < 100$ мкм). Как аналог композиции $\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C}$ был использован порошок переработанной стружки из стали 45 размером не более 300 мкм, характеристики которого подробно описаны в работе [11]. Соотношение компонентов в смесях было рассчитано таким образом, чтобы его было достаточно как для реакции восстановления (металлотермии), так и для реакции образования интерметаллидов. Количественный состав исследуемых порошковых смесей представлен в табл. 1.

Выбор пропорций для составов с алюминием связан с диаграммой состояния двойной системы Al-Fe . Первый вариант соответствует области $\alpha\text{-AlFe}_3$, второй – преимущественной области фазы на основе Al_3Fe и AlFe . Оба варианта предполагают экзотермические реакции.

Состав с титаном включал 75 % Ti и 25 % стружки, что обуславливает формирование матричной основы будущего композита в виде твердого раствора железа и кислорода в титане.

Структурные исследования были проведены с помощью оптической и растровой электронной микроскопии, а также рентгенофазового анализа (РФА). Были использованы оптический микроскоп «Axiovert 200MAT» (Carl Zeiss, Германия), сканирующий электронный микроскоп «Mira 3LMU» (Tescan, Чехия), рентгеновские дифрактометры XRD-600 (Shimadzu, Япония) и ДРОН-8 (Россия) с CuK_α -излучением. Анализ фазового состава проведен с применением баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

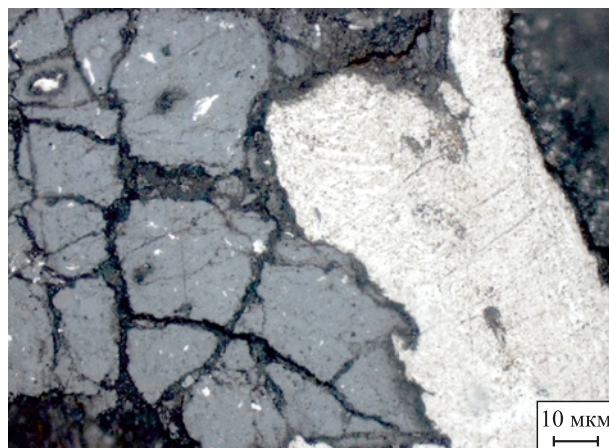


Рис. 1. Микроструктура переработанной стружки из стали 45 после процедур окисления и дробления

Светлая область – стальная сердцевина,
темная – слой из оксидов железа

Fig. 1. Microstructure of the recycled steel 45 chips after oxidation and crushing

Light areas correspond to the steel core, dark areas to the iron oxide layer

Согласно исследованиям [11], окисленная в воде стружка после измельчения представляет собой набор фрагментов-частиц с железной сердцевиной, где растворен углерод (предположительно ~1,5 мас. %). Несмотря на то, что, по данным РФА, стружки карбидных фаз не было обнаружено, наличие углерода в частицах стальной стружки отмечается по результатам энергодисперсионного микроанализа. Оценка содержания углерода с использованием анализатора газовых примесей LECO ONH-836 (США) показала широкий его разброс (от 0,8 до 1,6 мас. %) за счет значительной неоднородности фрагментов обработанной стальной стружки. На поверхности этих частиц расположены обширные области оксидов железа $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ [11], количество которых может достигать 50–70 %. Оксидные слои локализируются неравномерно (рис. 1), поэтому взаимодействие частицы стружки с порошинками алюминия или титана будет определяться тем, с какой ее локальной областью или стороной они контактируют. В таких смесях одновременно будут контакты со вторым компонентом и чистого железа (углеродистой стали), и его оксида.

Таблица 1. Состав исследуемых порошковых смесей, мас. %

Table 1. Composition of the investigated powder mixtures, wt. %

Смесь	Состав	Ti	Al	Переработанная стальная стружка ($\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C}$)
1	$\text{Al} + (\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C})$	–	25	75
		–	60	40
2	$\text{Ti} + (\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C})$	75	–	25

1.2. Результаты экспериментальных исследований

В результате проведенного эксперимента в условиях вакуумного спекания при $T_s = 1273$ К в композициях $Al + (Fe + Fe_2O_3 + C)$ обеих пропорций обнаружен сложный фазовый состав [12]. Предварительно спрессованные образцы из смеси порошков алюминия и измельченной окисленной стружки теряли свою форму и разлетались на отдельные фрагменты. Выбранные условия спекания были достаточны для инициирования комплекса реакций, в результате которых в продукте были сформированы интерметаллиды группы Fe–Al и оксидные частицы. В составе продукта обнаружено остаточное (непрореагировавшее) железо (рис. 2). Кислород практически в полном объеме мигрировал из оксидов железа в алюминий с образованием Al_2O_3 . Большую часть объема продукта занимал FeAl.

При увеличении содержания алюминия в прессовке в продуктах взаимодействия зафиксировано значительное количество остаточных непрореагировавших компонентов, что связано с уменьшением суммарного теплового эффекта реакций.

Второй состав – $Ti + (Fe + Fe_2O_3 + C)$ – является менее экзотермичным. Так как растворимость железа в β -титане достигает максимального значения 22 ат. % при $T_s = 1358$ К и снижается до 0,34 ат. % в α -титане при уменьшении температуры до 673 К, предполагалось, что часть железа будет взаимодействовать с титаном с образованием интерметаллидов. При этом ожидалось, что титана будет достаточно и для взаимодействия с оксидными включениями в порошке переработанной стружки. При экспериментальных исследованиях установлено, что порошок из перера-

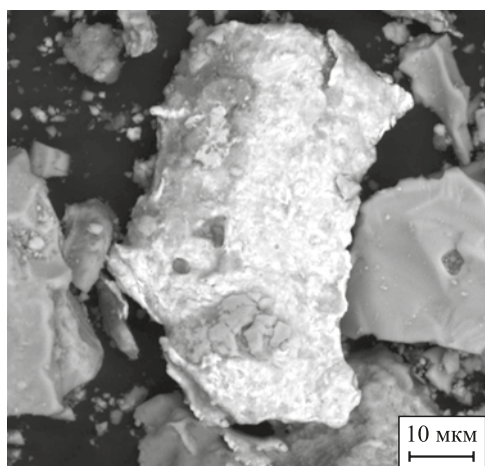


Рис. 2. Микроструктура фрагмента спекенного материала 25 % Al + 75 % (Fe + Fe₂O₃ + C)

Fig. 2. Microstructure of a fragment of the sintered material 25 % Al + 75 % (Fe + Fe₂O₃ + C)

ботанной стружки при взаимодействии с порошком титана в составе $Ti + (Fe + Fe_2O_3 + C)$ демонстрирует хорошее спекание с преимущественным диффузионным взаимодействием с железом и миграцией кислорода из оксида железа в титановую основу. Не исключено, что присутствующий в стружке углерод способствует спекаемости данной композиции за счет своей диффузии в титан. Поскольку его количество незначительно, то карбид титана не формируется в том количестве, которое можно зарегистрировать методом РФА. Взаимодействие свободного железа с титаном в присутствии оксидных включений не препятствует диффузии компонентов. В зависимости от температуры спекания возможен разный набор фаз и их количество, но во всех случаях преимущественно формируется твердый раствор на основе титана (рис. 3). При низких температурах в про-

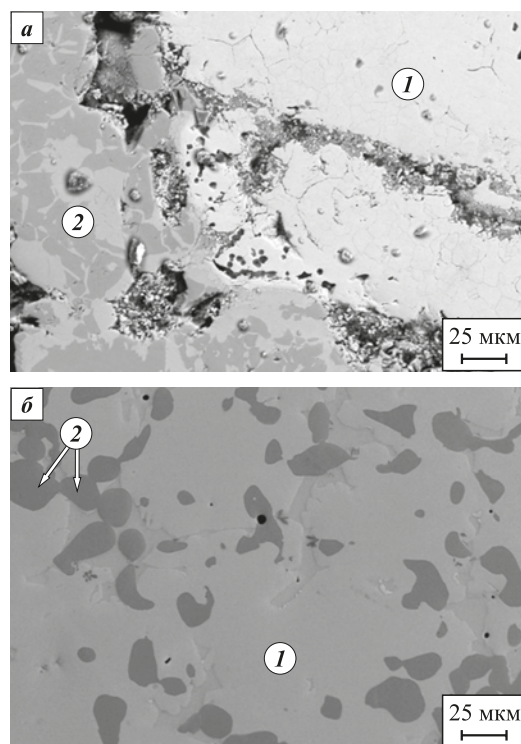


Рис. 3. Микроструктура спекенных прессовок из смеси 75 % Ti + 25 % (Fe + Fe₂O₃ + C) при температурах $T_s = 1173$ К (а) и 1473 К (б)

а: 1 – область остатков железа с оксидными включениями;
2 – α -Ti переменного состава с включениями TiFe;
б: 1 – α -Ti переменного состава с растворенным железом и кислородом, небольшими включениями TiFe₂ или TiFe; 2 – области α -Ti, обедненные железом с небольшими включениями Ti₂Fe

Fig. 3. Microstructure of sintered compacts from the mixture 75 % Ti + 25 % (Fe + Fe₂O₃ + C) at temperatures $T_s = 1173$ K (a) and 1473 K (b)

а: 1 – regions of residual iron with oxide inclusions;
2 – α -Ti of variable composition with TiFe inclusions;
б: 1 – α -Ti of variable composition with dissolved iron and oxygen, with small TiFe₂ or TiFe inclusions;
2 – α -Ti regions depleted in iron with small of Ti₂Fe inclusions

дуктах обнаружены нестехиометрический оксид на основе TiO_2 (18 мас. %) и остатки оксида железа Fe_2O_3 (32 мас. %), входящего в состав частиц стальной стружки. Железо из этих частиц взаимодействует с титаном, что приводит к образованию до 20 мас. % эквиатомного интерметаллида TiFe . При более высокой температуре спекания (1473 K) непрореагировавших компонентов уже не остается и формируются два вида твердых растворов на основе $\alpha\text{-Ti}$ с разной концентрацией растворенных в нем железа и кислорода; там же обнаруживаются небольшие включения Ti_2Fe , TiFe_2 или TiFe . В качестве отдельной фазы оксиды не фиксируются (см. рис. 3).

Полученные в работах [13; 14] данные послужили основой для построения термокинетических моделей, учитывающих стадийность фазообразования.

2. Модель спекания с детальной кинетикой

2.1. Баланс тепла

В термокинетической модели учитывается изменение температуры образца вследствие регулируемого внешнего нагрева и тепловыделения вследствие химических реакций. Предполагается, что вследствие малости размеров образца распределением температуры по объему прессовки можно пренебречь. Оценки, подтверждающие такую возможность, даны в работе [15]. Уравнение баланса тепла имеет вид

$$Vc_p \frac{dT}{dt} = VW_{\text{ch}} + \sigma \varepsilon S (T_w^4 - T^4) - \alpha S (T - T_e), \quad (1)$$

где T – температура; t – время; V и S – объем и площадь поверхности прессовки; c и ρ – теплоемкость и плотность спрессованной смеси порошков; W_{ch} – суммарное химическое тепловыделение; σ – постоянная Стефана–Больцмана; ε – степень черноты поверхности прессовки; α – коэффициент теплообмена (в вакууме можно принять равным нулю); T_e – температура окружающей среды (если необходимо учитывать теплообмен по закону Ньютона).

Температура стенок вакуумной камеры T_w изменяется по линейному закону:

$$T_w = T_0 + at, \text{ если } T < T_s,$$

и

$$T_w = T_s, \text{ если } T \geq T_s, \quad (2)$$

где a – скорость нагрева; T_s – температура спекания.

Полагаем, что в интервале температур $T_{\min}$ – $T_{\max}$ имеет место плавление, при котором доля жидкой фазы (η_L) изменяется от 0 до 1:

Таблица 2. Температуры плавления исходных веществ и некоторых продуктов

Table 2. Melting points of the starting substances and selected reaction products

Материал	T_m , K	Материал	T_m , K
Al	903,3	Ti–Al*	1513–1733
Fe	1811	Ti–Fe*	1273–1723
Ti	1941	Al–Fe*	825–1583
Fe_2O_3	1838	FeAl_2O_4	1713
Al_2O_3	2345	Ti_3FeO_2	–**
TiO_2	2116	TiC	3473

* Интерметаллиды этой группы.

** Неустойчивое соединение, которое распадается до начала плавления (при $T = 1273$ K).

$$\begin{aligned} \eta_L &= 0 \text{ при } T \leq T_{\min}, \\ \eta_L &= \left(\frac{T - T_{\min}}{T_{\max} - T_{\min}} \right)^2 \text{ при } T_{\min} < T \leq T_{\max}, \\ \eta_L &= 1 \text{ при } T > T_{\max}. \end{aligned} \quad (3)$$

В нашем случае $T_{\min}$ соответствует минимальной из температур плавления реагентов и продуктов реакций, а $T_{\max}$ – максимальной из температур плавления (табл. 2) выбранной системы.

Изменение теплоемкости в интервале температур плавления соответствует закону

$$c = \left(c_s + \frac{Q_{\text{eff}}}{m} \frac{\partial \eta}{\partial T} \right) (1 - \eta_L) + c_L \eta_L, \quad (4)$$

где c_s – теплоемкость смеси в твердой фазе, c_L – теплоемкость смеси в жидкой фазе; Q_{eff} – эффективная скрытая теплота плавления, Дж/моль; m – средняя молярная масса смеси реагентов и продуктов реакций.

Тепловыделение химических реакций находим по формуле

$$W_{\text{ch}} = \sum_{i=1}^n Q_i \Phi_i, \quad (5)$$

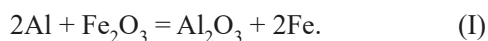
где n – количество реакций; Φ_i – скорости реакций; Q_i – тепловые эффекты реакций.

2.2. Модель эволюции фазового состава в процессе спекания

Поскольку детальный механизм большинства реакций с участием твердых веществ, как правило, неизвестен и стадиями реакций являются разнообразные физические процессы, то наиболее корректными оказываются модели с редуцированными

химическими стадиями, которые учитывают формирование наблюдаемых в эксперименте фаз.

В системе с алюминием (который в этой системе имеет самую низкую температуру плавления) ожидается, что основной экзотермической реакцией будет реакция восстановления железа из оксида алюминием:

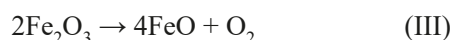


Восстановленное железо далее реагирует с избыточным алюминием с образованием интерметаллидных фаз. Поскольку основные реакции осуществляются с высоким тепловым эффектом, то собственно процесс фазообразования должен протекать преимущественно в жидкой фазе и сопровождаться появлением спеков [16]. Однако, в соответствии с [17], непосредственно взаимодействию алюминия и оксида железа в процессе горения предшествуют стадии частичного разложения $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$. Авторами [17] обнаружены тонкие пластинки оксида FeAl_2O_4 , получающиеся в результате взаимодействия FeO с аморфной пленкой Al_2O_3 , всегда присутствующей на алюминии:

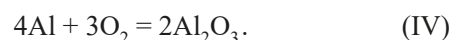


Заметим, что оксиды FeAl_2O и FeAl_2O_4 часто образуются в системе $\text{Al}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, что неблагоприятно для восстановления оксида железа, особенно в присутствии оксида Al_2O_3 [18].

При взаимодействии Al и Fe_2O_3 нельзя исключать и стадию

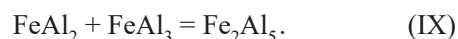


с последующим окислением алюминия:



На диаграмме состояния $\text{Al}-\text{Fe}$ имеется несколько интерметаллидных фаз (рис. 4). Диаграмма состояния была построена в открытой версии программного пакета Thermo-Calc Software на основе базы данных TCBIN: TC Binary Solutions v1.1.

Образование интерметаллидных фаз соответствует реакциям



Интерметаллид AlFe на диаграмме не указан, однако известно, что он образуется в результате упорядочения $\alpha\text{-Fe}$. Fe_3Al является метастабильным соединением, который появляется в результате фазового превращения второго порядка из FeAl [19]. Присутствующий в обработанной стружке углерод мог бы участвовать в синтезе карбида алюминия (Al_4C_3), но режим спекания и состав порошковой композиции не могут обеспечить требуемое количество углерода и температурные условия, необходимые для инициирования соответствующей реакции.

Во втором случае (система $\text{Ti}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Fe}-\text{C}$) наиболее легкоплавким является железо (см. табл. 2). Авторы [20] утверждают, что термитная реакция $\text{Ti}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ включает несколько стадий – таких, как восстановление Fe_2O_3 под действием Ti с образованием фаз Fe и TiO_2 , а затем формирование интерметаллической метастабильной фазы Ti_2Fe .

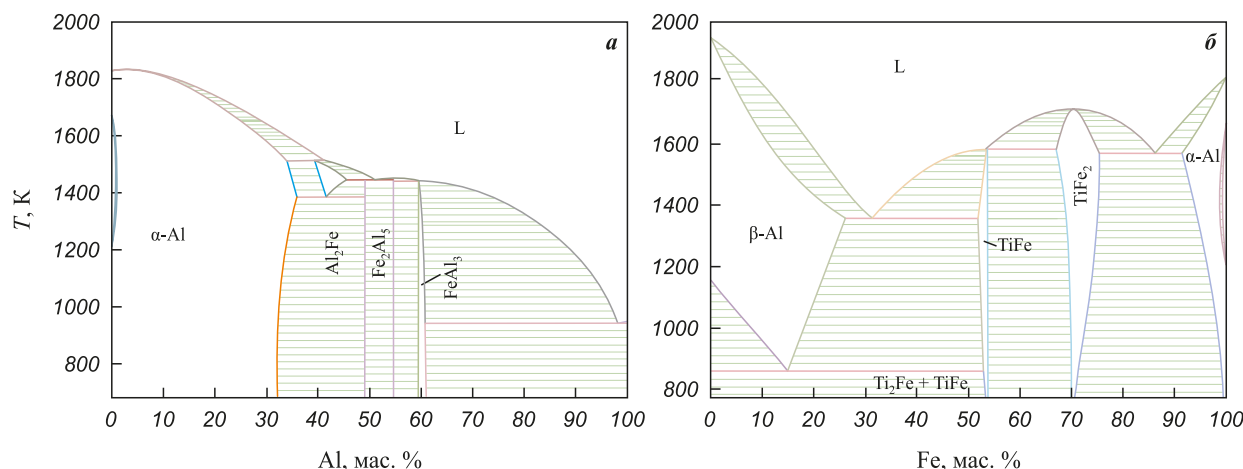
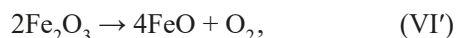
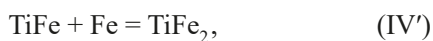
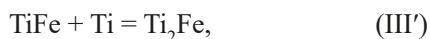
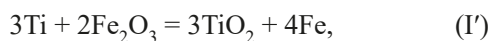


Рис. 4. Диаграммы состояния $\text{Al}-\text{Fe}$ (а) и $\text{Ti}-\text{Fe}$ (б)

Fig. 4. Phase diagrams of the $\text{Al}-\text{Fe}$ (a) and $\text{Ti}-\text{Fe}$ (b) systems

С учетом частичного разложения оксида железа, присутствия в смеси углерода и образования интерметаллидных фаз (рис. 4, б) система реакций примет следующий вид:



Обозначения концентраций (C_k) веществ для каждой системы представлены в табл. 3 и 4.

Для каждой системы реакций можно записать кинетические уравнения вида

$$\frac{dC_k}{dt} = \sum_{i=1}^r v_{ki} \Phi_i, \quad (6)$$

Таблица 3. Обозначения концентраций для системы Al + (Fe + Fe₂O₃)

Table 3. Concentration designations for the Al + (Fe + Fe₂O₃) system

Вещество	Концентрация	Вещество	Концентрация
Al	C_1	Fe ₂ Al ₅	C_7
Fe	C_2	Al ₂ O ₃	C_8
FeAl	C_3	Fe ₂ O ₃	C_9
FeAl ₂	C_4	FeO	C_{10}
Fe ₃ Al	C_5	O ₂	C_{11}
FeAl ₃	C_6	FeAl ₂ O ₄	C_{12}

где v_{ki} – стехиометрические коэффициенты компонента k в реакции i ; r – число реакций, Φ_i – скорости реакций. Далее полагаем, что скорости реакций зависят от температуры по закону Аррениуса, а от концентраций – в соответствии с законом действующих масс:

$$\Phi_i = k_i(T) \prod_k C_k^{n_{ki}}. \quad (7)$$

Здесь n_{ki} – показатели степени, равные по абсолютной величине соответствующим стехиометрическим коэффициентам;

$$k_i = k_{i0} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right), \quad (8)$$

где k_{i0} – предэкспоненциальные факторы; E_i – энергии активации реакций; R – универсальная газовая постоянная. Для всех реакций выражения для скоростей представлены в табл. 5.

Таким образом, для первой системы нам требуется 27 формально-кинетических параметров k_{i0} , E_i , Q_i , а для второй – 24. Воспользоваться имеющимися данными по параметрам суммарных реакций для смесей, типичных для СВС [21], не представ-

Таблица 4. Обозначения концентраций для системы Ti + (Fe₂O₃ + Fe + C)

Table 4. Concentration designations for the Ti + (Fe₂O₃ + Fe + C) system

Вещество	Концентрация	Вещество	Концентрация
Ti	C_1	TiFe ₂	C_7
Fe	C_2	TiC	C_8
Fe ₂ O ₃	C_3	FeO	C_9
TiO ₂	C_4	O ₂	C_{10}
TiFe	C_5	Ti ₃ FeO ₂	C_{11}
Ti ₂ Fe	C_6		

Таблица 5. Скорости реакций

Table 5. Reaction rate expressions

Система с алюминием	Скорость реакции	Система с титаном	Скорость реакции
1) Al + Fe = FeAl	$\Phi_1 = k_1 C_1 C_2$	1) 3Ti + 2Fe ₂ O ₃ = 3TiO ₂ + 4Fe	$\Phi_1 = k_1 C_1^3 C_3^2$
2) FeAl + Al = FeAl ₂	$\Phi_2 = k_2 C_1 C_3$	2) Ti + Fe = TiFe	$\Phi_2 = k_2 C_1 C_2$
3) FeAl + 2Fe = Fe ₃ Al	$\Phi_3 = k_3 C_2^2 C_3$	3) TiFe + Ti = Ti ₂ Fe	$\Phi_3 = k_3 C_1 C_5$
4) FeAl ₂ + Al = FeAl ₃	$\Phi_4 = k_4 C_1 C_4$	4) TiFe + Fe = TiFe ₂	$\Phi_4 = k_4 C_2 C_5$
5) FeAl ₂ + FeAl ₃ = Fe ₂ Al ₅	$\Phi_5 = k_5 C_4 C_6$	5) Ti + C = TiC	$\Phi_5 = k_5 C_1 C_8$
6) 2Al + Fe ₂ O ₃ = Al ₂ O ₃ + 2Fe	$\Phi_6 = k_6 C_1^2 C_9$	6) 2Fe ₂ O ₃ → 4FeO + O ₂	$\Phi_6 = k_6 C_3^2$
7) 2Fe ₂ O ₃ → 4FeO + O ₂	$\Phi_7 = k_7 C_9^2$	7) Ti + O ₂ = TiO ₂	$\Phi_7 = k_7 C_1 C_{11}$
8) FeO + Al ₂ O ₃ = FeAl ₂ O ₄	$\Phi_8 = k_8 C_9 C_{10}$	8) TiO ₂ + Ti ₂ Fe = Ti ₃ FeO ₂	$\Phi_8 = k_8 C_4 C_6$
9) 4Al + 3O ₂ = 2Al ₂ O ₃	$\Phi_9 = k_9 C_1^4 C_{11}^3$		

ляется возможным. Одна из причин – существенная зависимость параметров от способа определения, вида обработки смеси, скорости нагрева и т.д. Другая причина – отсутствие данных для большинства стадий. Даже для одной из самых исследованных термитных смесей (Al–Fe₂O₃) данные разных авторов противоречивы [22], включая энтальпии реакций. Например, для реакции (VI) в системе с алюминием из [23] имеем: $\Delta H = -851,4$ кДж/моль, а из [16] следует $\Delta H \approx -752$ кДж/моль.

Энтропии и энтальпии реакций находили с помощью закона Гесса:

$$\Delta H_{298}^0 = \sum_{\text{products}} \nu_{ki} \Delta H_{298}^0 - \sum_{\text{reagents}} \nu_{ki} \Delta H_{298}^0, \quad (9)$$

$$\Delta S_{298}^0 = \sum_{\text{products}} \nu_{ki} \Delta S_{298}^0 - \sum_{\text{reagents}} \nu_{ki} \Delta S_{298}^0, \quad (10)$$

где первые слагаемые в правых частях уравнений являются суммой параметров продуктов реакции, а вторые – суммой параметров исходных соединений. Однако не для всех соединений есть значения этих величин в литературе. По этой причине для предварительной оценки формальных параметров (табл. 6) использовались приближенные полуэмпирические методы. Методика оценки параметров подробнее изложена в работе [15].

Задача для каждой системы (которая включала 10 и 9 обыкновенных дифференциальных уравнений вида (6) для систем с алюминием и титаном соответственно и уравнение баланса тепла (1)) решена численно с использованием полунявного метода Эйлера. В каждом расчете проверялся закон сохранения массы и закон сохранения числа атомов. Расчет проводился при постоянных значениях ΔS_{298}^0 и ΔH_{298}^0 .

Данные по порядкам реакций корректировались при численном решении. Для первой системы получено:

$$\begin{aligned} k_{01} &= 10^{17}, k_{02} = 10^{22}, k_{03} = 3 \cdot 10^{22}, k_{04} = 10^{22}, \\ k_{05} &= 10^{22}, k_{06} = 8 \cdot 10^{19}, k_{07} = 6 \cdot 10^{15}, \\ k_{08} &= 10^{15}, k_{09} = 10^{24} \text{ с}^{-1}. \end{aligned}$$

Для второй системы корректировка затронула два предэкспонента и энергию активации одной реакции:

$$\begin{aligned} k_{05} &= 3 \cdot 10^{19} \text{ с}^{-1}, k_{06} = 6 \cdot 10^{23} \text{ с}^{-1}, \\ E_6 &= 150\,255 \text{ Дж/моль}. \end{aligned}$$

Корректирующий множитель, единый для всех реакций, для системы с алюминием оказался равным 10^{-17} , а для системы с титаном – $7,5 \cdot 10^{-13}$. Критерием выбора корректирующего множителя служило характерное время протекания реакций в условиях эксперимента.

2.3. Результаты численного исследования

Расчет изменения температуры и состава в процессе реакционного спекания для изучаемых систем представлен на рис. 5–7. Типичные температурные кривые для смесей с алюминием и титаном различаются (рис. 5). В первом случае имеется всплеск температуры, соответствующий инициированию реакций при $T = 700 \div 900$ К. Во втором случае ярко выраженного всплеска температуры нет, однако имеется некоторая волнистость температурной кривой.

Таблица 6. Формально-кинетические параметры, найденные с помощью полуэмпирического подхода

Table 6. Formal kinetic parameters obtained using a semi-empirical approach

Al + (Fe + Fe ₂ O ₃)					Ti + (Fe ₂ O ₃ + Fe + C)				
Номер реакции	ΔS_{298}^0	k_{0i}	E	ΔH_{298}^0	Номер реакции	ΔS_{298}^0	k_{0i}	E	ΔH_{298}^0
1	–26,10	10^{15}	32 104,53	–30,7	1	–0,36	$9 \cdot 10^{13}$	15 710,04	–1155,0
2	–25,15	10^{15}	31 218,18	–33,7	2	–3,47	10^{14}	18 730,20	–44,6
3	–36,10	$3 \cdot 10^{15}$	36 638,25	–93,0	3	–40,92	10^{16}	78 275,70	–49,1
4	–26,38	10^{15}	32 365,77	–37,6	4	–40,43	10^{16}	77 496,60	–45,4
5	–24,95	10^{15}	47 960,92	–161,5	5	–161,62	$3 \cdot 10^{22}$	17 970,00	–209,0
6	–38,48	$8 \cdot 10^{15}$	43 655,07	–760,0	6	274,20	$6 \cdot 10^{26}$	15 255,54	584,0
7	274,30	$6 \cdot 10^{26}$	15 260,94	584,0	7	–183,32	10^{22}	10 348,02	–933,0
8	–5,40	10^{14}	22 621,50	–122,0	8	10,60	$2 \cdot 10^{14}$	32 147,00	–173,3
9	–626,86	10^{45}	34 299,18	–3164,0					

Примечание. Размерности: $[\Delta S_{298}^0] = \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$; $[k_{0i}] = \text{с}^{-1}$; $[E] = \text{Дж/моль}$; $[\Delta H_{298}^0] = \text{кДж/моль}$. Нумерация реакций соответствует табл. 5.

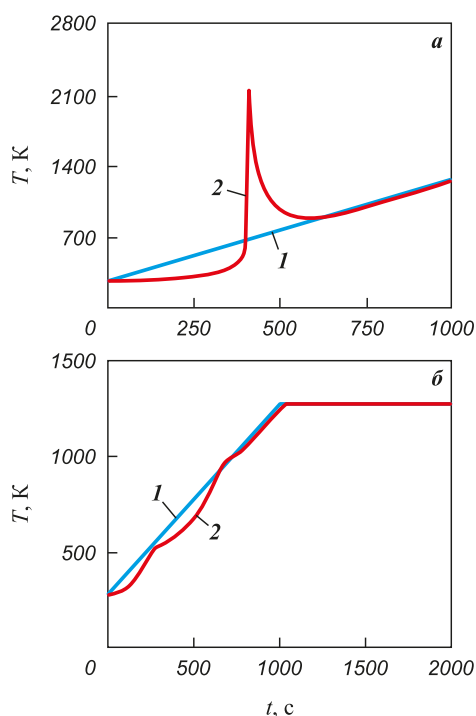


Рис. 5. Типичное поведение температурных кривых для состава с алюминием (а) и титаном (б)

Составы смесей 2 из табл. 7

Температура спекания $T_s = 1273$ K

1 – температура нагревателя; 2 – температура образца

Fig. 5. Typical temperature curves for the composition with (a) and titanium (b)

Mixtures compositions 2 from Table 7

Sintering temperature $T_s = 1273$ K

1 – heater temperature; 2 – sample temperature

Как правило, такое поведение температуры связывают с чувствительностью термопары. Расчеты показывают, что это может быть обусловлено взаимодействием физико-химических стадий.

Заметим, что точный состав оксида железа в стружке неизвестен, что было отмечено выше. Поэтому при моделировании возможны варианты при задании начальных данных (табл. 7). Положим, что имеются оксиды двух типов – FeO и Fe_2O_3 . Оксид Fe_3O_4 в первом приближении можем рассматривать как комбинацию оксидов FeO и Fe_2O_3 и явно его не учитывать. Кроме того, учтем в численном эксперименте, что на поверхности частиц могут содержаться адсорбированный кислород и оксид алюминия. Только в этом случае удастся получить в продуктах то количество оксида алюминия, которое наблюдается в эксперименте. Кроме того, численный эксперимент позволяет проводить исследования в широкой области изменения начального состава, что экспериментально сделать затруднительно.

В системе с титаном таких проблем не было. Однако варьировать начальный состав порошковой смеси в численном эксперименте также возможно.

Расчеты эволюции состава для разных начальных данных представлены на рис. 6 и 7. Видим, что состав продуктов может значительно различаться. В случае системы с алюминием (см. рис. 6) в продуктах всегда присутствуют интерметаллиды Fe_3Al и FeAl_3 с разным процентным содержанием, а также оксид алюминия. Наиболее быстрой является реакция вос-

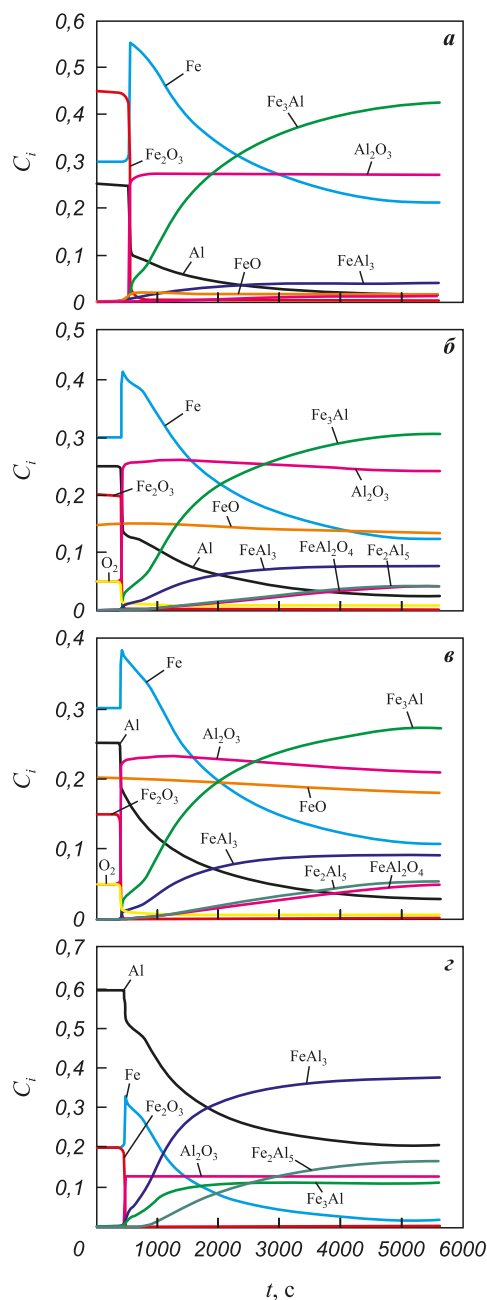


Рис. 6. Изменение фазового состава прессовки с алюминием в условиях спекания

Начальный состав соответствует табл. 7

Составы с Al: а – состав 1, б – 2, в – 3, г – 4

Fig. 6. Phase composition evolution of the aluminium compact during sintering

The initial composition corresponds to Table 7

Al-based mixtures: а – composition 1, б – 2, в – 3, г – 4

Таблица 7. Начальные данные для расчетов

Table 7. Initial data for calculations

Номер состава в численном эксперименте	Начальный состав смеси с алюминием, мас. %						Начальный состав смеси с титаном, мас. %				
	Al	Fe ₂ O ₃	Fe	FeO	O ₂	Al ₂ O ₃	Ti	Fe ₂ O ₃	Fe	FeO	C
1	0,25	0,45	0,30	–	–	–	0,75	0,100	0,150	–	–
2	0,25	0,20	0,30	0,15	0,05	0,05	0,75	0,010	0,239	–	0,001
3	0,25	0,15	0,30	0,20	0,50	0,05	0,75	0,239	0,010	–	0,001
4	0,60	0,20	0,20	–	–	–	0,75	0,100	0,050	0,10	–

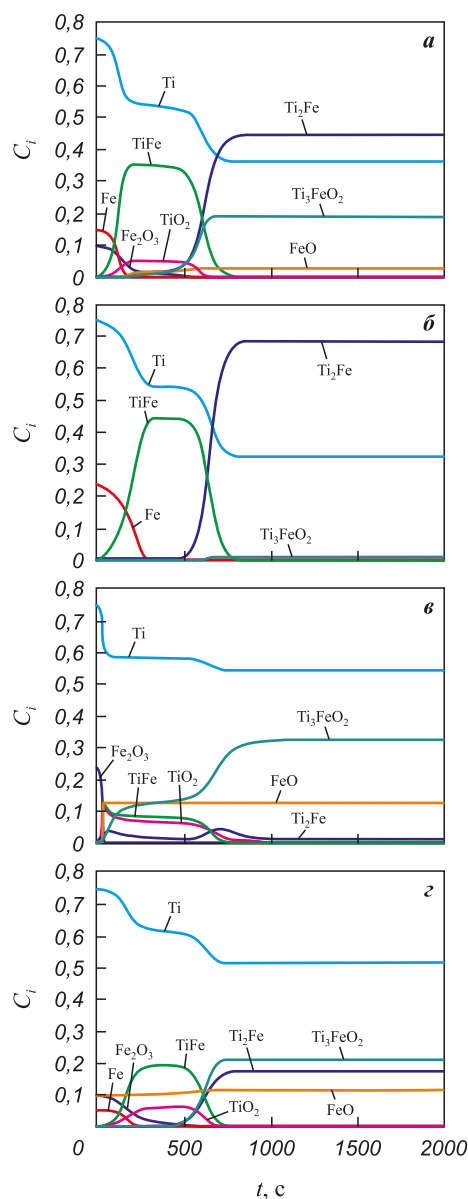


Рис. 7. Изменение фазового состава прессовки с титаном в условиях спекания

Начальный состав соответствует табл. 7
Составы с Ti: а – состав 1, б – 2, в – 3, з – 4

Fig. 7. Phase composition evolution of the titanium compact during sintering

The initial composition corresponds to Table 7
Ti-based mixtures: а – composition 1, б – 2, в – 3, з – 4

становления железа. Интерметаллид FeAl в продуктах не обнаруживается. Двойной оксид появляется в продуктах только при условии наличия в исходной смеси оксидов Al₂O₃, FeO и кислорода. В последнем варианте в продуктах присутствует Fe₂Al₃. Данным эксперимента более соответствует вариант 2 с содержанием кислорода и оксида в исходной смеси.

Фазовый состав прессовки с титаном также изменяется (рис. 7). Все реакции идут активно в течение интервала времени, меньшего времени спекания. Для всех составов в продуктах всегда присутствуют интерметаллид Ti₂Fe и неизрасходованный титан. Фаза TiFe появляется в процессе спекания в виде промежуточного продукта. В трех вариантах продукт содержит Ti₃FeO₂. Во втором варианте исходная смесь содержит малое количество оксида железа, поэтому его роль в реакциях проявляется слабо. Но оксид Fe₂O₃ наиболее соответствует условиям эксперимента. В условиях эксперимента продукт содержит 91 мас. % твердого раствора α-Ti + Ti₂Fe и раствора α-Ti + TiFe. Оксида Fe₂O₃ в этом случае недостаточно для образования оксида титана. В других трех вариантах оксид TiO₂ появляется как промежуточный продукт, который достаточно быстро тратится на образование двойного оксида.

Заклучение

Таким образом, в представленной работе показано удовлетворительное согласие предложенной термокинетической модели с экспериментальными данными о поведении многокомпонентных порошковых смесей из стальной стружки с алюминием и титаном в условиях вакуумного спекания. Как и в эксперименте, теоретические расчеты показали значительное тепловыделение при нагреве составов Al + (Fe + Fe₂O₃ + C), тогда как в системе Ti + (Fe + Fe₂O₃ + C) процесс спекания проходит в спокойном режиме. В первом случае образование карбида алюминия в модели не учитывалось по причине низкой температуры спекания. Во втором случае карбид титана образовывался в ничтожном количестве. В экспериментах карбиды не обнаружены.

Список литературы / References

- Yeh C.L., Li R.F. Formation of TiAl–Ti₅Si₃ and TiAl–Al₂O₃ *in situ* composites by combustion synthesis. *Intermetallics*. 2008;16(1):64–70.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2007.07.016>
- Zhang X., Li X., Wang J., Liu L., Li S., Li B., Hou X., Gao J., Kariya S., Umeda J., Kondoh K., Li S. Synthesis mechanism and interface contribution towards the strengthening effect of *in-situ* Ti₅Si₃ reinforced Al matrix composites. *Materials Science and Engineering: A*. 2024; 918:147427. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2024.147427>
- Yang Y.F., Mu D.K., Jiang Q.C. A simple route to fabricate TiC–TiB₂/Ni composite via thermal explosion reaction assisted with external pressure in air. *Materials Chemistry and Physics*. 2014;143(2):480–485.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.10.003>
- Lemboub S., Boudebane S., Gotor F.J., Haouli S., Mezrag S., Bouhedja S., Hesser G., Chadli H., Chouchane T. Core-rim structure formation in TiC–Ni based cermets fabricated by a combined thermal explosion/hot-pressing process. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2018;70:84–92.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2017.09.014>
- Yeh C.L., Ke C.Y. Synthesis of TiB₂–Al₂O₃–FeAl composites via self-sustaining combustion with Fe₂O₃/TiO₂-based thermite mixtures. *Ceramics International*. 2018;44(13):16030–16034.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.040>
- Zhang K., Fen W., Zhu J., Wu H. Mechanical properties and microstructure of Al₂O₃/TiAl *in situ* composites doped with Cr and V₂O₅. *Science of Sintering*. 2012;44(1):73–80.
<https://doi.org/10.2298/SOS1201073Z>
- Motlagh E.B., Nasiri H., Khaki J.V., Sabzevar M.H. Formation of metal matrix composite reinforced with nano sized Al₂O₃+Ni–Al intermetallics during coating of Al substrate via combustion synthesis. *Surface & Coatings Technology*. 2011;205(23-24):5515–5520.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.06.026>
- Kim J.-W., Lee J.-M., Lee J.-H., Lee J.-C. Role of excess Al on the combustion reaction in the Al–TiO₂–C system. *Metals and Materials International*. 2014;20(6):1151–1156. <https://doi.org/10.1007/s12540-014-6020-8>
- Miloserdov P.A., Gorshkov V.A., Andreev D.E., Yukhvid V.I., Miloserdova O.M., Golosova O.A. Metallothermic SHS of Al₂O₃–Cr₂O₃ + TiC ceramic composite material. *Ceramics International*. 2023;49(14):24071–24076.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.04.145>
- Korosteleva E.N., Knyazeva A.G., Nikolaev I.O. Phase formation in reactive sintering with reduction. *Physical Mesomechanics*. 2023;26(1):39–47.
<https://doi.org/10.1134/S1029959923010058>
- Коростелева Е.Н., Николаев И.О. Эволюция структурно-фазового состояния стальной стружки в процессе ее переработки в порошкообразный продукт. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2024;18(4):6–16.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-4-6-16>
Korosteleva E.N., Nikolaev I.O. Evolution of the structural-phase state of steel swarf during its processing into a powdered product. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(4):6–16.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-4-6-16>
- Коростелева Е.Н., Николаев И.О., Барановский А.В. Синтез и эволюция структурно-фазового состояния порошковых материалов Al–Fe–Fe₂O₃ в условиях нагрева. В сб.: *Материалы XVII Минского международного форума по тепло- и массообмену* (20–24 мая 2024 г.). Минск: Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, 2024. С. 746–748.
- Miedema A.R., de Châtel P.F., de Boer F.R., de Chatel P.F. Cohesion in alloys – fundamental of a semi-empirical model. *Physica B + C*. 1980;100(1):1–28.
[https://doi.org/10.1016/0378-4363\(80\)90054-6](https://doi.org/10.1016/0378-4363(80)90054-6)
- Binnewies M., Milke E. Thermochemical data of elements and compounds. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008. 928 p.
<https://doi.org/10.1002/9783527618347>
- Safronova V.S., Knyazeva A.G., Korosteleva E.N. A theoretical and experimental study of phase formation in Ti–CuO powder mixtures under reactive sintering conditions. *New Journal of Chemistry*. 2025;49(3):893–909.
<https://doi.org/10.1039/d4nj03751k>
- Подергин В.А. Металлотермические системы. М.: Металлургия, 1992. 272 с.
- Корчагин М.А., Подергин В.А. Исследование химических превращений при горении конденсированных систем. *Физика горения и взрыва*. 1979;(3):48–53.
Korchagin M.A., Podergin V.A. Investigation of chemical transformations in the combustion of condensed systems. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 1979;15(3):325–329.
<https://doi.org/10.1007/BF00785065>
- Liu W., Ismail M., Dunstan M.T., Hu W., Zhang Z., Fennell P.S., Scott S.A., Dennis J.S. Inhibiting the interaction between FeO and Al₂O₃ during chemical looping production of hydrogen. *RSC Advances*. 2015;5(3):1759–1771.
<https://doi.org/10.1039/C4RA11891J>
- Liu Y., Watanabe M., Okugawa M., Hagiwara T., Sato T., Seguchi Y., Adachi Y., Minamino Y., Koizumi Y. Resolving the long-standing discrepancy in Fe₃Al ordering mobilities: A synergistic experimental and phase-field study. *Acta Materialia*. 2024;273:119958.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2024.119958>
- Lin Y.-C., Shteinberg A.S., McGinn P.J., Mukasyan A.S. Kinetics study in Ti–Fe₂O₃ system by electro-thermal explosion method. *International Journal of Thermal Sciences*. 2014;84:369–378.
<https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2014.06.008>
- Mukasyan A.S., Shuck C.E. Kinetics of SHS reactions: A review. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2017;26(3):145–165.
<https://doi.org/10.3103/S1061386217030049>
- Durães L., Costa B.F.O., Santos R., Correia A., Campos J., Portugal A. Fe₂O₃/aluminum thermite reaction intermediate and final products characterization. *Materials Science and Engineering: A*. 2007;465(1-2):199–210.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.03.063>
- Bodaghi M., Zolfonoon H., Tahriri M., Karimi M. Synthesis and characterization of nanocrystalline α-Al₂O₃ using Al and Fe₂O₃ (hematite) through mechanical alloying. *Solid State Sciences*. 2009;11(2):496–500.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2008.06.021>

Сведения об авторах



Анна Георгиевна Князева – гл. науч. сотрудник лаборатории нелинейной механики метаматериалов и многоуровневых систем Института физики прочности и материаловедения (ИФПМ) СО РАН

ORCID: 0000-0002-9765-7695

E-mail: anna-knyazeva@mail.ru

Елена Николаевна Коростелева – ст. науч. сотрудник лаборатории физики консолидации порошковых материалов ИФПМ СО РАН

ORCID: 0000-0002-4363-3604

E-mail: elenak@ispms.ru

Валерия Сергеевна Сафронова – лаборант-исследователь лаборатории нелинейной механики метаматериалов и многоуровневых систем ИФПМ СО РАН

ORCID: 0009-0004-7423-5897

E-mail: l9627826013@yandex.ru

Information about the Authors

Anna G. Knyazeva – Chief Researcher, Laboratory of Nonlinear Mechanics of Metamaterials and Multilevel Systems, Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (ISPMS SB RAS)

ORCID: 0000-0002-9765-7695

E-mail: anna-knyazeva@mail.ru

Elena N. Korosteleva – Senior Researcher, Laboratory of Physics of Powder Materials Consolidation of the ISPMS SB RAS

ORCID: 0000-0002-4363-3604

E-mail: elenak@ispms.ru

Valeriya S. Safronova – Research Assistant, Laboratory of Nonlinear Mechanics of Metamaterials and Multilevel Systems of the ISPMS SB RAS

ORCID: 0009-0004-7423-5897

E-mail: l9627826013@yandex.ru

Вклад авторов



А. Г. Князева – формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, формулировка модели, подготовка текста, формулировка выводов.

Е. Н. Коростелева – проведение испытаний образцов, подготовка текста статьи.

В. С. Сафронова – написание программы, проведение расчетов, анализ результатов исследований.

Contribution of the Authors

A. G. Knyazeva – development of the main concept, formulation of the research objectives and tasks, model formulation, preparation of the text, and formulation of conclusions.

E. N. Korosteleva – experimental testing of the samples and preparation of the manuscript.

V. S. Safronova – development of the computational program, performing calculations, and analysis of the research results.

Статья поступила 23.03.2025 г.
Доработана 24.04.2025 г.
Принята к публикации 28.04.2025 г.

Received 23.03.2025
Revised 24.04.2025
Accepted 28.04.2025



УДК 621.762

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-5-17-35>

Научная статья

Research article



Синтез высокоэнтروпийных сплавов на основе тугоплавких металлов Mo–Nb–Ta–(Cr, V, Zr, Hf) методами центробежной СВС-металлургии и исследование их окислительной стойкости

В. Н. Санин¹, Д. М. Икорников¹✉, А. О. Сивакова¹,
Д. Ю. Ковалев¹, С. Л. Силяков¹, М. Д. Панова²

¹ Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН
Россия, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8

² АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности «Гиредмед»
Россия, 111524, г. Москва, ул. Электродная, 2

✉ denis-ikornikov@yandex.ru

Аннотация. Высокоэнтропийные сплавы на основе тугоплавких металлов (ТВЭС) (англ. RHEAs – *refractory high-entropy alloys*) обладают набором замечательных свойств – такими, как высокая прочность и термическая стабильность при высоких температурах. В состав этих сплавов входит ряд дорогостоящих тугоплавких элементов: Mo, Nb, Ta, W, Hf и др. Помимо высокой стоимости, получение ТВЭС характеризуется рядом технологических трудностей. Успешно действующие коммерческие технологии для никелевых жаропрочных сплавов здесь практически не применимы вследствие более высоких температур плавления компонентов и их высокой химической активности. Для решения этой проблемы в настоящей работе исследована возможность получения литых ТВЭС методом центробежной СВС-металлургии – одним из технологических направлений в области самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Используя данный метод, впервые были получены литые ТВЭС на основе базовой системы, состоящей из тугоплавких металлов Mo–Nb–Ta, легированные 3d-металлами (Cr, V, Zr, Hf) непосредственно (*in situ*) путем СВС. Показано, что кристаллизация слитков происходит из жидкого состояния, в котором обеспечивается гомогенное распределение элементов Mo–Nb–Ta–(Cr, V, Zr, Hf). Выявлено, что фазовый состав синтезируемых слитков ТВЭС зависит от сплавляемых компонентов. При совместном восстановлении металлов V (Nb, Ta, V) и VI (Cr, Mo) групп формируются практически однофазные сплавы, имеющие кристаллическую структуру ОЦК, характерную для металлов этих групп. Введение в 4-компонентный сплав MoNbTaCr элементов Zr и Hf, имеющих гексагональную кристаллическую структуру, приводит к существенному изменению фазового состава слитков с рефlekсами ОЦК-фазы на дифрактограмме, где присутствуют интенсивные рефlekсы ГЦК-фазы, а также слабые рефlekсы двух ГПУ-фаз. Показано, что применение предлагаемого метода существенно упрощает сложную технологическую задачу по получению литых многокомпонентных ТВЭС заданного состава. Изучением окислительной стойкости полученных материалов установлено, что состав Mo–Nb–Ta–Cr–V наиболее перспективен для дальнейшего исследования и, в сравнении с другими составами, имеет хорошие показатели по жаростойкости, что делает данный материал конкурентоспособным для высокотемпературного использования.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), центробежная СВС-металлургия, СВС-системы термитного типа, высокоэнтропийные сплавы (ВЭС), сплавы на основе тугоплавких металлов, получение полиметаллических сплавов, окислительная стойкость ВЭС

Благодарности: Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 24-13-00065, <https://rscf.ru/project/24-13-00065/>

Для цитирования: Санин В.Н., Икорников Д.М., Сивакова А.О., Ковалев Д.Ю., Силяков С.Л., Панова М.Д. Синтез высокоэнтропийных сплавов на основе тугоплавких металлов Mo–Nb–Ta–(Cr, V, Zr, Hf) методами центробежной СВС-металлургии и исследование их окислительной стойкости. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2025;19(5):17–35. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-5-17-35>

Synthesis of refractory high-entropy alloys based on Mo–Nb–Ta–(Cr, V, Zr, Hf) using centrifugal SHS metallurgy and investigation of their oxidation resistance

V. N. Sanin¹, D. M. Ikornikov¹✉, A. O. Sivakova¹,
D. Yu. Kovalev¹, S. L. Silyakov¹, M. D. Panova²

¹ Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences
8 Academician Osip'yan Str., Chernogolovka, Moscow Region 142432, Russia

² JSC "State Scientific Research and Design Institute of the Rare Metal Industry "Giredmet"
2 Elektrodная Str., Moscow 111524, Russia

✉ denis-ikornikov@yandex.ru

Abstract. Refractory high-entropy alloys (RHEAs) based on refractory metals exhibit a combination of outstanding properties, such as high strength and thermal stability at elevated temperatures. These alloys typically contain costly refractory elements, including Mo, Nb, Ta, W, and Hf. In addition to their high cost, RHEA production is associated with a number of technological challenges. Well-established commercial methods used for nickel-based superalloys are generally unsuitable due to the higher melting points and increased chemical reactivity of the components. To address this issue, the present study explores the feasibility of synthesizing cast RHEAs using centrifugal self-propagating high-temperature synthesis (SHS) metallurgy – a technological approach within the broader field of SHS. For the first time, cast RHEAs based on the Mo–Nb–Ta system, alloyed *in situ* with 3d metals (Cr, V, Zr, Hf), were successfully synthesized via SHS. It was demonstrated that crystallization of the ingots occurs from the molten state, ensuring homogeneous distribution of Mo, Nb, Ta, Cr, V, Zr, and Hf. The phase composition of the synthesized RHEAs was found to depend on the alloying elements. Co-reduction of group V (Nb, Ta, V) and group VI (Cr, Mo) metals resulted in nearly single-phase alloys with a body-centered cubic (BCC) structure typical for these elements. The addition of Zr and Hf – metals with a hexagonal crystal structure – to the quaternary MoNbTaCr alloy significantly altered the phase composition of the ingots. In addition to BCC-phase reflections, the X-ray diffraction patterns exhibited intense reflections of face-centered cubic (FCC) phases and weak reflections of two hexagonal close-packed (HCP) phases. The proposed synthesis method considerably simplifies the otherwise complex technological process of producing cast, multicomponent RHEAs with a desired composition. Oxidation resistance tests revealed that the Mo–Nb–Ta–Cr–V composition is the most promising for further investigation. Compared to other compositions, this alloy demonstrated superior oxidation resistance, making it a competitive candidate for high-temperature applications.

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis (SHS); centrifugal SHS metallurgy; thermite-type SHS systems; high-entropy alloys (HEAs); refractory high-entropy alloys (RHEAs); multimetallic alloy synthesis; oxidation resistance of HEAs

Acknowledgements: The research was supported by the Russian Science Foundation (Project No. 24-13-00065),
<https://rscf.ru/project/24-13-00065/>

For citation: Sanin V.N., Ikornikov D.M., Sivakova A.O., Kovalev D.Yu., Silyakov S.L., Panova M.D. Synthesis of refractory high-entropy alloys based on Mo–Nb–Ta–(Cr, V, Zr, Hf) using centrifugal SHS metallurgy and investigation of their oxidation resistance. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2025;19(5):17–35.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-5-17-35>

Введение

Начиная с первых работ [1; 2], выполненных в 2004 г., в область материаловедения была введена новая концепция формирования металлических материалов, в основу которой была положена парадигма мультикомпонентности. Такие материалы, получившие название высокоэнтропийных сплавов (ВЭС), на протяжении последних двадцати лет остаются объектом повышенного интереса исследователей. Отличительной особенностью ВЭС, помимо многокомпонентного состава, является формирование преимущественно однофазного, термодинамически

стабильного неупорядоченного твердого раствора замещения с высокосимметричной кубической градиентированной (ГЦК) или кубической объемно-центрированной (ОЦК) решеткой [3–6].

На первоначальном этапе исследований было сформировано предположение, что вследствие высокого вклада конфигурационной энтропии смешения в свободную энергию Гиббса обусловленного наличием нескольких элементов в эквивалентном или соизмеримом количестве, образование разупорядоченных твердых растворов замещения в ВЭС будет иметь большее предпочтение по сравнению с формированием упорядоченных фаз (интерметаллидных)

и, таким образом, формируемые высокоэнтروпийные твердые растворы будут обладать одновременно высокой прочностью и достаточной пластичностью. Однако проводимые позже исследования выявили, что энтропийный вклад далеко не всегда является определяющим фактором при формировании неупорядоченных твердых растворов в реальных системах. Установлено, что фазовый состав ВЭС в первую очередь определяется не числом входящих в состав элементов, а характеристиками атомов этих элементов [7–12].

Ожидается, что ВЭС превзойдут по эксплуатационным характеристикам современные коммерческие сплавы конструкционного назначения [13–16] благодаря обоснованному выбору состава ВЭС (включая составы с заметным отклонением от эквивалентности) и исследованию новых инструментов управления структурой на микроуровне (новые методы получения ВЭС, использование последующих термо- и механической обработок и др.). Уже сейчас выявлен целый ряд ВЭС, обладающих набором физико-химических характеристик, превышающих таковые для традиционных коммерческих сплавов [4; 7; 11–17].

Среди нескольких семейств ВЭС [18] особое место занимают высокотемпературные тугоплавкие (жаропрочные) сплавы (ТВЭС) (*RHEAs – refractory high-entropy alloys*), состоящие преимущественно из элементов с высокой температурой плавления – таких, как ниобий (Nb), молибден (Mo), тантал (Ta), вольфрам (W), рений (Re), гафний (Hf) [14; 18–23]. Тугоплавкие металлы обладают высокой прочностью и устойчивостью к деформации при высоких температурах, что делает их идеальными кандидатами для создания ТВЭС.

В первых исследованиях [22; 23] сообщалось, что такие ТВЭС, как NbMoTaW и VNbMoTaW, с ОЦК-структурой имеют хорошую способность к упрочнению при комнатной температуре и стабильную структуру при $t = 1400$ °C. Еще более удивительно, что предел текучести этих сплавов остается на уровне 405 и 477 МПа соответственно, когда температура достигает 1600 °C. Этот результат явно демонстрирует большой потенциал практического применения ТВЭС. Такие сплавы исследуются с прицелом на использование в авиационной и аэрокосмической отраслях промышленности, для работы в высокотемпературной области установок газотурбинного типа, где требуется повышение рабочих температур сверх установленных для современных никелевых суперсплавов (до 1100 °C) [24; 25].

Основными недостатками первых ТВЭС (на основе тугоплавких элементов Mo, Nb, Ta, W, а также V) являлись очень высокая плотность и низкая окислительная стойкость [23]. Поэтому впоследствии, с целью нивелирования этих недостатков, были

предприняты попытки заменить некоторые из этих элементов (или уменьшить их количество) на более легкие и доступные – такие, как Cr, Ti, Zr, Co, Mn и Al [18; 26–38]. Введение в состав ТВЭС указанных элементов позволяет решать задачи повышения удельной прочности и окислительной (коррозионной) стойкости, устойчивости к термическому удару, ползучести и деформации при высоких температурах. Большая часть выполненных исследований ТВЭС сосредоточена на выявлении взаимосвязи измеряемых свойств и особенностей формирования структуры. Значительно меньшее внимание уделено изучению и разработке новых эффективных методов получения ТВЭС с четко контролируемым составом и заданным распределением структурных компонентов.

При этом существенное расширение спектра используемых элементов для создания новых ТВЭС создает множество трудноразрешимых технологических проблем их получения вследствие таких причин, как значительно высокие температуры плавления базовых компонентов (W, Mo, Nb, Re, Hf), сильное различие температур плавления базовых элементов и вводимых дополнительно компонентов (Al, Ti, V, Cr, Fe и др.), высокая химическая активность ряда применяемых компонентов и др.

В настоящее время существует множество лабораторных способов получения ТВЭС [18; 38], среди которых можно выделить: методы механохимии (МЛ – механическое легирование), сочетания МЛ и искрового плазменного спекания (ИПС), электрохимические методы [39], аддитивные 3D-технологии, а также плавильные металлургические процессы. Основные общие недостатки вышеуказанных методов – это необходимость использования чистых исходных металлов, высокая энергоемкость процессов и очень низкая производительность, допустимая только на стадии научных исследований (за исключением металлургических методов). Поэтому наиболее востребуемым методом получения ТВЭС является литье [18; 38] – в основном применяются вакуумная дуговая плавка (VAR), вакуумная индукционная плавка (VIR) и, реже, электронно-лучевая плавка (*electron beam melting – EBM*). Однако режимы плавки, принятые для коммерческих сплавов, непригодны, так как наличие тугоплавких компонентов (W, Mo, Ta, Nb, Hf) в сплавах требует значительно более высоких температур и времени выдержки в расплавленном состоянии, чтобы достичь их полного и взаимного растворения друг в друге. Обычно, чтобы избежать сегрегации элементов и ликвационных неоднородностей, проводится многократная плавка до 5–6 раз. При этом следует отметить, что, как правило, размер зерна ТВЭС, полученных методом вакуумной дуговой плавки, относительно велик

(в основном от 100 до 300 мкм), что не способствует проявлению эффекта зернограничного упрочнения.

Ранее нами была успешна апробирована возможность получения литых ВЭС на основе 3d-металлов Co–Cr–Fe–Ni–Mn методом центробежной СВС-металлургии [40; 41], который является одним из технологических направлений энергоэффективной материалообразующей технологии – самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Затем были синтезированы (*in situ* СВС) композиционные материалы на основе исследованных ВЭС, в составе которых присутствовали упрочняющие структурные выделения на основе боридов и силицидов тугоплавких металлов – Mo(Nb)₅SiB₂, Mo(Nb)₃Si, MoSi₂ [42].

Цель настоящей работы заключалась в исследовании возможности получения методами центробежной СВС-металлургии литых ТВЭС на основе базовой системы Mo–Nb–Ta, легированных 3d-металлами (Cr, V, Zr, Hf, Ti) непосредственно (*in situ*) путем СВС, и изучении влияния легирующей системы на один из важных параметров – окислительную стойкость ТВЭС.

Синтез литых ТВЭС без использования печного оборудования и высоких энергозатрат имеет большой потенциал практического применения. СВС-металлургия базируется на использовании оксидного сырья (оксидов целевых металлов) и химической энергии, выделяемой в ходе протекания высокоэкзотермических реакций в волне горения исходных порошковых компонентов. Сам процесс СВС не требует дополнительных энергозатрат. Такой подход к получению литых сплавов может быть заметно дешевле, чем синтез таких сплавов при сплавлении чистых компонентов; кроме того, высокая температура синтеза (выше 2300 °С) и воздействие центробежных сил (перегрузки) позволяют достичь максимального растворения компонентов сплава, увели-

чить полноту восстановления металла и повысить эффективность разделения металлической и оксидной фаз [40–44].

1. Исходные порошковые компоненты и экспериментальная схема синтеза ТВЭС

Ранее [40–44] было показано, что применение высокоэкзотермических СВС-составов термитного типа позволяет реализовать температуры, достаточные для получения продуктов горения (синтеза) в расплавленном состоянии (свыше 2500 °С) и, как следствие, получать продукты синтеза в литом состоянии, включая литые ВЭС [40–42].

Синтез проводился с использованием СВС-систем термитного типа, содержащих порошкообразные оксиды целевых элементов (MoO₃, Nb₂O₅, Ta₂O₅, Cr₂O₃, V₂O₅, TiO₂), лигатуры Zr–Mo и Hf–Mo, оксид металла-восстановителя (Al), а также вводимые функциональные добавки (флюсующие компоненты CaO и CaF₂). Некоторые характеристики применяемых основных порошковых реагентов приведены в табл. 1.

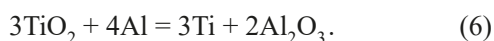
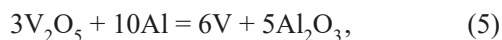
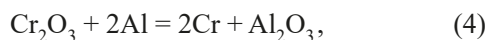
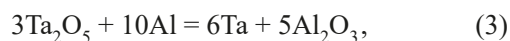
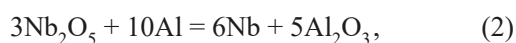
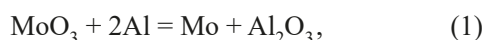
Предварительно все порошки исходных оксидных компонентов просушивали от адсорбированной влаги в сушильных шкафах типа СНОЛ (*t* = 90 °С, *τ* = 1 ч). После дозировки компонентов (из расчета на получение целевого состава сплава) осуществляли смешивание реагентов, которое проводили в планетарной мельнице марки МП4/5,0 с объемом барабана до 5 л в течение 15–20 мин при соотношении масс шаров и шихты 1:10. Элементы Zr и Hf вводили в реакционную смесь в виде лигатур Zr–Mo и Hf–Mo, произведенных под заказ.

Состав шихты определяли, исходя из стехиометрии следующих основных реакций:

Таблица 1. Некоторые характеристики основных исходных порошковых компонентов

Table 1. Selected characteristics of the primary powder components

Вещество	Марка	ГОСТ/ТУ	Размер частиц	Химический состав, мас. %
MoO ₃	ЧДА	ТУ 6-09-01-269-85	–	99,9
Nb ₂ O ₅	ОСЧ (8-2)	ТУ 6-09-4047-86	–	99,9
Ta ₂ O ₅	–	ТУ 48-4-408-78	<70 мкм	99,9
Cr ₂ O ₃	Ч	ТУ 6-09-4272-84	<20 мкм	99,0
V ₂ O ₅	–	ТУ 6-09-4093-75	–	–
TiO ₂	–	ТУ 6-09-2166-77	–	99,8
Zr–Mo	–	Изготовлено по заказу	<3 мм	Zr – 40,0 Mo – ост.
Hf–Mo	–	Изготовлено по заказу	<3 мм	Hf – 40,0 Mo – ост.
Al	ПА-4	ГОСТ 60-58-73	<130 мкм	98,8



В экспериментах использовали шихты, ориентированные на получение 5 исследуемых составов (S1–S5), представленных в табл. 2.

При введении в исходную смесь лигатур состав корректировался, исходя из общего содержания по молибдену. Восстановителем был алюминий, а в качестве флюсующих компонент – CaO и CaF₂. Необходимое для связывания Al₂O₃ и образования при плавке легкоплавкой шлаковой системы количество флюсов определяли по суммарному содержанию образующегося при реакциях (1)–(6) оксида алюминия. Масса исходной смеси во всех экспериментах была постоянной и составляла 600 г. Концентрация вводимой флюсующей добавки варьировалась от 2 до 5 мас. %. Для синтеза составов в режиме горения использовали полые цилиндрические тугоплавкие формы из спеченного электролитического корунда (Al₂O₃) с внутренним диаметром 80 мм и высотой 170 мм, которые предварительно просушивали (не менее 1 ч при $t = 90^\circ\text{C}$). Для вибрационного уплотнения смеси в процессе засыпки шихту засыпали во внутренний объем формы в количестве 500 г. Готовую форму со смесью помещали на ротор центробежной СВС-установки. Процесс горения приготовленных составов проводился в центробежной СВС-установке [43; 45] оригинальной конструкции, спроектированной специально для решения задач получения литых материалов методами центробежной СВС-металлургии. Ранее было выявлено [43], что оптимальным интервалом перегрузки для получения сплавов на основе тугоплавких металлов является интервал от 55 до 65г.

Для создания центробежного ускорения ротор центрифуги с помощью электропривода приводился в движение до заданных параметров вращения, что

Таблица 2. Расчетный химический состав, мас. %

Table 2. Calculated chemical composition, wt. %

Состав	Mo	Nb	Ta	Cr	V	Zr	Hf
S1	34,35	33,26	32,39	–	–	–	–
S2	31,46	30,47	28,77	9,30	–	–	–
S3	28,29	27,39	25,69	13,06	5,57	–	–
S4	23,30	22,57	35,16	10,10	–	8,87	–
S5	21,82	22,82	32,92	9,46	–	–	12,98

обеспечивало действие перегрузки в заданном интервале g . Затем реакционная смесь воспламенялась подачей короткого импульса лазерного излучения, сфокусированного на поверхности образца. Горение составов проходило при установившемся вращении ротора в реакционной форме открытого типа при атмосферном давлении. Температура горения состава составляла более 3000 К, что превышало температуру плавления конечных продуктов. После завершения процесса горения расплавленные конечные продукты (расплав сплава и шлака на основе оксида алюминия) вследствие взаимной нерастворимости и под действием центробежных сил расслаивались и, охлаждаясь, кристаллизировались. Охлаждение реакционной массы проводилось принудительно через водоохлаждаемый кожух реакционного блока. Продукты горения представляли собой слиток, состоящий из двух слоев, разделенных четко выраженной границей. Верхняя часть слитка (шлаковая) представляла собой плавленый корунд, нижняя – целевой сплав ТВЭС.

Воздействие перегрузки на стадии горения СВС-составов термитного типа позволило существенно снизить или полностью подавить разброс продуктов горения, а также обеспечить интенсивное перемешивание высокотемпературного расплава продуктов синтеза за фронтом горения и получить высокую конверсию исходной смеси непосредственно во фронте горения. Воздействие перегрузки на стадии гравитационной сепарации продуктов синтеза и последующего охлаждения позволило реализовать высокий выход металлической фазы в слиток (приближающийся к расчетному) и удалить газообразные продукты из него; кроме того, перегрузка способствует выравниванию химического состава по объему формируемого слитка, что является критически важным для синтеза полиметаллических сплавов. Процесс горения составов регистрировался на видеокамеру, размещенную на роторе центробежной установки.

Анализ фазового состава проводили на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA. Распределение элементов по структурным составляющим синтезированных ТВЭС и анализ состава (ESP) осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения «Zeiss Ultra plus» на базе «Ultra 55», оснащенном детектором энергодисперсионного (ЭДС) анализа с возможностью построения карт распределения элементов по поверхности образца.

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Термодинамический анализ

Важным параметром при разработке рецептур СВС-систем является термодинамическая оценка

максимально реализуемой температуры синтеза (адиабатической температуры) при различных соотношениях исходных компонентов смеси, что позволяет оценить интервал возможных значений соотношения компонентов, при котором будут соблюдаться необходимые условия для получения литых конечных продуктов синтеза. К таким условиям относится превышение значений адиабатической температуры синтеза над температурой плавления конечных и промежуточных продуктов реакции. При этом надо понимать, что расчетное значение температуры горения всегда несколько выше экспериментальной температуры синтеза, так как в реальных условиях имеются теплотери вследствие теплообмена с материалом формы, неполного протекания химических реакций (неполное реагирование), а также смещения концентраций компонентов ввиду частичного газовойделения (преимущественно субоксидов) и возможного разброса продуктов в процессе высокотемпературного реагирования исходных компонентов в волне горения.

С целью теоретической оценки максимально реализуемой температуры синтеза (адиабатической температуры) в зависимости от соотношения исходных компонентов смеси был проведен термодинамический анализ процессов синтеза в программном пакете THERMO, разработанном в ИСМАН. Программный пакет позволяет производить расчеты термодинамического равновесия в сложных многокомпонентных гетерофазных системах и включает в себя базу данных термодинамической информации для равновесных расчетов, а также имеет функцию добавления данных для нового соединения [46; 47]. Результатами расчета являются равновесный состав продуктов (как конденсированных, так и газообразных) и адиабатическая температура. Изменение режима расчета

позволяет производить термодинамические расчеты в случаях изобарного, изохорного или изотермического процессов. Исследуемые системы могут быть как безгазовыми, так и содержащими любое количество газовой фазы.

Результаты термодинамического анализа адиабатической температуры ($T_{ад}$) и суммарных концентраций для газовых (газ), металлических (слиток) и оксидных (оксид) фаз в продуктах реакции для исследуемых систем S1–S5 (см. табл. 2) представлены на рис. 1.

Анализ полученных данных показал, что для систем S1–S3 температура горения составов может достигать значений 3000 К и выше (3427–2935 К), что превышает температуру плавления всех компонентов сплава ($T_{пл}$, К: Nb – 2741, Mo – 2896, Cr – 2163, Zr – 2125, V – 2170, Hf – 2506) за исключением тантала (Ta – 3290 К). Однако наличие жидкого высокотемпературного расплава вышеуказанных компонентов может обеспечить быстрое растворение диспергированных твердофазных частиц тантала, образуемых во фронте горения. Состав S5 имеет пониженные значения адиабатической температуры горения: $T_{ад} = 2890,8$ К, при этом Ta и Nb могут находиться в твердофазном состоянии, но, как и в предыдущем случае, наличие жидкофазных продуктов из состава остальных компонентов сплава может обеспечить быстрое и полное их растворение в формируемом слитке сплава. Это предположение будет проверено в экспериментальной части данной работы.

Для всех исследуемых составов массовая доля оксидной и металлической фаз изменяется незначительно (см. рис. 1), что является благоприятным фактором с точки зрения их последующего сравнения в экспериментальной части исследований.

Анализ полученных данных адиабатической температуры и концентраций компонентов в условиях термодинамического равновесия показал, что для систем S1–S3 (см. табл. 2) температура горения может достигать 3427 К, а для S5 – 2935 К. Таким образом, можно сделать заключение, что для получения литых материалов в исследуемых системах (S1–S5) термодинамических препятствий не существует, т.е. температура горения составов вполне позволяет получать литые материалы заданного (целевого) состава.

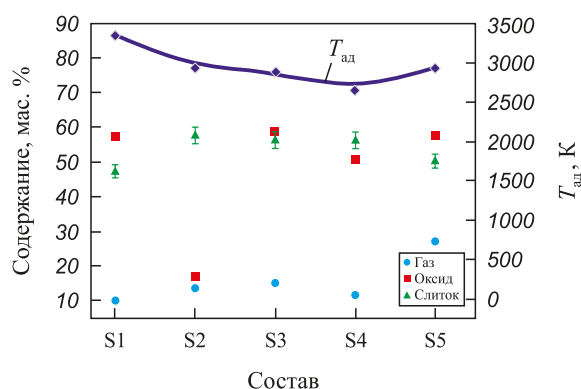


Рис. 1. Термодинамический анализ адиабатической температуры ($T_{ад}$) и соотношения в продуктах горения газовой, металлической и оксидной фаз для систем S1–S5

Fig. 1. Thermodynamic analysis of the adiabatic temperature ($T_{ад}$) and the relative amounts of gaseous, metallic, and oxide phases in the combustion products for systems S1–S5

2.2. Влияние центробежной силы (перегрузки) на формирование состава и микроструктуры ТВЭС

Известно [40–44], что уровень перегрузки может оказывать существенное влияние на макрокинетические параметры синтеза и, как следствие, на фор-

мирование состава и структуры получаемых литых сплавов. В случае получения сплавов на основе тугоплавких металлов время существования высокотемпературного расплава в жидком состоянии («время жизни») сокращается, поскольку температура кристаллизации таких расплавов заметно выше, чем сплавов на основе переходных металлов. В связи с этим для получения хорошо сформированного слитка в донной части формы необходимо ускорить процесс фазоразделения металлической (слиток) и оксидной (на основе корунда Al_2O_3) фаз. Наиболее действенным инструментом для этого является воздействие центробежных сил, создаваемых с помощью центробежных СВС-установок, на стадиях горения составов и фазоразделения продуктов синтеза.

На рис. 2 на примере базовой системы S1 (Mo, Nb, Ta) представлены зависимости скорости горения (U_r), полноты выхода металлической фазы в слиток (η_1) и величины потерь (η_2) продуктов горения (разброс) от величины g . Видно, что скорость горения базового состава существенно возрастает под влиянием перегрузки, особенно в интервале от 1 до 50g. При этом важно отметить, что полнота выхода металлической фазы в слиток в данном интервале также возрастает, выходя на насыщение после значений 100g. Полученные данные указывают на то, что для синтеза исследуемых сплавов целесообразно использовать интервал значений перегрузки от 50 до 100g.

Визуальный анализ полученных образцов показал, что все образцы имели литой вид. Реализуемая перегрузка свыше 50g позволила получить слитки с четким разделением фаз. При перегрузке ниже 50g слитки формируются с несплошной макроструктурой,

в их верхней части наблюдаются газовые включения, поэтому при получении целевых составов S2–S5 использовали перегрузку 60g.

Анализ видеоизображения процесса горения составов S2–S5 не выявил существенного (более чем на 15 %) увеличения скорости горения.

2.3. Химический и фазовый анализы синтезированных ТВЭС

Полученные образцы литых ТВЭС составов S1–S5 после извлечения из тугоплавкой формы были подвергнуты поперечной разрезке и последующему анализу. Анализ элементного состава (табл. 3) полученных сплавов, проводимый методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии, показал, что целевые элементы Mo, Nb, Ta, Cr, V, Zr и Hf присутствуют в составе синтезированных ТВЭС и отклонение их концентраций от расчетных значений не превышает 1 мас. %. Следует отметить, что использование лигатур Zr–Mo и Hf–Mo позволило минимизировать взаимодействие в волне горения таких химически активных компонентов сплава, как Zr и Hf, что обеспечило их присутствие в составе сплавов практически на уровне расчетных концентраций.

Для сравнительного анализа со сплавами S1–S5 был синтезирован сплав S0, состоящий из двух компонентов: Mo + Nb. Дифрактограммы образцов ТВЭС (S0–S5) приведены на рис. 3.

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) сплавов S0–S5 представлены в табл. 4. Фазовый состав металлического слитка зависит от сплавляемых компонентов. При совместном восстановлении и последующем сплавлении металлов V (Nb, Ta, V) и VI (Cr, Mo) групп формируются практически однофазные сплавы, имеющие ОЦК кристаллическую структуру, характерную для металлов этих групп. Известно, что одним из условий образования однофазного твердого раствора является одинаковый тип кристаллических структур металлических компонентов.

Таблица 3. Химический состав синтезированных слитков ТВЭС (мас. %)

Table 3. Chemical composition of synthesized RHEAs ingots (wt. %)

Сплав	Mo	Nb	Ta	Cr	V	Zr	Hf
S0	50,8	49,2	–	–	–	–	–
S1	34,7	33,4	31,9	–	–	–	–
S2	31,9	30,9	28,1	9,1	–	–	–
S3	28,6	27,9	25,1	12,7	5,7	–	–
S4	23,7	22,8	35,2	9,7	–	8,6	–
S5	22,5	23,6	32,2	9,3	–	–	12,4

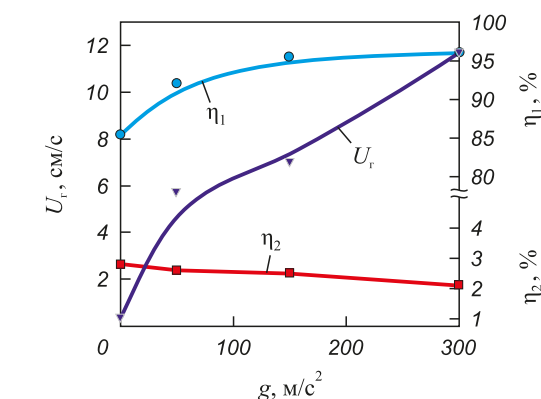


Рис. 2. Влияние величины перегрузки (g) на скорость горения (U_r), полноту выхода металлической фазы в слиток (η_1) и величину потерь продуктов горения (η_2) для базовой системы S1 (см. табл. 2)

Fig. 2. Effect of overload (g) on the combustion rate (U_r), the yield of the metallic phase in the ingot (η_1), and the combustion product loss (η_2) for the base S1 system (see Table 2)

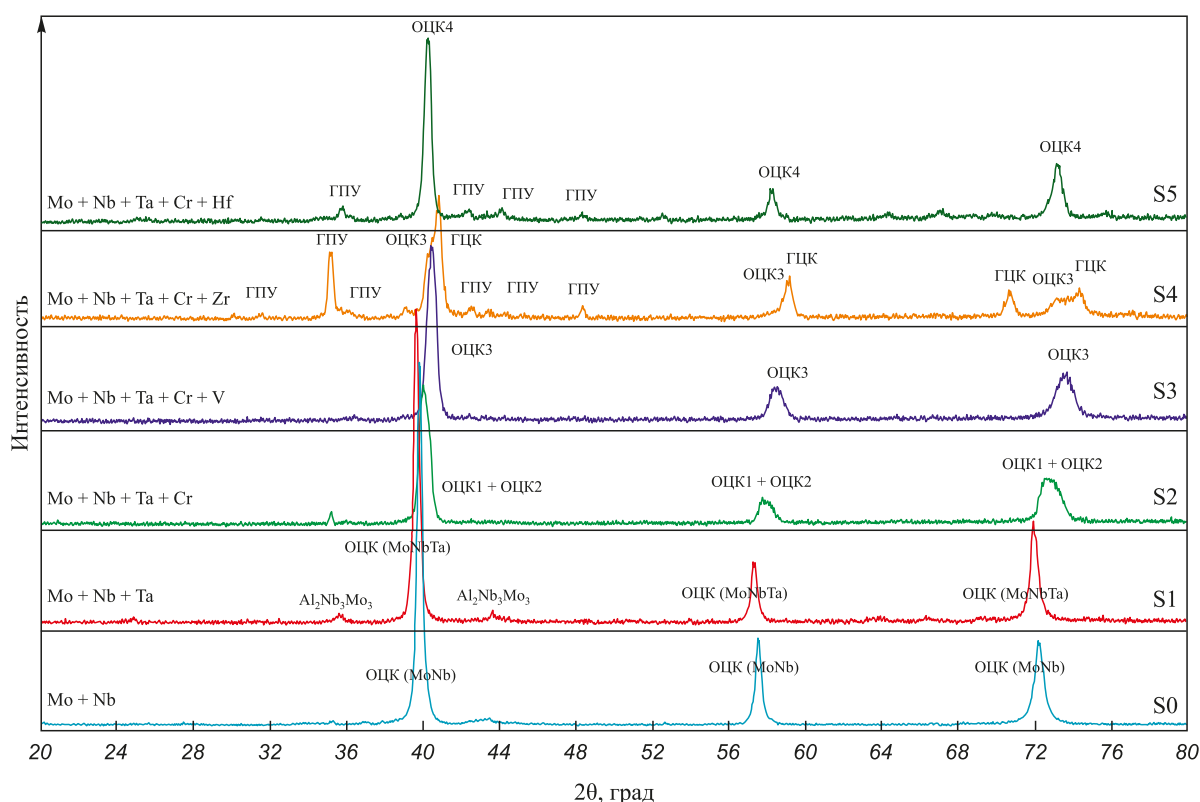


Рис. 3. Дифрактограммы синтезированных образцов ТВЭС (S0–S5)

Fig 3. XRD patterns of the synthesized RHEA samples (S0–S5)

Таблица 4. Фазовый состав слитков ТВЭС

Table 4. Phase composition of RHEAs ingots

Сплав	Основные фазы	Вторичные фазы	Примесные фазы
S0	MoNb	–	Al ₂ O ₃ , NbO
S1	MoNbTa (ОЦК твердый раствор)	Al ₂ Nb ₃ Mo ₃	–
S2	MoNbTaCr (ОЦК1 + ОЦК2 твердый раствор)	–	TaO
S3	MoNbTaCrV (ОЦК3 твердый раствор)	–	NbO
S4	MoNbTaCrZr (ГЦК + ОЦК3 твердый раствор)	ГПУ	–
S5	MoNbTaCrHf (ОЦК4 твердый раствор)	ГПУ	–

Дифрактограмма (рис. 3) двухкомпонентного сплава S0 (Mo + Nb) свидетельствует об образовании фазы MoNb (пространственная группа *Im-3m*, PDF2 card #65-5786). Действительно, двойная система Mo–Nb характеризуется неограниченной растворимостью элементов и удовлетворяет правилам Юм–Розери (Hume–Rothery rules) образования твердого раствора замещения. В сплаве содержится незначительное количество примесных фаз Al₂O₃ и NbO, что вызвано, по-видимому, недостаточно полным фазоразделением при формировании слитка.

Добавление в сплав S1 третьего компонента (Ta) также приводит к образованию ОЦК-фазы твердого раствора MoNbTa. Дифракционные рефлексы этой фазы смещены в сторону меньших углов, что ука-

зывает на увеличение параметра ее элементарной ячейки по сравнению с двухкомпонентным твердым раствором MoNb. Увеличение метрики элементарной ячейки трехкомпонентного сплава связано с большим атомным радиусом Ta (1,430 Å) по сравнению с Mo (1,362 Å) и Nb (1,429 Å) [14]. На дифрактограмме сплава S1 также обнаружены слабые дифракционные рефлексы фазы Al₂Nb₃Mo₃, имеющей кубическую структуру (простр. группа *Pm-3n*, PDF2 card #65-4465) (рис. 4).

Введение в сплав S2 четвертого компонента (Cr) приводит к образованию двух ОЦК-фаз твердых растворов с близкими параметрами элементарной ячейки. На рис. 3 они обозначены как ОЦК1 и ОЦК2. Дифракционные рефлексы существенно

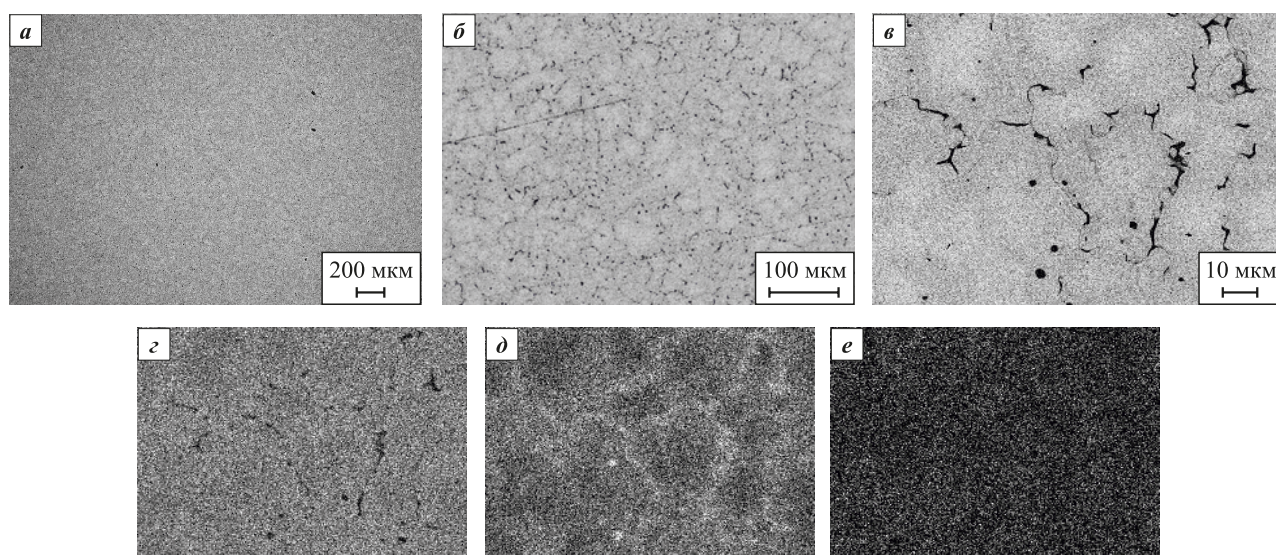


Рис. 4. Микроструктура сплава состава S1 (*а, б*) и карты распределения элементов полученного сплава (*в–е*)

в – комбинированное изображение карты распределения элементов, *г* – Mo, *д* – Nb, *е* – Ta

Fig. 4. Microstructure of alloy S1 (*a, b*) and elemental distribution maps of the obtained alloy (*в–е*)

в – combined image of elemental distribution map, *г* – Mo, *д* – Nb, *е* – Ta

уширены вследствие наложения рефлексов этих фаз. Необходимо отметить, что в этом случае наблюдается смещение рефлексов в сторону больших углов, что указывает на уменьшение параметра элементарной ячейки образовавшихся ОЦК-фаз. Очевидно, что наличие в твердом растворе хрома, имеющего существенно меньший атомный радиус (1,249 Å), чем у других элементов сплава, приводит к уменьшению параметра элементарной ячейки ОЦК-фаз. Различие параметров элементарной ячейки фаз ОЦК1 и ОЦК2

свидетельствует о различном содержании в них Cr. Подтверждением этому являются результаты микроанализа сплава, представленные на рис. 5. Кристаллизация слитка происходит из жидкого состояния, в котором обеспечивается гомогенное распределение элементов Mo–Nb–Ta–Cr. Можно предположить, что формирование двухфазного сплава происходит в интервале температур, когда первой кристаллизуется фаза, обогащенная тугоплавкими металлами (Mo–Nb–Ta), а второй – легкоплавкая

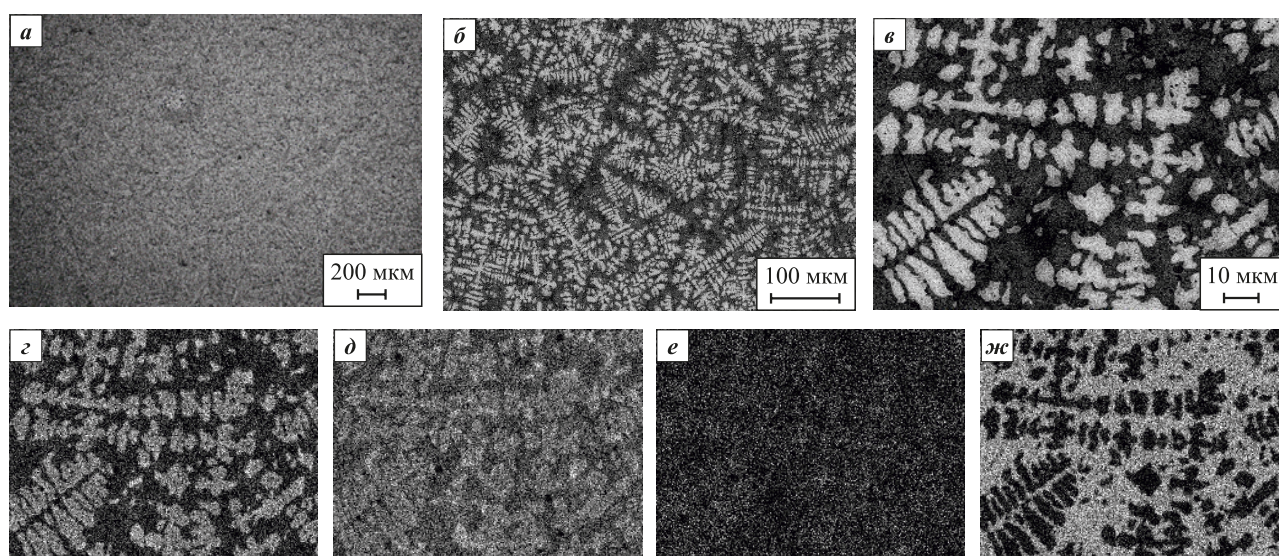


Рис. 5. Микроструктура сплава состава S2 (*а, б*) и карты распределения элементов полученного сплава (*в–ж*)

в – комбинированное изображение карты распределения элементов, *г* – Mo, *д* – Nb, *е* – Ta, *ж* – Cr

Fig. 5. Microstructure of alloy S2 (*a, b*) and elemental distribution maps of the obtained alloy (*в–ж*)

в – combined image of elemental distribution map, *г* – Mo, *д* – Nb, *е* – Ta, *ж* – Cr

фаза, обогащенная Cr. Известно, что в многокомпонентной системе условием образования однофазного твердого раствора металлов является различие их атомных радиусов не более чем на 4 %. При введении в сплав Cr это условие не выполняется, что приводит к формированию двухфазного сплава.

Введение в сплав S3 пятого компонента (V) приводит к образованию набора ОЦК-фаз. На дифрактограмме сплава S3 они обозначены как ОЦК3. Наблюдаемые рефлексы симметричны и существенно уширены, что указывает на присутствие в сплаве нескольких ОЦК-фаз, отличающихся элементарным составом и, соответственно, параметром элементарной ячейки. Несмотря на то, что V (1,316 Å) имеет больший атомный радиус, чем Cr, условия для образования однофазного сплава и в этом случае не выполняются. Смещение рефлексов в сторону больших углов для этого сплава максимально, т.е. средний параметр ячейки ОЦК-фаз для 5-компонентного сплава оказался минимальным по сравнению со сплавами MoNb, MoNbTa и MoNbTaCr.

Введение в 4-компонентный сплав S2 (MoNbTaCr) элементов IV группы – Zr и Hf, имеющих гексагональную кристаллическую структуру, приводит к существенному изменению фазового состава сплавов S4 и S5 соответственно. В случае 5-компонентного сплава с Zr (S4) наряду с рефлексами ОЦК-фазы на дифрактограмме присутствуют интенсивные рефлексы ГЦК-фазы (простр. группа $Fm-3m$), а также слабые рефлексы двух гексагональных (ГПУ) фаз (простр. группа $P-6m2$ и $P6_3/mmc$). В базе дифракционных данных «PDF2 Realize 2022» отсутствуют соединения, включающие элементы сплава в различных комбинациях и имеющие установленные пространственные группы. В случае 5-компонентного сплава с Hf (S5) на дифрактограмме наблюдаются интенсивные рефлексы ОЦК4-фазы, угловое положение которых близко к угловому положению ОЦК3-фазы, т.е. параметры элементарной ячейки этих фаз близки. Кроме того, как и в случае сплава с Zr, на дифрактограмме отмечаются слабые рефлексы двух гексагональных (ГПУ) фаз. Очевидно, что формирование многофазного состава сплавов S4 и S5 связано с различной кристаллической структурой сплавляемых элементов – ОЦК у элементов V и VI групп (Mo, Nb, Ta, Cr) и ГПУ у элементов IV группы (Zr, Hf). Кроме того, атомные радиусы Zr (1,603 Å) и Hf (1,578 Å) существенно больше, чем атомные радиусы ОЦК-металлов.

2.4. Микроструктура синтезированных ТВЭС (S1–S5)

На предварительно подготовленных шлифах литых образцов ТВЭС (S1–S5) был выполнен микро-

структурный анализ и получены карты распределения (ЭДС-анализ) элементов в составе исследуемых сплавов S1–S5. Результаты анализа представлены на рис. 4–8.

Анализ микроструктуры полученных образцов показал, что введение модифицирующих элементов (Cr, V, Zr и Hf) приводит к появлению новых структурных выделений.

Так, сплав базового состава S1 (рис. 4, а, б) имеет достаточно равномерное распределение элементов в сплаве, что указывает на его однофазный состав и хорошо согласуется с результатами XRD. При картировании элементов (рис. 4, в–е) наблюдаются только небольшие межграницные области, обогащенные Nb, что характерно для литых материалов.

При введении в базовый состав Cr (рис. 5) сплав (S2) претерпевает заметные структурные изменения и, как видно из микрофотографий, имеет двухфазную структуру, что согласуется с результатами XRD. Структура такого сплава (S2) состоит из двух твердых растворов с ОЦК-структурой (см. рис. 3): первый имеет матрицу с обогащенным содержанием по Cr, а второй формируется на основе Mo со структурой дендритного типа.

При введении в базовый состав Cr и V (рис. 6) сплав (S3) характеризуется схожим дендритным строением, при этом размеры дендритных выделений несколько меньших размеров и находятся в интервале 5–10 мкм.

При совместном введении в базовый состав Cr и Zr (сплав S4), согласно XRD (рис. 3), формируются три фазовые составляющие: два твердых раствора с ОЦК-структурой и раствор с ГЦК-структурой. Однако из анализа микроструктуры видно (рис. 7), что четко различимы только два структурных элемента: первый (рис. 7, в–з, светлые области) имеет равноосную зеренную структуру и формируется на основе твердого раствора с обобщенным содержанием по Mo и Ta, а второй представляет собой соединительное межзеренное пространство, формируемое на основе твердого раствора с обогащением по Cr и Zr.

Согласно XRD (см. рис. 3), фазовый состав сплава S5 (при совместном введении Cr и Hf) формируется как однофазный раствор с ОЦК-структурой. Анализ микрофотографий (рис. 8) действительно свидетельствует о достаточно равномерном распределении основных элементов сплава. При этом при картировании элементов (рис. 8, в–з) заметны локальные дисперсные выделения Hf с размером 3–5 мкм. Хром присутствует в виде внутриграницных дисперсных выделений, а также в виде тонких полос на границе зерен.

Наблюдаемая дисперсная структура исследуемых сплавов S2–S5 может приводить к повышению их механических свойств.

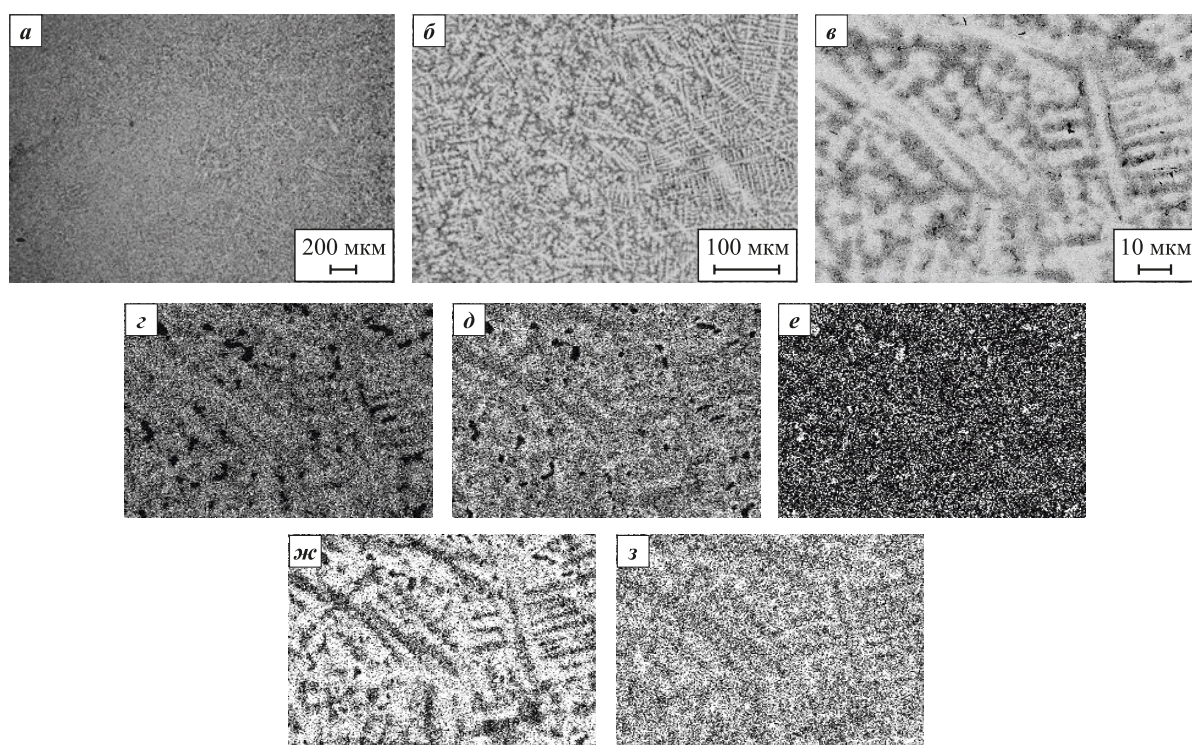


Рис. 6. Микроструктура сплава состава S3 (*а, б*) и карты распределения элементов полученного сплава (*в–з*)
в – комбинированное изображение карты распределения элементов, *г* – Mo, *д* – Nb, *е* – Ta, *ж* – Cr, *з* – V

Fig. 6. Microstructure of alloy S3 (*a, б*) and elemental distribution maps of the obtained alloy (*в–з*)
в – combined image of elemental distribution map, *г* – Mo, *д* – Nb, *е* – Ta, *ж* – Cr, *з* – V

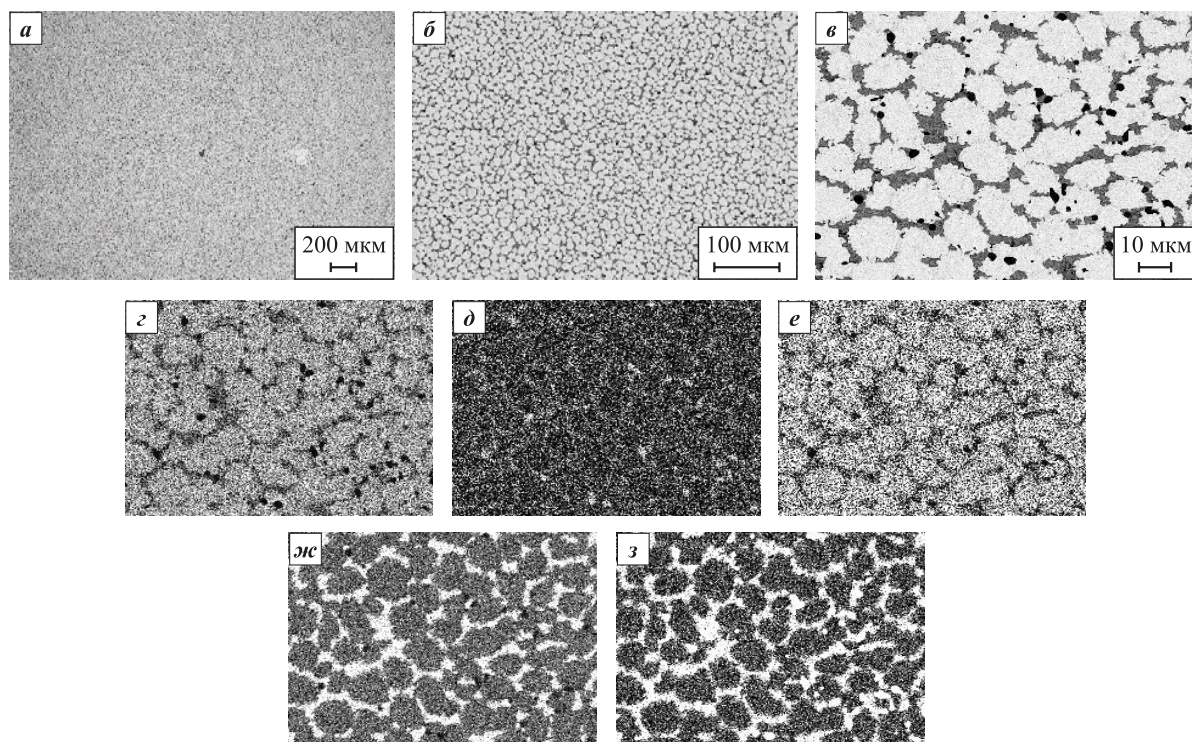


Рис. 7. Микроструктура сплава состава S4 (*а, б*) и карты распределения элементов полученного сплава (*в–з*)
в – комбинированное изображение карты распределения элементов, *г* – Mo, *д* – Nb, *е* – Ta, *ж* – Cr, *з* – Zr

Fig. 7. Microstructure of alloy S4 (*a, б*) and elemental distribution maps of the obtained alloy (*в–з*)
в – combined image of elemental distribution map, *г* – Mo, *д* – Nb, *е* – Ta, *ж* – Cr, *з* – Zr

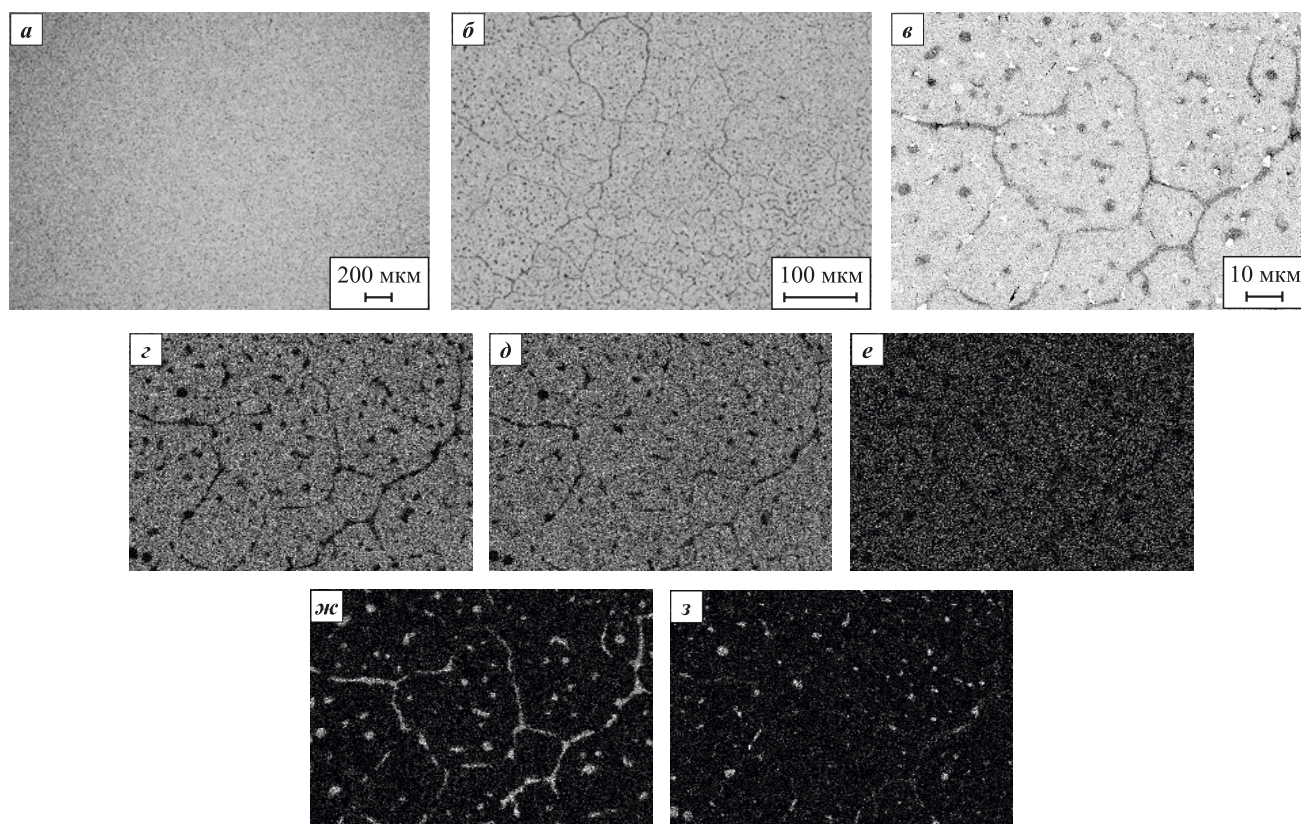


Рис. 8. Микроструктура сплава состава S5 (а, б) и карты распределения элементов полученного сплава (в–з)
в – комбинированное изображение карты распределения элементов, з – Mo, д – Nb, е – Ta, ж – Cr, з – Hf

Fig. 8. Microstructure of alloy S5 (a, b) and elemental distribution maps of the obtained alloy (v–z)
v – combined image of elemental distribution map, z – Mo, d – Nb, e – Ta, ж – Cr, з – Hf

В задачи данного исследования не входило измерение химико-механических характеристик сплавов, так как необходимо было подтвердить саму возможность получения таких ТВЭС на основе трех тугоплавких компонентов (Mo–Nb–Ta) методами центробежной СВС-металлургии из оксидного сырья. Такая возможность была успешно продемонстрирована, и следующим этапом исследований будет установление взаимосвязи структуры–свойства.

2.5. Исследование жаростойкости синтезированных сплавов S2–S5

Была изучена окислительная стойкость синтезированных тугоплавких высокоэнтропийных сплавов S1–S5 (см. табл. 2), подвергнутых циклическому нагреву и выдержке при $t = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ в атмосфере воздуха. Следует отметить, что большинство исследований окислительной стойкости ТВЭС проводятся в изотермических условиях. Эта схема испытаний подходит для установления кинетики окисления и механизмов окисления, но не позволяет оценить реакцию сплава на повторяющиеся циклы нагрева–охлаждения, которые больше приближены к реаль-

ным условиям работы таких материалов в течение срока службы.

Из полученных литых слитков были вырезаны на электроэрозионном станке GX-320L (CHMER EDM, Китай) образцы диаметром 8 мм и высотой 4 мм, которые затем шлифовались до шероховатости $R_z = 5$ с последующей очисткой ультразвуком в изопропанол.

Окислительные отжиги проводили в муфельной печи с программным управлением. Образцы помещались на керамические основы из оксида алюминия. Далее формировалась «кассета» для более удобного и оперативного помещения в печь или изъятия из нее. Эта «кассета» помещалась в предварительно нагретую печь и выдерживалась там с определенными интервалами: по 30 мин в течение первого часа и далее по 1 ч до достижения суммарного времени отжига 10 ч. После каждого периода испытания на окисление образцы охлаждали на воздухе до комнатной температуры и измеряли их массу с использованием аналитических весов с точностью 0,1 мг. Определялось изменение массы образцов, приведенное к единице площади поверхности, за определенный промежуток времени. На основании экспериментальных данных

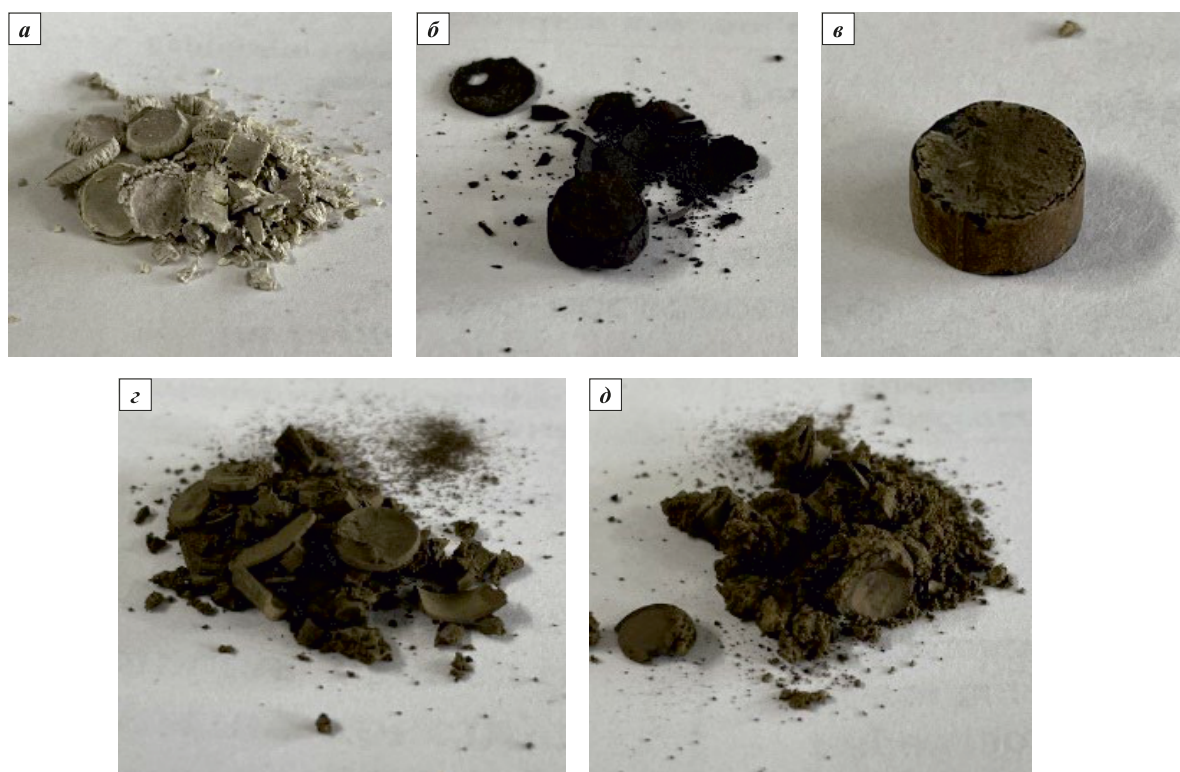


Рис. 9. Внешний вид испытуемых образцов ТВЭС после проведения окислительного отжига ($T = 1273$ K, $\tau = 10$ ч)

a – S1 (Mo–Nb–Ta); *б* – S2 (Mo–Nb–Ta–Cr); *в* – S3 (Mo–Nb–Ta–Cr–V); *г* – S4 (Mo–Nb–Ta–Cr–Zr); *д* – S5 (Mo–Nb–Ta–Cr–Hf)

Fig. 9. Appearance of the tested RHEA samples after oxidation annealing ($T = 1273$ K, $\tau = 10$ h)

a – S1 (Mo–Nb–Ta); *б* – S2 (Mo–Nb–Ta–Cr); *в* – S3 (Mo–Nb–Ta–Cr–V); *г* – S4 (Mo–Nb–Ta–Cr–Zr); *д* – S5 (Mo–Nb–Ta–Cr–Hf)

строились кривые окисления. Внешний вид образцов после 10 ч отжига представлен на рис. 9.

Визуальный осмотр образцов выявил полный распад образцов сплавов S1, S4, и S5, тогда как у сплава S2 форма была утрачена лишь частично, а сплав S3 полностью сохранил форму и только на поверхности имел плотный окисленный слой.

Поскольку сплав S3 имел наименьшее окисление, то для его образца был сделан поперечный срез и выполнены исследования структуры окисленной и переходной зон. Остальные образцы были подвергнуты измельчению с проведением на их порошках РФА-исследований (табл. 5). Видно, что для окисленных составов S4 и S5 основным продуктом окис-

Таблица 5. Фазовый состав окисленных продуктов после отжига ($T = 1273$ K, $\tau = 10$ ч)

Table 5. Phase composition of oxidation products after annealing ($T = 1273$ K, $\tau = 10$ h)

Сплав	Состав	Основная фаза	Вторичные фазы	Окисление
S1	Mo–Nb–Ta	$\text{MoTa}_{12}\text{O}_{33}$ (PDF2 card #000-89-6894)	–	Полное
S2	Mo–Nb–Ta–Cr	CrNbO_4 (PDF2 card #000-81-0909)	$\text{Mo}_{13}\text{O}_{33}$ (PDF2 card #000-82-1930), MoNb (ОЦК простр. группа, PDF2 card #000-65-5786)	Частичное
S4	Mo–Nb–Ta–Cr–Zr	CrTaO_4 (PDF2 card #000-39-1428)	$\text{TaZr}_{2.75}\text{O}_8$ (PDF2 card #000-42-0060), $\text{Mo}_{13}\text{O}_{33}$ (PDF2 card #000-82-1930)	Полное
S5	Mo–Nb–Ta–Cr–Hf	CrTaO_4 (PDF2 card #000-39-1428)	$\text{Nb}_4\text{Ta}_2\text{O}_{15}$ (PDF2 card #000-15-0114), HfO_2 (PDF2 card #000-53-0560)	Полное

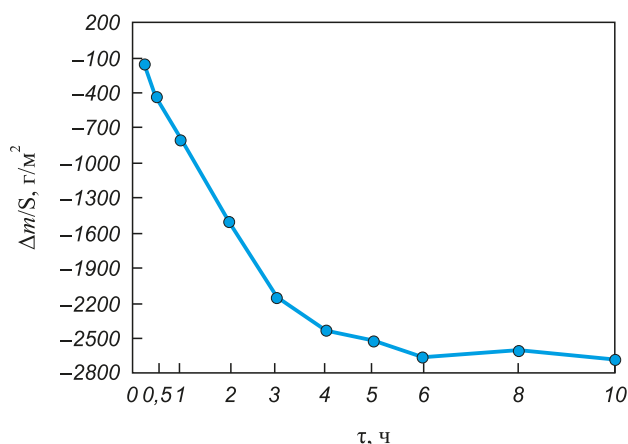


Рис. 10. Изменение массы испытуемого образца сплава S1 (Mo–Nb–Ta) при окислительном отжиге ($T = 1273$ K, $\tau = 10$ ч)

Fig. 10. Mass change of the S1 alloy (Mo–Nb–Ta) sample during oxidation annealing ($T = 1273$ K, $\tau = 10$ h)

ления является рутиловая фаза CrTaO_4 , возникающая в результате реакции между оксидами Cr_2O_3 и Ta_2O_5 . Из литературы известно [48], что, в отличие от традиционных оксидов Al_2O_3 и Cr_2O_3 , которые появляются при испытании жаростойких сплавов в виде плотных внешних слоев, CrTaO_4 образуется в виде прерывистых чешуек и не предотвращает внутреннее окисление, но эффективно блокирует внешнюю диффузию катионов металлов. Однако другой оксид рутилового типа CrNbO_4 , напротив, обеспечивает повышенную стойкость к окислению [49], что и наблюдалось в наших экспериментах: у сплава S2 (Mo–Nb–Ta–Cr) основной фазой после окисления являлся CrNbO_4 , при этом образец S2, как видно из рис. 9, частично сохранил форму, в отличие от S1, S4 и S5.

Данные по изменению массы испытуемых образцов представлены на рис. 10 и 11. Анализ полученных результатов выявил аномальное поведение однофазного базового сплава S1 (MoNbTa). Образец в ходе отжига заметно терял в массе (рис. 10), особенно в течение первых 5 ч.

Известно, что Mo-сплавы уязвимы к окислению при $T > 773$ K из-за образования летучего оксида (MoO_3). В составе сплава S1 концентрация Mo наибольшая (34,35 мас. %), при этом хром, который может образовывать защитные комплексные оксиды, отсутствует. Поэтому интенсивное окисление молибдена приводит к заметной потере массы вследствие «удаления» Mo. Это предположение подтверждают данные РФА.

Анализ данных, представленных на рис. 11, показывает, что в зависимости от состава сплавов характер окисления меняется как качественно (приrost либо потеря массы), так и количественно. Сплавы S4 и S5 имели наибольшую прибавку массы при выдержке до 5 ч, далее наблюдался немонотонный характер их

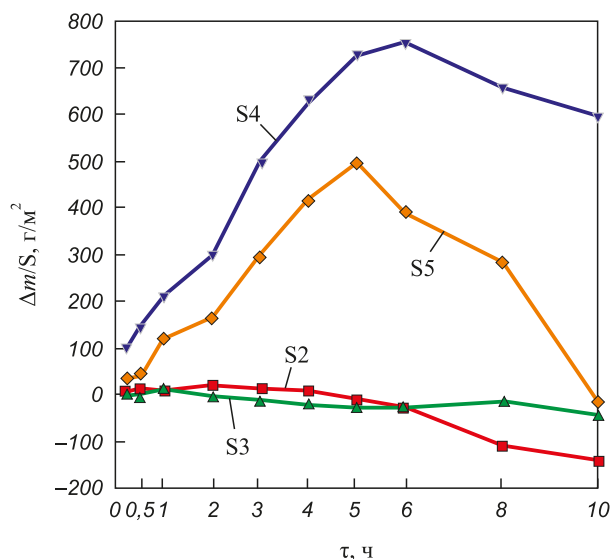


Рис. 11. Кривые изменения массы испытуемых образцов S2–S5 при окислительном отжиге ($T = 1273$ K, $\tau = 10$ ч)

Составы: Mo–Nb–Ta–Cr (S2); Mo–Nb–Ta–Cr–V (S3); Mo–Nb–Ta–Cr–Zr (S4); Mo–Nb–Ta–Cr–Hf (S5)

Fig. 11. Mass change curves for the S2–S5 alloy samples during oxidation annealing ($T = 1273$ K, $\tau = 10$ h)

Compositions: Mo–Nb–Ta–Cr (S2); Mo–Nb–Ta–Cr–V (S3); Mo–Nb–Ta–Cr–Zr (S4); Mo–Nb–Ta–Cr–Hf (S5)

окисления и при $\tau > 5$ ч они начинали терять массу. Среди испытуемых образцов наименьшие изменения массы отмечены для сплава S3, поэтому исследование структуры данного образца вблизи зоны окисления представляло большой интерес.

Анализ фотографий микроструктуры (на поперечном срезе) показывает (рис. 12), что граница раздела окисленный слой/ВЭС достаточно резкая. Переходная зона практически отсутствует. Анализ данных по распределению элементов (рис. 12, в–з) свидетельствует, что наибольшее изменение концентрации в составе окисленного слоя наблюдается именно для Mo, где его содержание становится минимальным вследствие летучести образующегося оксида молибдена. Другие элементы (Nb, Ta, Cr, V), согласно данным РФА, сохраняют свои концентрации, переходя в окисленное состояние и образуя комплексные оксиды.

Из полученных данных следует что состав S3 (Mo–Nb–Ta–Cr–V) имеет наибольшие перспективы для дальнейшего исследования и, в сравнении с исследуемыми составами других авторов, демонстрирует хорошие показатели по жаростойкости [50]. В дальнейшем, совершенствуя систему легирования для данной системы, можно еще больше повысить стойкость к окислению, что делает данный материал конкурентоспособным для высокотемпературного применения. Как уже отмечалось ранее, жаростойкость является только одним из важных параметров

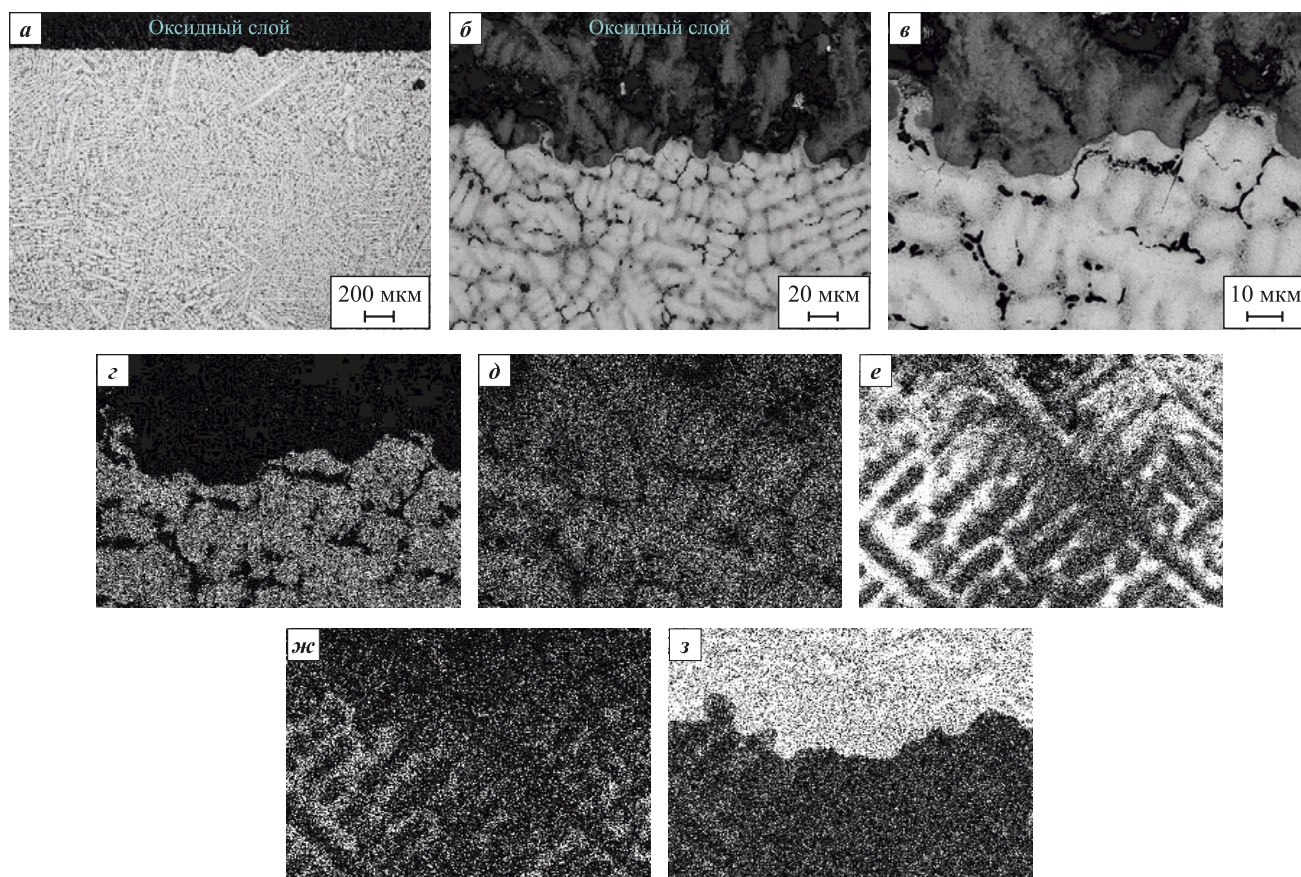


Рис. 12. Микроструктура (а, б) поверхностного слоя сплава S3 (Mo–Nb–Ta–Cr–V) после отжига ($T = 1273$ K, $\tau = 10$ ч) и карты распределения элементов (в–з)

в – комбинированное изображение карты распределения элементов, з – Mo, д – Ta, е – Cr, ж – V, з – O_2

Fig. 12. Microstructure (a, б) of the surface layer of alloy S3 (Mo–Nb–Ta–Cr–V) after annealing ($T = 1273$ K, $\tau = 10$ h) and elemental distribution maps (в–з)

в – combined image of elemental distribution map, з – Mo, д – Ta, е – Cr, ж – V, з – O_2

ТВЭС, поэтому работы с данным материалом будут продолжены с целью изучения других сравнительных показателей.

Заключение

В рамках данной работы экспериментально показана возможность получения литых ТВЭС методом СВС-металлургии – одного из технологических направлений в области самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. С использованием данного метода впервые были получены литые ТВЭС на основе базовой системы, состоящей из тугоплавких металлов Mo–Nb–Ta, легированные 3d-металлами (Cr, V, Zr, Hf) непосредственно (*in situ*) путем СВС. Согласно анализу микроструктуры полученных ТВЭС, все целевые элементы присутствуют в их составе и равномерно распределены по объему слитка, а общая концентрация компонентов отличается от расчетного химического состава незначительно, что указывает на правильно подобранные режимы синтеза.

Анализ микроструктуры полученных образцов показал, что введение модифицирующих элементов (Cr, V, Zr и Hf) приводит к появлению новых структурных выделений, что открывает широкие возможности управления структурой материала непосредственно на стадии синтеза.

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать заключение о перспективности исследуемых литых ТВЭС на основе тугоплавких металлов Mo–Nb–Ta и предлагаемого метода их формирования в процессе горения СВС-составов термитного типа. Такой метод может быть успешной альтернативой высокоэнергоемким методам вакуумной электрометаллургии. В настоящее время общей тенденцией является ужесточение экологических норм, предъявляемых к металлургическим методам получения материалов, с принятием мер по энергосбережению и удовлетворением современных требований по снижению «углеродного следа». Этим требованиям полностью соответствует исследуемый в данной работе метод центробежной СВС-металлургии для получе-

ния ТВЭС в литом состоянии с высокой степенью их гомогенности.

Применение предлагаемого метода существенно упрощает сложную технологическую задачу по получению литых многокомпонентных ТВЭС с заданным составом и требуемым распределением структурных компонентов, что будет способствовать дальнейшему расширению базовых знаний для разработки новых высокотемпературных металлических материалов на основе ВЭС и созданию новых образцов техники с повышенными эксплуатационными характеристиками.

При изучении окислительной стойкости полученных материалов установлено, что состав S3 (Mo–Nb–Ta–Cr–V) наиболее перспективен для дальнейшего исследования и, в сравнении с предлагаемыми составами других авторов, имеет хорошие показатели по жаростойкости, что делает данный материал конкурентоспособным для высокотемпературного применения.

Список литературы / References

1. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Journal of Materials Science and Engineering: A*. 2004;375–377:213–218.
<http://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>
2. Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J., Gan J.Y., Chin T.S., Shun T.T., Tsau C.H., Chang S.Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*. 2004;6(5):299–303.
<https://doi.org/10.1002/adem.200300567>
3. Yeh J.-W., Lin S.-J., Chin T.-S., Gan J.-Y., Chen S.-K., Shun T.-T., Tsau C.-H., Chou S.-Y. Formation of simple crystal structures in Cu–Co–Ni–Cr–Al–Fe–Ti–V alloys with multiprincipal metallic elements. *Metallurgical and Materials Transactions: A*. 2004;35A:2533–2536.
<https://doi.org/10.1007/s11661-006-0234-4>
4. Otto F., Yang Y., Bei H., George E.P.P. Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys. *Acta Materialia*. 2013;61(7):2628–2638.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.01.042>
5. Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Z.P. Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Progress in Materials Science*. 2014; 61:1–93. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001>
6. Lu Y., Dong Y., Guo S., Jiang L., Kang H., Wang T., Wen B., Wang Z., Jie J., Cao Z., Ruan H., Li T. A promising new class of high-temperature alloys: Eutectic high-entropy alloys. *Scientific Reports*. 2014;4:6200.
<https://doi.org/10.1038/srep06200>
7. Murty B.S., Yeh J.W., Ranganathan S., Bhattacharjee P.P. High-entropy alloys. London: Elsevier, 2014. 213 p.
8. Горбань Ф.Ф., Крапивка Н.А., Фирстов С.А. Высокоэнтропийные сплавы – электронная концентрация – фазовый состав – параметр решетки – свойства. *Физика металлов и металловедение*. 2017;118(10):1017–1029.
9. Gorban F.F., Krapivka N.A., Firstov S.A. High-entropy alloys: Interrelations between electron concentration, phase composition, lattice parameter, and properties. *The Physics of Metals and Metallography*. 2017;118:970–981.
<https://doi.org/10.1134/S0031918X17080051>
9. Brechtel J., Liaw P.K. (Eds.). High-entropy materials: Theory, experiments, and applications. Springer, 2021.
<https://doi.org/10.1007/978-3-030-77641-1>
10. Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Фирстов С.А., Куриленко Д.В. Роль различных параметров в формировании физико-механических свойств высокоэнтропийных сплавов с ОЦК-решеткой. *Физика металлов и металловедение*. 2018;119(5):504–509.
<https://doi.org/10.7868/S0015323018050108>
10. Gorban V.F., Krapivka N.A., Firstov S., Kurilenko D.V. Role of various parameters in the formation of the physicomechanical properties of high-entropy alloys with bcc lattices. *Physics of Metals and Metallography*. 2018;119(5):477–481.
<https://doi.org/10.1134/S0031918X18050046>
11. Gorsse S., Miracle D.B., Senkov O.N. Mapping the world of complex concentrated alloys. *Acta Materialia*. 2017;135:177–187.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.06.027>
12. Zhang F., Zhang C., Chen S.L., Zhu J., Cao W. S., Kattner U.R. An understanding of high entropy alloys from phase diagram calculations. *Calphad*. 2014;45:1–10.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2013.10.006>
13. Tsai M.-H., Yeh J.-W. High-entropy alloys: A critical review. *Materials Research Letters*. 2014;2(3):107–123.
<https://doi.org/10.1080/21663831.2014.912690>
14. Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*. 2017;122:448–511.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>
15. Miracle D.B., Miller J.D., Senkov O.N., Woodward C., Uchic M.D., Tiley J. Exploration and development of high entropy alloys for structural applications. *Entropy*. 2014;16:494–525. <https://doi.org/10.3390/e16010494>
16. Ghasemi A., Eivani A.R., Abbasi S.M., Jafarian H.R., Ghosh M., Anijdan S.H.M. Al–Co–Cr–Fe–Ni–Ti high entropy alloys: A review of microstructural and mechanical properties at elevated temperatures. *Journal of Alloys and Compounds*. 2025;1010:178216.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.178216>
17. Zamani M.R., Mirzadeh H., Malekan M., Weißensteiner I., Roostaei M. Unveiling the strengthening mechanisms of as-cast micro-alloyed CrMnFeCoNi high-entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2023;957:170443.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170443>
18. Nene S.S., Sinha S., Yadav D.K., Dutta A. Metallurgical aspects of high entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2024;1005:175849.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.175849>
19. Xiong W., Guo A.X.Y., Zhan S., Liu C.-T., Cao S.C. Refractory high-entropy alloys: A focused review of preparation methods and properties. *Journal of Materials Science*

- and Technology. 2023;142:196–215.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.08.046>
20. Senkov O.N., Miracle D.B., Chaput K.J., Couzinie J.-P. Development and exploration of refractory high entropy alloys – A review. *Journal of Materials Research*. 2018;33(19):3092–3128.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2018.153>
 21. Zheng W., Lü S., Wu S., Chen X., Guo W. Development of MoNbVTa_x refractory high entropy alloy with high strength at elevated temperature. *Materials Science and Engineering: A*. 2022;850:143554.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.143554>
 22. Senkov O.N., Wilks G.B., Miracle D.B., Chuang C.P., Liaw P.K. Refractory high-entropy alloys. *Intermetallics*. 2010;18(9):1758–1765.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.05.014>
 23. Senkov O.N., Wilks G.B., Scott J.M., Miracle D.B. Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys. *Intermetallics*. 2011;19(5):698–706. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.01.004>
 24. Carter T.J. Common failures in gas turbine blades. *Engineering Failure Analysis*. 2005;12(2):237–247.
<https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2004.07.004>
 25. Tancret F., Sourmail T., Yescas M.A., Evans R.W., McAleese C., Singh L., Smeeton T., Bhadeshia H.K.D.H. Design of creep-resistant nickel-base superalloy for power plant applications. *Materials Science and Technology*. 2003;19:291–302.
 26. Das S., Robi P.S. A novel refractory WMoVCrTa high-entropy alloy possessing fine combination of compressive stress-strain and high hardness properties. *Advanced Powder Technology*. 2020;31(12):4619–4631.
<https://doi.org/10.1016/j.appt.2020.10.008>
 27. Moser M., Dine S., Vrel D., Perriere L., Pires-Brazuna R., Couque H., Bernard F. Elaboration and characterization of WMoTaNb high entropy alloy prepared by powder metallurgy processes. *Materials*. 2022;15(15):5416.
<https://doi.org/10.3390/ma15155416>
 28. Cao Y., Liu Y., Liu B., Zhang W. Precipitation behavior during hot deformation of powder metallurgy Ti–Nb–Ta–Zr–Al high entropy alloys. *Intermetallics*. 2018;100:95–103.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2018.06.007>
 29. Cao Y., Liu Y., Li Y., Liu B., Fu A., Nie Y. Precipitation behavior and mechanical properties of a hot-worked TiNbTa_{0.5}ZrAl_{0.5} refractory high entropy alloy. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2020;86:105132.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.105132>
 30. Guo W., Liu B., Liu Y., Li T., Fu A., Fang Q., Nie Y. Microstructures and mechanical properties of ductile NbTaTiV refractory high entropy alloy prepared by powder metallurgy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019;776:428–436. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.230>
 31. Dirras G., Gubicza J., Heczal A., Liliensten L., Couzinie J.-P., Perrière L., Guillot I., Hocini A. Microstructural investigation of plastically deformed Ti₂₀Zr₂₀Hf₂₀Nb₂₀Ta₂₀ high entropy alloy by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. *Materials Characterization*. 2015;108:1–7.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.08.007>
 32. Jia Y., Wang G., Wu S., Mu Y., Yi Y., Jia Y., Liaw P.K., Zhang T., Liu C.-T. A lightweight refractory complex concentrated alloy with high strength and uniform ductility. *Applied Materials Today*. 2022;27:101429.
<https://doi.org/10.1016/J.APMT.2022.101429>
 33. Yurchenko N., Panina E., Zhrebtsov S., Stepanov N. Design and characterization of eutectic refractory high entropy alloys. *Materialia*. 2021;16:101057.
<https://doi.org/10.1016/J.MTLA.2021.101057>
 34. Stepanov N.D., Yurchenko N.Yu., Skibin D.V., Tikhonovsky M.A., Salishchev G.A., Structure and mechanical properties of the AlCr_xNbTiV ($x = 0, 0.5, 1, 1.5$) high entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015;652:266–280.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.224>
 35. Yurchenko N., Panina E., Tikhonovsky M., Salishchev G., Zhrebtsov S., Stepanov N. A new refractory Ti–Nb–Hf–Al high entropy alloy strengthened by orthorhombic phase particles. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2020;92:105322.
<https://doi.org/10.1016/J.IJRMHM.2020.105322>
 36. Senkov O.N., Senkova S.V., Woodward C., Miracle D.B. Low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr–Nb–Ti–V–Zr system: Microstructure and phase analysis. *Acta Materialia*. 2013;61(5):1545–1557.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.11.032>
 37. Senkov O.N., Senkova S.V., Miracle D.B., Woodward C. Mechanical properties of low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr–Nb–Ti–V–Zr system. *Journal of Materials Science and Engineering*. 2013;565:51–62.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.12.018>
 38. Ren X., Li Y., Qi Y., Wang B. Review on preparation technology and properties of refractory high entropy alloys. *Materials*. 2022;15(8):2931.
<https://doi.org/10.3390/ma15082931>
 39. Shojaei Z., Khayati G.R., Darezereshki E. Review of electrodeposition methods for the preparation of high-entropy alloys. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2022;29:1683–1696.
<https://doi.org/10.1007/s12613-022-2439-y>
 40. Санин В.Н., Юхвид В.И., Икорников Д.М., Андреев Д.Е., Сачкова Н.В., Алымов М.И. СВС-металлургия литых высокоэнтروпийных сплавов на основе переходных металлов. *Доклады Академии наук*. 2016;470(4):421–426.
<https://doi.org/10.7868/S0869565216280124>
Sanin V.N., Yukhvid V.I., Ikornikov D.M., Andreev D.E., Sachkova N.V., Alymov M.I. SHS metallurgy of high-entropy transition metal alloys. *Doklady Physical Chemistry*. 2016;470:145–149.
<https://doi.org/10.1134/S001250161610002X>
 41. Санин В.Н., Икорников Д.М., Голосова О.А., Андреев Д.Е., Юхвид В.И. Центробежная СВС-металлургия легированных высокоэнтропийных литых сплавов на основе системы Co–Cr–Fe–Ni–Mn–(X). *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020;(3):59–71.
<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2020-3-59-71>
Sanin V.N., Ikornikov D.M., Golosova O.A., Andreev D.E., Yukhvid V.I. Centrifugal metallurgical SHS of

- cast Co–Cr–Fe–Ni–Mn–(X) alloys. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2020;61(4):436–445.
<https://doi.org/10.3103/S1067821220040070>
42. Санин В.Н., Икорников Д.М., Голосова О.А., Андреев Д.Е., Санин В.В., Юхвид В.И. Центробежная СВС-металлургия литых высокоэнтропийных сплавов системы Co–Cr–Fe–Ni–Mn, упрочняемых структурными выделениями на основе боридов и силицидов Mo и Nb. *Физическая мезомеханика*. 2021;24(4):73–82.
<https://doi.org/10.24412/1683-805X-2021-4-73-82>
- Sanin V.N., Ikornikov D.M., Golosova O.A., Andreev D.E., Yuhvid V.I. Centrifugal SHS metallurgy of cast Co–Cr–Fe–Ni–Mn high-entropy alloys strengthened by precipitates based on Mo and Nb borides and silicides. *Physical Mesomechanics*. 2021;24(6):692–700.
<https://doi.org/10.1134/S1029959921060072>
43. Kubanova A.N., Ikornikov D.M., Sanin V.D., Martynov D.A. Cast Mo–Cr, W–Cr, and Cr–Al master alloys by gravity-assisted SHS metallurgy. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2024;33(4):295–302.
<https://doi.org/10.3103/S1061386224700274>
44. Sanin V., Andreev D., Ikornikov D., Yuhvid V. Cast intermetallic alloys and composites based on them by combined centrifugal casting – SHS process. *Open Journal of Metal*. 2013;3(2B):12–24.
<https://doi.org/10.4236/ojmetal.2013.32A2003>
45. Мартынов Д.А., Санин В.Н. Центробежная установка для получения литых материалов методами центробежного СВС-литья: Патент 2814351 (РФ). 2024.
46. Shiryayev A.A. Thermodynamic of SHS: modern approach. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 1995;4(4):351–362.
47. Шариев А.А. Особенности использования метода термодинамического анализа при исследовании процессов СВС. *Инженерно-физический журнал*. 1993;65(4):412–419.
- Shiryayev A.A. Distinctive features of thermodynamic analysis in SHS investigations. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 1993;65:957–962.
<https://doi.org/10.1007/BF00862765>
48. Gorr B., Schellert S., Müller F., Christ H.J., Kauffmann A., Heilmair M. Current status of research on the oxidation behavior of refractory high entropy alloys. *Advanced Engineering Materials*. 2021;23(5):2001047.
<https://doi.org/10.1002/adem.202001047>
49. Waseem O.A., Ryu H.J. Combinatorial synthesis and analysis of $\text{Al}_x\text{Ta}_y\text{V}_z\text{--Cr}_{20}\text{Mo}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{10}$ and $\text{Al}_{10}\text{CrMo}_x\text{NbTiZr}_{10}$ refractory high-entropy alloys: Oxidation behavior. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;828:154427.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154427>
50. Yurchenko N., Panina E., Zherebtsov S., Stepanov N. Oxidation behaviour of refractory $(\text{HfCo})_{100-x}(\text{NbMo})_x$ high-entropy alloys with a bcc+B2 structure. *Applied Sciences*. 2023;13(16):9336. <https://doi.org/10.3390/app13169336>

Сведения об авторах



Information about the Authors

Владимир Николаевич Санин – д.т.н., гл. науч. сотрудник лаборатории жидкофазных СВС-процессов и литых материалов Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерзханова Российской академии наук (ИСМАН)

ORCID: 0000-0001-8402-4605

E-mail: svn@ism.ac.ru

Денис Михайлович Икорников – инженер-исследователь, мл. науч. сотрудник лаборатории жидкофазных СВС-процессов и литых материалов ИСМАН

ORCID: 0000-0002-8082-4442

E-mail: denis-ikornikov@yandex.ru

Алина Олеговна Сивакова – аспирант, мл. науч. сотрудник лаборатории физического материаловедения ИСМАН

ORCID: 0009-0000-7292-5887

E-mail: sivakovaalina@yandex.ru

Дмитрий Юрьевич Ковалев – д.ф.-м.н., заведующий лабораторией рентгеноструктурных исследований, гл. науч. сотрудник ИСМАН

ORCID: 0000-0002-8285-5656

E-mail: kovalev@ism.ac.ru

Сергей Леонидович Сяляков – к.т.н., ст. науч. сотрудник лаборатории жидкофазных СВС-процессов и литых материалов ИСМАН

E-mail: ssl@ism.ac.ru

Милена Денисовна Панова – мл. науч. сотрудник лаборатории металлургических процессов АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет»

E-mail: MDPanova@rosatom.ru

Vladimir N. Sanin – Dr. Sci. (Eng.), Chief Researcher of the Laboratory of liquid-phase SHS processes and cast materials of Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN)

ORCID: 0000-0001-8402-4605

E-mail: svn@ism.ac.ru

Denis M. Ikornikov – Research Engineer, Junior Researcher of the Laboratory of liquid-phase SHS processes and cast materials, ISMAN

ORCID: 0000-0002-8082-4442

E-mail: denis-ikornikov@yandex.ru

Alina O. Sivakova – Postgraduate Student, Junior Researcher of the Laboratory of physical materials science, ISMAN

ORCID: 0009-0000-7292-5887

E-mail: sivakovaalina@yandex.ru

Dmitry Yu. Kovalev – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Head of the Laboratory of X-ray investigation, Chief Researcher, ISMAN

ORCID: 0000-0002-8285-5656

E-mail: kovalev@ism.ac.ru

Sergey L. Silyakov – Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Laboratory of liquid-phase SHS processes and cast materials, ISMAN

E-mail: ssl@ism.ac.ru

Milena D. Panova – Junior Researcher of the Laboratory of metallurgical processes of JSC “State Scientific Research and Design Institute of the Rare Metal Industry “Giredmet”

E-mail: MDPanova@rosatom.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

В. Н. Санин – формирование основной концепции, определение целей и задач исследования, руководство исследованием, организация работ, обсуждение результатов исследования, подготовка текста статьи.

Д. М. Икорников – термодинамический анализ, проведение исследований по синтезу сплавов, сбор и анализ экспериментальных данных, обработка результатов, подготовка текста статьи.

А. О. Сивакова – микроструктурный анализ синтезированных сплавов, анализ данных, обработка результатов, подготовка текста статьи.

Д. Ю. Ковалев – рентгенофазовый анализ синтезированных сплавов, аналитическая обработка полученных данных, обработка результатов, подготовка текста статьи.

С. Л. Силяков – сбор и анализ экспериментальных данных, обработка результатов и их подготовка для статьи.

М. Д. Панова – исследование окислительной стойкости синтезированных сплавов, аналитическая обработка полученных данных, обработка результатов, подготовка текста статьи.

V. N. Sanin – developed the main concept, defined the aims and objectives of the study, supervised the research, organized the work, discussed the findings, and prepared the manuscript.

D. M. Ikornikov – performed the thermodynamic analysis, conducted alloy synthesis experiments, collected and analyzed experimental data, processed the results, and contributed to manuscript preparation.

A. O. Sivakova – carried out microstructural analysis of the synthesized alloys, analyzed and processed the data, and contributed to manuscript preparation.

D. Yu. Kovalev – conducted X-ray phase analysis of the synthesized alloys, processed and interpreted the data, and contributed to manuscript preparation.

S. L. Silyakov – collected and analyzed experimental data, processed the results, and prepared them for inclusion in the manuscript.

M. D. Panova – investigated the oxidation resistance of the synthesized alloys, processed and interpreted the data, and contributed to manuscript preparation.

Статья поступила 26.02.2025 г.
Доработана 15.04.2025 г.
Принята к публикации 17.04.2025 г.

Received 26.02.2025
Revised 15.04.2025
Accepted 17.04.2025



УДК 544.452 + 621.762.2 + 666.3

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-5-36-50>

Научная статья

Research article



Применение политетрафторэтилена в азидном самораспространяющемся высокотемпературном синтезе высокодисперсной смеси керамических порошков TiN–SiC

И. А. Уварова¹, А. П. Амосов¹✉, Ю. В. Титова¹, А. А. Ермошкин²

¹ Самарский государственный технический университет
Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

² ООО «ИТ-Сервис»

Россия, 443001, г. Самара, ул. Ульяновская/Ярмарочная, 52/55

✉ egundor@yandex.ru

Аннотация. Карбид кремния (SiC) и нитрид титана (TiN) относятся к широко используемым неоксидным керамическим материалам с малой плотностью и высокими значениями температуры плавления, твердости, износостойкости, жаропрочности, коррозионной стойкости. Однако керамика из однофазного карбида кремния имеет ряд недостатков, препятствующих ее более широкому применению. Наиболее важная причина создания композиционной керамики TiN–SiC заключается в добавлении электропроводной фазы TiN в неэлектропроводную фазу карбида кремния для существенного снижения его высокого удельного электрического сопротивления с улучшением при этом спекаемости, физических и механических свойств композиционной керамики на основе SiC. Работа посвящена усовершенствованию простого энергосберегающего метода азидного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) композиций высокодисперсных (<1 мкм) порошков TiN–SiC из смесей исходных порошковых реагентов (шихт) азиды натрия (NaN₃), титана, кремния и углерода за счет использования активирующей и карбидизирующей добавки порошкового политетрафторэтилена (ПТФЭ). Эти 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 морфология и фазовый состав продуктов горения. Использование добавки ПТФЭ позволило устранить недостатки традиционного азидного СВС композиций TiN–SiC с применением галогенидных солей (NH₄)₂TiF₆, Na₂SiF₆ и (NH₄)₂SiF₆. При сохранении высокой дисперсности синтезированных композиций порошков TiN–SiC их фазовый состав стал значительно ближе к теоретическому составу, существенно увеличилось содержание карбида кремния в синтезированном продукте TiN–SiC при уменьшении содержания или полном устранении примеси побочной фазы нитрида кремния Si₃N₄.

Ключевые слова: нитрид титана, 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., Ермошкин А.А. Применение политетрафторэтилена в азидном самораспространяющемся высокотемпературном синтезе высокодисперсной смеси керамических порошков TiN–SiC. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2025;19(5):36–50.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-5-36-50>

Polytetrafluoroethylene-activated azide self-propagating high-temperature synthesis of a highly dispersed TiN–SiC powder composition

I. A. Uvarova¹, A. P. Amosov¹ , Yu. V. Titova¹, A. A. Ermoshkin²

¹Samara State Technical University

244 Molodogvardeiskaya Str., Samara 443100, Russia

²IT-Service LLC

52/55 Ulyanovskaya/Yarmarochnaya Str., Samara 443001, Russia

 egundor@yandex.ru

Abstract. Silicon carbide (SiC) and titanium nitride (TiN) are widely used non-oxide ceramics characterized by low density and high melting point, hardness, wear resistance, high-temperature strength, and corrosion resistance. However, single-phase silicon carbide ceramics have a number of drawbacks that limit their wider application. The main reason for developing TiN–SiC composite ceramics lies in the introduction of an electrically conductive TiN phase into the electrically non-conductive silicon carbide phase, which makes it possible to significantly reduce the high specific electrical resistivity of SiC while improving the sinterability, as well as the physical and mechanical properties of SiC-based composite ceramics. This study focuses on improving a simple and energy-efficient method of azide self-propagating high-temperature synthesis (SHS) for producing highly dispersed ($<1\ \mu\text{m}$) TiN–SiC powder compositions from charge mixtures consisting of sodium azide (NaN_3), titanium, silicon, and carbon powders, through the use of powdered polytetrafluoroethylene (PTFE) as an activating and carbiding additive. The bulk and pressed charges were combusted in a reactor under a nitrogen pressure of 3 MPa. The maximum pressure and the yield of solid combustion products were measured. The morphology and phase composition of the combustion products were determined using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The use of the PTFE additive eliminated the shortcomings of the traditional azide SHS of TiN–SiC compositions involving halide salts ($(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, Na_2SiF_6 , and $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$). While maintaining the high dispersity of the synthesized TiN–SiC powder compositions, their phase composition became much closer to the theoretical one: the silicon carbide content in the synthesized TiN–SiC product increased substantially, while the amount of the secondary phase of silicon nitride (Si_3N_4) decreased or was completely eliminated.

Keywords: titanium nitride, silicon carbide, powder compositions, self-propagating high-temperature synthesis (SHS), sodium azide, polytetrafluoroethylene (PTFE), combustion products, composition, structure

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., Ermoshkin A.A. Polytetrafluoroethylene-activated azide self-propagating high-temperature synthesis of a highly dispersed TiN–SiC powder composition. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2025;19(5):36–50. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-5-36-50>

Введение

Карбид кремния (SiC) относится к наиболее широко применяемым неоксидным керамическим материалам благодаря малой плотности ($3100\ \text{кг/м}^3$) и высоким значениям таких характеристик, как температура плавления (тугоплавкость), твердость, износостойкость, теплопроводность, термостабильность размеров, жаропрочность, жаростойкость, коррозионная стойкость. В результате область его использования расширяется от традиционных применений: материалы абразивных и режущих инструментов, механических уплотнений, дисковых тормозов, компонентов турбин, носителей катализаторов, нагревательных элементов, источников углерода и кремния для производства стали, фильтров для расплавленных металлов и газов, литейных тиглей – до более современных применений: композитная броня для защиты военной техники и в противоположных жиле-

тах, детали для обработки полупроводников, материалы зеркал астрономических телескопов и других оптических систем, матрицы для частиц ядерного топлива и их оболочки, силовые электронные устройства [1; 2].

Однако керамика из однофазного карбида кремния имеет ряд недостатков, препятствующих его использованию [3]. Во-первых, это сравнительно низкие значения прочности при изгибе (в среднем $450\ \text{МПа}$) и вязкости разрушения ($2,8\ \text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$), что делает карбид кремния хрупким при ударных нагрузках. Существует мнение, что повышение ударной прочности позволило бы карбиду кремния конкурировать с конструкционными материалами на основе нитрида кремния, которые имеют хорошую прочность при изгибе (на уровне $750\ \text{МПа}$) и сравнительно высокую вязкость разрушения (в среднем $5,3\ \text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$) [4; 5]. Во-вторых, тугоплавкость карбида кремния (температуры плавления $2730\text{--}2830\ ^\circ\text{C}$ с разложением),

обусловленная сильными ковалентными связями его атомов с низкой способностью их к самодиффузии, приводит к низкой спекаемости карбида кремния из порошков и необходимости применения очень высоких температур (от 2100 до 2200 °С) при твердофазном спекании без давления, что сопровождается более грубой микроструктурой и ухудшением механических свойств [4; 6]. В-третьих, высокое удельное электрическое сопротивление карбида кремния (10^6 – 10^{11} Ом·см), который является полупроводником, делает невозможным изготовление из него деталей сложной формы с помощью недорогого метода электроэрозионной обработки вместо механической обработки высокотвердого (20–30 ГПа) карбида кремния с использованием дорогого алмазного инструмента, что также ограничивает применение SiC [4; 7]. Кроме этого, при использовании керамики SiC в торцевых механических уплотнениях пар трения удельное электрическое сопротивление керамики должно быть менее 10^3 Ом·см для предупреждения накопления трибоэлектрического заряда, который образуется при трении торцов в процессе эксплуатации и может вызвать электрохимическую коррозию [8].

К настоящему времени предпринято много усилий для устранения перечисленных недостатков однофазной керамики SiC путем введения добавок вторичных фаз, применения различных технологий обработки и спекания, использования порошков исходного карбида кремния различных политипов (модификаций α -SiC и β -SiC) и их дисперсности, применения других подходов [1–9]. В итоге лучшим решением признано использование добавок вторичных фаз, т.е. переход от однофазной керамики SiC к композиционным керамическим материалам на основе SiC, так как неоднократно доказано, что применение оксидных, карбидных, боридных и нитридных добавок приводит к улучшению спекаемости, физических и механических свойств керамики на основе SiC [6; 9].

Двумя основными методами спекания керамики SiC, основанными на использовании добавок, являются твердофазное спекание и жидкофазное спекание. Для твердофазного спекания требуются добавки, которые снижают энергетический уровень SiC и уплотняют его [6]. Углерод, бор, алюминий, карбид титана (TiC), карбид бора (B_4C) и диборид титана (TiB_2) являются одними из наиболее известных добавок в этой системе [8–13]. Но даже при использовании этих добавок температура спекания по-прежнему высока, а уплотнение SiC остается сложной задачей [6; 9]. Кроме того, например, керамика SiC с добавлением углерода/графена не подходит для изготовления деталей для обработки полупроводников из-за вредного воздействия углерода

на последующую обработку деталей методом химического вакуумного осаждения, а добавки алюминия могут попасть в готовые полупроводниковые изделия и ухудшить их эксплуатационные характеристики [7].

Жидкофазное спекание – наиболее часто используемый метод изготовления деталей из SiC. Наличие жидкой фазы ускоряет массообмен, а также сокращает время и снижает температуру спекания до уровня $t = 1800$ – 1900 °С [4; 6]. Конечный продукт обычно имеет однородную структуру и мелкозернистость, а его физические и механические свойства вполне приемлемы. Наиболее распространенной добавкой в этой системе является смесь оксидов алюминия и иттрия ($5Al_2O_3 \cdot 3Y_2O_3$), при использовании которой образуется расплавленная фаза иттрий-алюминиевого граната YAG ($Al_5Y_3O_{12}$), улучшающая спекаемость и снижающая температуру спекания. В конечном итоге образование фазы YAG увеличивает плотность, а также улучшает механические свойства керамики на основе SiC за счет таких механизмов упрочнения, как отклонение трещины, образование мостиков между трещинами, фазовое превращение, укрепление границ зерен и изменение механизма разрушения с межзеренного на трансзеренный [6]. В последние годы в дополнение к смеси оксидов Al_2O_3 – Y_2O_3 стали применяться другие добавки для дальнейшего улучшения механических и физических свойств, а также микроструктуры керамики на основе карбида кремния: MgO, CaO, TiO_2 , La_2O_3 и SiO_2 из группы оксидов, TiC из карбидов, TiB_2 и ZrB_2 из боридов, AlN и TiN из нитридов [4; 6; 9]. Каждая из этих добавок придает керамике SiC особые свойства, а их использование в основном подавляет рост зерен матрицы, улучшает физико-механические свойства, активизирует механизмы повышения вязкости разрушения.

Одним из перспективных направлений изготовления керамики SiC, пригодной для электроэрозионной обработки, является легирование кристаллической решетки SiC атомами азота (N-легирование) [7]. За счет N-легирования с помощью жидкой фазы удельное электрическое сопротивление спеченной SiC-керамики может быть снижено на 10 порядков ($10^8 \rightarrow 10^{-2}$ Ом·см) [14]. N-легирование может быть осуществлено как путем спекания в газообразном азоте, так и путем использования добавок нитридов в качестве источника атомов азота. Газообразный N_2 препятствует массопереносу и приводит к низкой плотности спеченной керамики SiC [15], поэтому более перспективно применение добавок нитридных фаз. При этом надо учесть, что, например, добавление 1 мас. % AlN снижает электрическое сопротивление керамики SiC на 4 порядка – с $1,7 \cdot 10^5$ до $8,3 \cdot 10^1$ Ом·см, однако приводит к появлению нежелательных примесей алюминия в керамике SiC [16]. В то же время добавление 50 об. % TiN уменьшает

удельное электрическое сопротивление на 9 порядков – с $2,0 \cdot 10^5$ Ом·см (0 % TiN) до $2,0 \cdot 10^{-4}$ Ом·см в композите SiC–50 об. % TiN благодаря совместному благоприятному действию эффекта N-легирования и электропроводящих границ зерен TiN [4; 17].

В связи с изложенным подробнее остановимся на использовании добавки порошка нитрида титана TiN, т.е. рассмотрим керамические композиты TiN–SiC. Подобно карбиду кремния, нитрид титана имеет высокую температуру плавления (2950 °C), хорошую коррозионную стойкость, довольно высокую твердость (20 ГПа), однако коренным образом отличается от SiC малым удельным электрическим сопротивлением ($22 \cdot 10^{-6}$ Ом·см) [18]. Последнее отличие и предопределило главный интерес в применении электропроводной керамической фазы TiN в качестве добавки в неэлектропроводную керамическую фазу карбида кремния – существенно снизить его высокое удельное электрическое сопротивление 10^6 – 10^{11} Ом·см до уровня менее 10^3 Ом·см, улучшив при этом спекаемость, физические и механические свойства керамики на основе SiC [6; 7; 9].

Одни из первых работ в этом направлении были посвящены исследованию влияния добавки нанопорошка TiN на характеристики спекания, микроструктуру и механические свойства керамики из карбида кремния [19; 20]. Смесь порошков α -SiC (размер частиц 0,5–1,0 мкм) в качестве матрицы, от 0 до 15 мас. % наночастиц TiN (средний размер частиц 20 нм) в роли упрочняющей фазы и 10 мас. % ($5\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Y}_2\text{O}_3$) в качестве спекающих добавок прессовалась методом холодного изостатического прессования при давлении 250 МПа в прямоугольные образцы и жидкофазно спекалась при $t = 1950$ °C ($\tau = 15$ мин), а затем при $t = 1850$ °C ($\tau = 1$ ч) [19]. Было показано, что добавление наночастиц TiN замедляет рост зерен керамики, а реакции TiN с SiC и Al_2O_3 с образованием новых фаз TiC и AlN в определенном диапазоне добавки улучшают свойства керамики из карбида кремния. Содержание 5 мас. % нано-TiN приводит к наиболее однородной микроструктуре, наиболее высокой плотности и прочности при изгибе 686 МПа. Положительное влияние добавки нанопорошка TiN было показано также и в работе [20] на примере керамики на основе SiC, изготовленной методом спекания без давления. Введение наночастиц TiN привело к повышению твердости по Виккерсу с 18,19 до 26,65 ГПа, прочность при изгибе варьировалась от 416 до 1122,81 МПа, а наивысшее значение трещиностойкости составило $8,69 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

Однако в последующих работах было отмечено, что применение нанопорошков при изготовлении керамики на основе карбида кремния усложняет процесс изготовления и удорожает стоимость этой

керамики из-за высокой цены исходных нанопорошков [4; 13; 21], поэтому стали проводиться исследования с использованием более крупных и дешевых высокодисперсных порошков TiN с размером частиц до 1 мкм. Образцы керамики на основе SiC изготавливались методом горячего прессования при температуре 2000 °C ($\tau = 3$ ч) и давлении газа азота 40 МПа из смеси порошков β -SiC (~0,5 мкм) и 2 или 4 об. % TiN (~1,0 мкм), а также спекающей добавки 2 об. % Y_2O_3 [21]. При исследовании фазового состава и структуры спеченных образцов были обнаружены в основном зерна β -SiC и следы кластеров α -SiC и Ti_2CN между зернами β -SiC. Высокопроводящие кластеры *in situ* образовавшейся фазы Ti_2CN способствовали существенному снижению удельного электрического сопротивления образцов SiC до $2,4 \cdot 10^{-3}$ и $1,8 \cdot 10^{-4}$ Ом·см при содержании 2 и 4 об. % TiN соответственно. В другой работе этих же авторов [17] содержание добавки TiN в смеси тех же самых порошков было увеличено (0, 3, 12, 20 и 25 об. %) и спекание было произведено без приложения давления при $t = 1950$ °C в атмосфере азота. Также все образцы керамических композитов были спечены до плотности ≥ 98 % от теоретической, а их удельное электрическое сопротивление уменьшалось с повышением исходного содержания TiN и достигало минимальной величины $8,6 \cdot 10^{-4}$ Ом·см при содержании 25 об. % TiN. Высокая электропроводность композитов была обусловлена *in situ* синтезом электропроводящей фазы Ti_2CN и ростом зерен SiC, легированных N, в процессе спекания без давления. Прочность при изгибе, вязкость разрушения и твердость по Виккерсу композита, изготовленного с 25 об. % TiN, составили 430 МПа, $4,9 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ и 23,1 ГПа соответственно при комнатной температуре.

В работе [4] методом горячего прессования при $t = 1900$ °C изготавливались керамические композиты на основе SiC (~0,7 мкм) с еще большим различным содержанием TiN (0–50 мас. %, 0,8–1,2 мкм) с использованием добавок для спекания Al_2O_3 и Y_2O_3 . При этом была достигнута плотность образцов композитов более 98 % от теоретической плотности. Удельное электрическое сопротивление уменьшалось с $2,0 \cdot 10^5$ Ом·см (0 % TiN) по мере увеличения доли TiN и выходило на плато уровня $2,0 \cdot 10^{-4}$ Ом·см при содержании 40–50 мас. % TiN. Прочность при изгибе при этом постепенно увеличивалась с повышением содержания TiN и достигала максимального значения 921 МПа при 40 мас. % TiN по сравнению с 616 МПа для исходного SiC (0 % TiN).

Другие результаты по применению добавки TiN были получены при изготовлении керамики на основе SiC методом твердофазного спекания без давления в графитовой печи сопротивления при

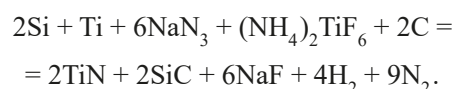
значительно более высокой температуре 2100 °C в течение 2 ч в потоке газа аргона из предварительно спрессованных смесей порошков α -SiC (~0,5 мкм) + (1÷10) мас. % TiN (~1 мкм) + 2,5 % C + 0,7 % B₄C (~0,5 мкм) [7]. Содержание TiN до 1 мас. % приводило к относительной плотности >97 %, тогда как при дальнейшем увеличении доли нитрида наблюдались большие остаточные поры и очень низкая относительная плотность. Например, относительная плотность резко снижалась до 60 % при содержании нитрида ≥5 мас. %, предположительно, из-за вредного действия повышенного газовыделения N₂ при разложении нитрида титана. N-легирование, полученное из TiN, привело к уменьшению удельного электрического сопротивления всего на один порядок – до значения 9,0·10⁶ Ом·см при содержании TiN, составляющем 1 мас. %.

Таким образом, результаты по применению добавки TiN при изготовлении керамики на основе SiC зависят от метода изготовления этой керамики, состава смесей исходных порошков и количества добавки TiN. Положительные результаты по существенному снижению удельного электрического сопротивления SiC и повышению механических свойств были получены при использовании методов горячего прессования и спекания без давления в атмосфере азота при температуре не выше 2000 °C из смесей высокодисперсных порошков SiC и TiN с размером частиц не более 1–2 мкм со спекающими добавками Al₂O₃ и Y₂O₃ при содержании порошка TiN от 1 до 50 мас. %.

В приведенных выше работах для получения керамических композитов SiC–TiN использовался самый простой и распространенный *ex situ* подход, заключающийся в механическом смешивании готовых порошков SiC и TiN, их уплотнении и спекании. Однако, во-первых, готовые высокодисперсные керамические порошки дороги – например, в промышленных масштабах высокодисперсные порошки TiN получают на сложном оборудовании энергоемкими методами плазмохимического синтеза и осаждения из газовой фазы восстановлением паров четыреххлористого титана аммиаком при $t = 900\div1000$ °C [22; 23]. Во-вторых, исходные высокодисперсные порошки очень трудно смешать механически до состояния однородной смеси из-за склонности их частиц образовывать прочные агломераты, которые трудно разрушить при смешивании. В связи с этим для получения композитов SiC–TiN из высокодисперсных порошков предпочтителен *in situ* подход, заключающийся в химическом синтезе частиц порошковых компонентов SiC и TiN в объеме композита из смеси исходных, гораздо более дешевых реагентов при хорошем перемешивании синтезированных частиц [24–26]. Ради справедливости необходимо отметить, что пока

in situ методы используются для изготовления композиционных высокодисперсных порошков в лабораторных условиях и не применяются в промышленном производстве, где по-прежнему производят только монофазные керамические порошки, а композитные керамические порошки получают традиционным *ex situ* подходом смешивания и измельчения составляющих их монофазных порошков [25; 26]. Тем не менее *in situ* химические методы синтеза композитных высокодисперсных порошков являются передовыми и требуют дальнейшего расширения и индустриализации. Когда эта цель будет достигнута, высококачественные композитные высокодисперсные порошки станут коммерчески доступными, что, как ожидается, положительно скажется на эксплуатационных характеристиках производимой композитной керамики [25; 26].

Среди *in situ* методов химического синтеза высокодисперсных керамических порошков и их композиций выделяется своей простотой и энергоэффективностью метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), основанный на горении смесей недорогих исходных реагентов [27–29]. В работе [29] представлены полученные ранее при участии авторов настоящей статьи результаты исследования применения такой разновидности СВС, как азидный СВС, в системах Si–Ti–C–NaN₃–галоидная соль с использованием порошков кремния (Si), титана (Ti), технического углерода (C), азид натрия (NaN₃) как азотирующего реагента и галоидных солей (NH₄)₂TiF₆, Na₂SiF₆ и (NH₄)₂SiF₆ в качестве активирующей газифицирующей добавки. Для получения композиций высокодисперсных порошков TiN–SiC с 5 мольными соотношениями целевых фаз TiN:SiC = 4:1, 2:1, 1:1, 1:2 и 1:4 были составлены соответствующие стехиометрические уравнения вида



Из 15 стехиометрических уравнений здесь для краткости показано только одно уравнение с использованием галоидной соли (NH₄)₂TiF₆ для мольного соотношения целевых фаз TiN:SiC = 1:1. Смеси исходных реагентов (шихты), соответствующие этим 15 стехиометрическим уравнениям, сжигались в насыпном виде в реакторе азидного СВС с давлением газообразного азота в нем 4 МПа. Охлажденный продукт горения извлекался из реактора, разрушался до сыпучего порошкообразного состояния в фарфоровой ступке и отмывался водой от побочного продукта – фторида натрия (NaF). В большинстве случаев продукт горения представлял собой высокодисперсный порошок сложного состава в виде смеси

субмикронных (0,1–1,0 мкм) частиц равноосной формы и волокон. Фазовый состав промытых продуктов горения представлен в табл. 1 в сравнении с теоретическим составом композиций целевых фаз TiN–SiC при разных мольных соотношениях этих фаз согласно этим 15 стехиометрическим уравнениям.

Как видно из табл. 1, фазовые составы синтезированных композиций существенно отличались от расчетных теоретических составов композиций TiN–SiC значительно меньшей долей карбида кремния или его отсутствием совсем (от 0 до 49,4 мас. % SiC вместо 13,9–72,1 мас. % согласно стехиометрическим уравнениям), а также наличием большого количества примеси побочной фазы нитрида кремния (от 12,3 до 54,2 мас. %) модификаций α и β , отсутствующих в теоретическом составе композиций TiN–SiC. Особенно мало образовывалось SiC или не образовывалось вовсе при использовании галоидной соли $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$. Следует также отметить наличие в полученном продукте азидного CBC сравнительно небольшого количества примесей свободных кремния и углерода (не более 1,4 мас. %) или полное отсутствие этих примесей.

Как также показано в работе [29], при применении традиционного подхода азидного CBC с использова-

нием активирующих добавок газифицирующихся галоидных солей $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, AlF_3 и NH_4F для получения другой композиции высокодисперсных порошков AlN–SiC возникают аналогичные проблемы по несоответствию экспериментального состава продуктов азидного CBC теоретическому расчетному составу согласно стехиометрическим уравнениям для мольных соотношений целевых фаз AlN:SiC = 4:1, 2:1, 1:1, 1:2 и 1:4. Содержание экспериментально полученной целевой фазы SiC было в среднем в 2 раза меньше теоретического значения, и в значительных количествах присутствовала нежелательная побочная фаза нитрида кремния Si_3N_4 . Эти проблемы были решены недавно в нашей работе [30] за счет применения в азидном CBC композиции порошков AlN–SiC в качестве активирующей карбидизирующей добавки порошкового политетрафторэтилена (ПТФЭ) $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$ вместо указанных выше добавок галоидных солей. Частичная замена 0,1 мол. углерода на 0,05 мол. ПТФЭ в составе карбидизирующей смеси $0,9\text{C} + 0,05\text{C}_2\text{F}_4$ с использованием азида натрия в роли активирующей азотирующей добавки в количестве, необходимом для нейтрализации фтора, выделяющегося при полном разложении ПТФЭ, привела к тому, что при сохранении высокой дисперсности

Таблица 1. Теоретический и экспериментальный фазовые составы промытых твердых продуктов азидного CBC композиции TiN–SiC [29]

Table 1. Theoretical and experimental phase composition of washed solid products of azide SHS of the TiN–SiC composition [29]

TiN:SiC (моль)	Содержание, мас. %							
	Теория		Эксперимент					
	TiN	SiC	TiN	SiC	$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	Si	C
Галоидная соль $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$								
4:1	86,1	13,9	87,7	—	5,6	6,7	—	—
2:1	75,6	24,4	80,0	—	14,0	6,0	—	—
1:1	60,7	39,3	45,8	—	49,8	4,4	—	—
1:2	43,6	56,4	41,2	6,4	43,9	7,6	0,9	—
1:4	27,9	72,1	28,8	19,9	42,5	7,4	1,4	—
Галоидная соль $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$								
4:1	86,1	13,9	61,0	4,0	27,0	7,0	1,0	—
2:1	75,6	24,4	71,0	—	18,0	9,0	1,2	0,8
1:1	60,7	39,3	54,7	16,0	17,4	11,9	—	—
1:2	43,6	56,4	40,0	31,0	19,0	9,0	1,0	—
1:4	27,9	72,1	24,2	49,4	21,1	5,0	0,3	—
Галоидная соль Na_2SiF_6								
4:1	86,1	13,9	76,0	—	19,0	5,0	—	—
2:1	75,6	24,4	64,0	10,0	17,0	9,0	—	—
1:1	60,7	39,3	54,0	20,0	15,0	11,0	—	—
1:2	43,6	56,4	42,0	34,0	16,0	8,0	—	—
1:4	27,9	72,1	23,0	49,0	21,0	6,0	1,0	—

синтезированных композиций порошков AlN–SiC их фазовый состав, особенно при использовании пресованных шихт, стал значительно ближе к задаваемому теоретическому составу, существенно выросло содержание фазы SiC, исчезли нежелательные побочные фазы нитрида кремния.

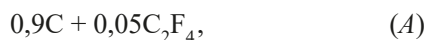
Аналогичный подход с частичной заменой 0,3 мол. углерода на 0,15 мол. ПТФЭ в составе карбидизирующей смеси $0,7C + 0,15C_2F_4$ был применен в другой нашей недавно опубликованной работе [31] для получения методом азидного СВС высокодисперсных композиций порошков Si_3N_4 –SiC с фазовым составом, близким к задаваемому теоретическому составу.

С учетом этих результатов, в настоящей работе с целью приближения состава синтезированной высокодисперсной смеси порошков TiN–SiC к теоретическому составу за счет увеличения содержания фазы карбида кремния и удаления нежелательной побочной фазы нитрида кремния аналогично вместо добавок галоидных солей был использован прием по частичной замене углерода на ПТФЭ в составе исходной смеси реагентов азидного СВС и проведено исследование продуктов горения системы Si–Ti–NaN₃–C–C₂F₄.

Методика исследований

Для исследования использовались следующие исходные реагенты (здесь и далее – мас. %): порошок кремния марки Кр00 (содержание основного вещества $\geq 99,9\%$, средний размер частиц $d = 40$ мкм); порошок титана марки ПТОМ-1 (98,0 %, $d = 30$ мкм); порошок азид 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).

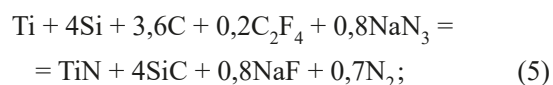
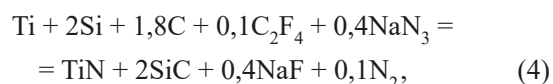
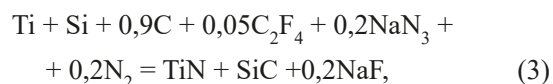
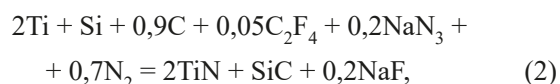
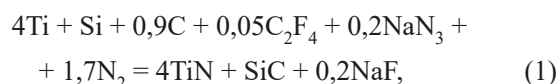
Как и в работах [30; 31], в соответствии с результатами работ [32; 33], для получения большого содержания SiC в синтезируемых здесь композитах TiN–SiC технический углерод частично замещался добавкой ПТФЭ в количестве 5, 10 и 15 %, что приводило к использованию карбидизирующих смесей технического углерода с ПТФЭ следующего состава, эквивалентных 1 молу карбидизирующего углерода:



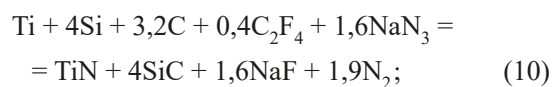
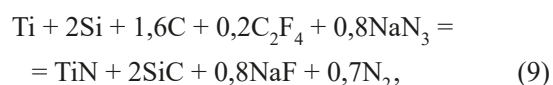
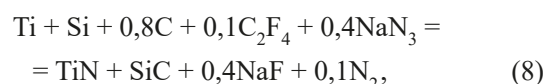
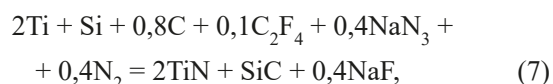
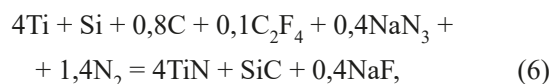
Азид натрия NaN₃ добавлялся в шихту в количестве, необходимом для нейтрализации фтора, выделяющегося при полном разложении ПТФЭ, и свя-

зывания фтора в водорастворимое соединение NaF, легко удаляемое из продукта азидного СВС водной промывкой. В результате стехиометрические уравнения азидного СВС смесей целевых фаз TiN–SiC для их 5 мольных соотношений (TiN:SiC = 4:1; 2:1; 1:1; 1:2; 1:4) с применением смесей (A)–(C) с ПТФЭ при сжигании в газообразном азоте получали следующий вид:

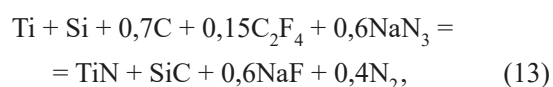
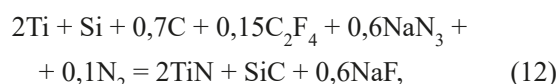
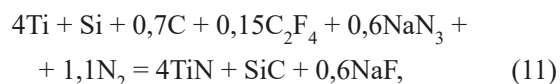
для карбидизирующей смеси (A):

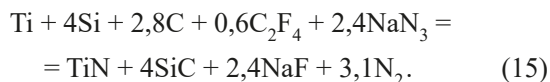
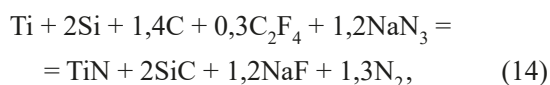


для карбидизирующей смеси (B):



для карбидизирующей смеси (C):





Смеси исходных реагентов уравнений (1)–(15) с массой от 23 до 37 г (в среднем 30 г) сжигали в реакторе азидного СВС объемом 4,5 л с начальным давлением газообразного азота в нем $P_0 = 3$ МПа как в насыпном виде в калчковом 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. (Давление газообразного азота 3 МПа и давление прессования 7 МПа брикетов шихты диаметром 30 мм выбраны в соответствии с результатами работы [33], в которой было показано, что в этих условиях частичная замена углерода на ПТФЭ приводит к полному протеканию реакции карбидизации кремния и образованию частиц SiC со средним размером около 200 нм). Горение инициировали электрической вольфрамовой спиралью. Максимальное давление газа ($P_{\max}$) в реакторе во время горения фиксировали по манометру. Охлажденный продукт горения извлекали из реактора, разрушали до сыпучего порошкообразного состояния в фарфоровой ступке и отмывали водой от побочного продукта – фторида натрия (NaF). Высушенный отмытый продукт горения взвешивали и по разнице между массой шихты (m_0) и массой отмытого продукта (m_k) определяли потерю массы (Δm , %), которую трактовали как разброс части твердых продуктов синтеза за пределы объема шихты газами, интенсивно выделяющимися при горении. (Эта оценка разброса продуктов является приближенной, так как не учитывает образование NaF в продуктах, а также потребление или выделение газообразного азота в реакторе согласно уравнениям (1)–(15). Такая оценка использовалась в наших предыдущих работах [30; 31], поэтому сохраним ее и здесь для возможности сравнения результатов по разбросу продуктов. Обсуждение правомерности применения этой оценки продолжим ниже в следующих разделах настоящей статьи).

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

Результаты экспериментального определения максимального давления в реакторе ($P_{\max}$) и потери массы (Δm) исходных насыпных и прессованных порошковых смесей (шихт) реакций (1)–(15), а также фазовых составов промытых твердых продуктов реакций представлены в табл. 2 как средние значения из трех экспериментов для каждой шихты.

Из сравнения результатов экспериментального определения фазовых составов промытых твердых продуктов реакций азидного СВС композиций TiN–SiC в табл. 1 и 2 видно существенное различие этих данных. В табл. 2 показано, что частичное замещение технического углерода добавкой ПТФЭ приводит к синтезу значительного большего количества карбида кремния SiC (от 13 до 72 %), чем в случае использования галоидных солей (в табл. 1 от 0 до 49,4 % SiC). Если в табл. 1 видны случаи полного отсутствия SiC в продуктах синтеза (0 %), то в табл. 2 таких случаев нет. При этом особенно важно то, что в табл. 2 экспериментальное количество карбида кремния (от 13 до 72 %) очень близко к расчетному теоретическому содержанию (от 13,9 до 72,1 %). Такое же существенное отличие и в содержании побочной фазы нитрида кремния Si_3N_4 модификаций α и β . Если суммарное количество этих модификаций Si_3N_4 в табл. 1 может быть очень большим (от 12,3 до 54,2 %), то в табл. 2 оно значительно меньше (от 0 до 18 %), а в некоторых случаях отсутствует совсем (0 %), что соответствует расчетам по стехиометрическим уравнениям. В табл. 2 видно, что примесь углерода свободного (C) полностью отсутствует, а примесь свободного кремния (Si) в большинстве случаев или отсутствует, или составляет доли процента, и только в 4 случаях из 30 содержание Si находится в пределах от 1 до 3,3 %. Подводя итоги сравнения данных табл. 1 и 2, можно утверждать, что результаты табл. 2 по экспериментальному содержанию целевых фаз TiN и SiC в продуктах синтеза азидного СВС с применением ПТФЭ значительно лучше соответствуют результатам теоретических расчетов по исходным стехиометрическим уравнениям, чем результаты табл. 1 для традиционного азидного СВС с применением галоидных солей $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, Na_2SiF_6 и $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ [29].

Но при этом в табл. 2 видны очень большие значения потери массы (разброса продуктов горения), особенно в случае применения насыпных шихт (от 42,0 до 88,7 %), и заметно меньшие их величины для прессованных шихт (от 17,7 до 77,5 %), в то время как при традиционном азидном СВС эти показатели

Таблица 2. Параметры горения шихт реакций (1)–(15) и теоретический и экспериментальный фазовые составы промытых твердых продуктов реакций для насыпных и прессованных шихт

Table 2. Combustion parameters of charge mixtures for reactions (1)–(15) and theoretical and experimental phase compositions of washed solid products for bulk and pressed charges

Уравнение реакции	TiN:SiC (моль)	$P_{\max}$, МПа	Δt , %	Содержание фаз в продуктах реакций, мас. %							
				Теория		Эксперимент					
				TiN	SiC	TiN	SiC	α -Si ₃ N ₄	β -Si ₃ N ₄	Si	Другое
Насыпные шихты											
Карбидизирующая смесь (А)											
(1)	4:1	5,33	73,5	86,1	13,9	71,3	13,0	—	—	—	15,7 Ti ₂ N
(2)	2:1	5,49	77,1	75,6	24,4	74,1	23,3	—	—	0,4	2,2 Ti
(3)	1:1	5,18	63,5	60,7	39,3	59,4	37,3	—	—	3,3	—
(4)	1:2	4,60	83,5	43,6	56,4	28,0	55,0	10,0	6,0	1,0	—
(5)	1:4	4,44	78,1	27,9	72,1	29,0	51,0	13,0	5,0	2,0	—
Карбидизирующая смесь (В)											
(6)	4:1	5,71	57,0	86,1	13,9	86,5	13,5	—	—	—	—
(7)	2:1	5,75	57,6	75,6	24,4	75,0	22,0	—	—	3,0	—
(8)	1:1	5,62	81,9	60,7	39,3	59,5	33,3	—	6,3	0,9	—
(9)	1:2	5,25	85,4	43,6	56,4	38,9	53,3	2,3	5,0	0,5	—
(10)	1:4	5,49	87,6	27,9	72,1	17,0	72,0	4,8	6,0	0,2	—
Карбидизирующая смесь (С)											
(11)	4:1	5,04	42,0	86,1	13,9	81,7	15,2	3,1	—	—	—
(12)	2:1	5,87	69,5	75,6	24,4	75,8	22,1	2,1	—	—	—
(13)	1:1	5,87	88,7	60,7	39,3	57,3	34,0	5,0	3,3	0,4	—
(14)	1:2	5,98	69,5	43,6	56,4	37,2	55,7	4,0	3,1	—	—
(15)	1:4	4,91	78,2	27,9	72,1	25,0	69,0	4,0	2,0	—	—
Прессованные шихты											
Карбидизирующая смесь (А)											
(1)	4:1	5,30	38,3	86,1	13,9	88,7	11,3	—	—	—	—
(2)	2:1	5,15	36,3	75,6	24,4	72,3	17,3	10,1	—	0,3	—
(3)	1:1	4,76	17,7	60,7	39,3	60,4	30,0	9,6	—	—	—
(4)	1:2	4,45	39,2	43,6	56,4	23,0	65,0	10,0	2,0	—	—
(5)	1:4	4,58	58,6	27,9	72,1	25,0	61,5	11,0	2,5	—	—
Карбидизирующая смесь (В)											
(6)	4:1	4,58	49,7	86,1	13,9	84,5	15,5	—	—	—	—
(7)	2:1	5,67	48,1	75,6	24,4	72,7	27,0	—	—	0,3	—
(8)	1:1	5,45	32,9	60,7	39,3	60,4	33,1	6,0	—	0,5	—
(9)	1:2	5,23	49,3	43,6	56,4	40,0	53,0	4,0	3,0	—	—
(10)	1:4	5,47	74,2	27,9	72,1	21,9	67,6	6,5	4,0	—	—
Карбидизирующая смесь (С)											
(11)	4:1	5,21	29,5	86,1	13,9	83,0	14,0	3,0	—	—	—
(12)	2:1	5,54	32,6	75,6	24,4	73,4	22,5	4,3	—	—	—
(13)	1:1	5,67	35,5	60,7	39,3	56,7	34,0	7,3	—	0,2	—
(14)	1:2	5,75	45,5	43,6	56,4	39,8	55,5	5,3	—	—	—
(15)	1:4	5,74	77,5	27,9	72,1	26,2	69,9	3,6	—	—	—

были намного меньше, например от 4,2 до 10,4 % при синтезе композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--SiC}$ из насыпных шихт с галоидной солью NH_4F [34]. Величины разброса продуктов в табл. 2 для TiN--SiC также значительно больше аналогичных величин при синтезе композиций AlN--SiC с применением карбидизирующей смеси (А) с ПТФЭ: от 0,2 до 38,9 % для насыпных шихт и от 0,1 до 26,3 % для прессованных шихт [30]. В то же время разброс продуктов в табл. 2 для смеси (С) близок к разбросу продуктов при синтезе композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--SiC}$ с использованием смеси (С) как из насыпных шихт (57,0–81,4 %), так и из прессованных шихт (12,6–80,4 %) [31].

Посмотрим теперь, как влияет учет образования NaF в продуктах, а также потребление или выделение газообразного азота в реакторе на оценку разброса массы продуктов горения. Сначала рассмотрим пример реакции (1) с потреблением газообразного азота и использованием насыпной шихты с большим значением разброса 73,5 % в табл. 2. Для этой реакции масса шихты $m_0 = 37,23$ г, масса промытого продукта $m_k = 9,83$ г. В правой части уравнения (1) содержание $0,2\text{NaF}$ составляет 2,92 %, или 0,29 г от массы $4\text{TiN} + \text{SiC}$, равной 9,83 г. Таким образом, масса непромытого продукта равна 10,12 г, в связи с чем с учетом массы NaF разброс массы продукта уменьшается с 73,5 до 72,8 %. Учет потребления газа азота проводим по левой части уравнения (1), в которой содержание газа $1,7\text{N}_2$ составляет 19,13 %, или 7,12 г от массы шихты 37,23 г. С учетом содержания потребляемого газа масса исходных реагентов в левой части уравнения (1) возрастает до 44,35 г, в связи с чем оценка разброса массы непромытого продукта, т.е. и с учетом массы NaF , увеличивается с 72,8 до 77,2 %. Таким образом, учет массы образовавшегося NaF в продукте, а также массы потребляемого газа азота в реакторе изменяет приблизительную оценку разброса массы продукта 73,5 % на более точные оценки 72,8 %, а затем на 77,2 % соответственно, т.е. несущественно при больших значениях разброса продукта.

В случае среднего значения разброса продуктов в табл. 2 с приблизительной оценкой 29,5 % для реакции (11) с прессованной шихтой аналогичные расчеты показывают, что учет образования NaF в продукте, а также массы потребляемого газа азота дает более точные оценки разброса продукта в 23,3 и 30,8 % соответственно. Здесь учет только образования NaF дает оценку 23,3 %, заметно меньшую приблизительной оценки 29,5 %, но при полном учете (NaF и N_2) оценка разброса 30,8 % несущественно отличается от используемой приблизительной оценки 29,5 %.

В случае минимального значения разброса продуктов с приблизительной оценкой 17,7 % для реакции (3) с прессованной шихтой учет только образо-

вания NaF дает также заметно меньшую оценку разброса 10,9 %, но при полном учете (NaF и N_2) оценка разброса в 15,5 % также несущественно отличается от используемой приблизительной оценки 17,7 %.

Таким образом, в случаях реакций с потреблением газообразного азота приблизительные оценки разброса твердых продуктов реакций близки к более точным оценкам разброса с полным учетом образования не только NaF , но и потребления N_2 , который увеличивает массу исходных реагентов. В случаях же реакций с выделением газообразного азота, когда он находится в правой части уравнений реакций, в продуктах реакций, нет необходимости его учитывать при разбросе твердых продуктов реакций, так как газообразный азот к ним не относится. Здесь более точная оценка разброса включает учет только образования NaF , масса которого обычно мала по сравнению с массой остальных твердых продуктов реакций и может уменьшить величину оценки разброса продуктов примерно на 10 %. Например, в случае реакции (8) из табл. 2 для прессованной шихты приблизительная оценка среднего разброса равна 32,9 %, а с учетом образования NaF оценка разброса становится равной 21,9 %, т.е. относительная разница оценок значительна (33,4 %) и показывает, как существенно может уменьшить показатель потерь твердых продуктов синтеза учет образования NaF при небольших разбросах. В случае же реакции (15) для прессованной шихты с очень большим разбросом с приблизительной оценкой 77,5 %, учет образования NaF снижает оценку разброса до величины 67,3 %, при которой относительная разница оценок разброса несущественна (13,2 %).

Теперь необходимо из 30 вариантов в табл. 2 выбрать конкретные варианты шихт для разных мольных соотношений целевых фаз TiN:SiC , которые лучше всего по экспериментальному содержанию фаз в продуктах синтеза соответствуют результатам теоретических расчетов по исходным стехиометрическим уравнениям и в то же время приводят к наименьшим потерям вследствие разброса при горении, чтобы рекомендовать эти варианты для продолжения исследований и определения возможности практического применения для получения коммерчески доступных композитных высокодисперсных порошков TiN--SiC методом азидного СВС с использованием ПТФЭ. В основу такого выбора положим сравнение эффективности применения насыпных и прессованных шихт с различными карбидизирующими смесями (А, В, С) по меньшим величинам показателя потери массы твердых продуктов синтеза (Δm , %) и суммарного содержания всех примесей в этих продуктах (примеси, %). Из данных табл. 2 для всех вариантов вычислим, что средние значения этих показателей для насыпных и прессованных шихт

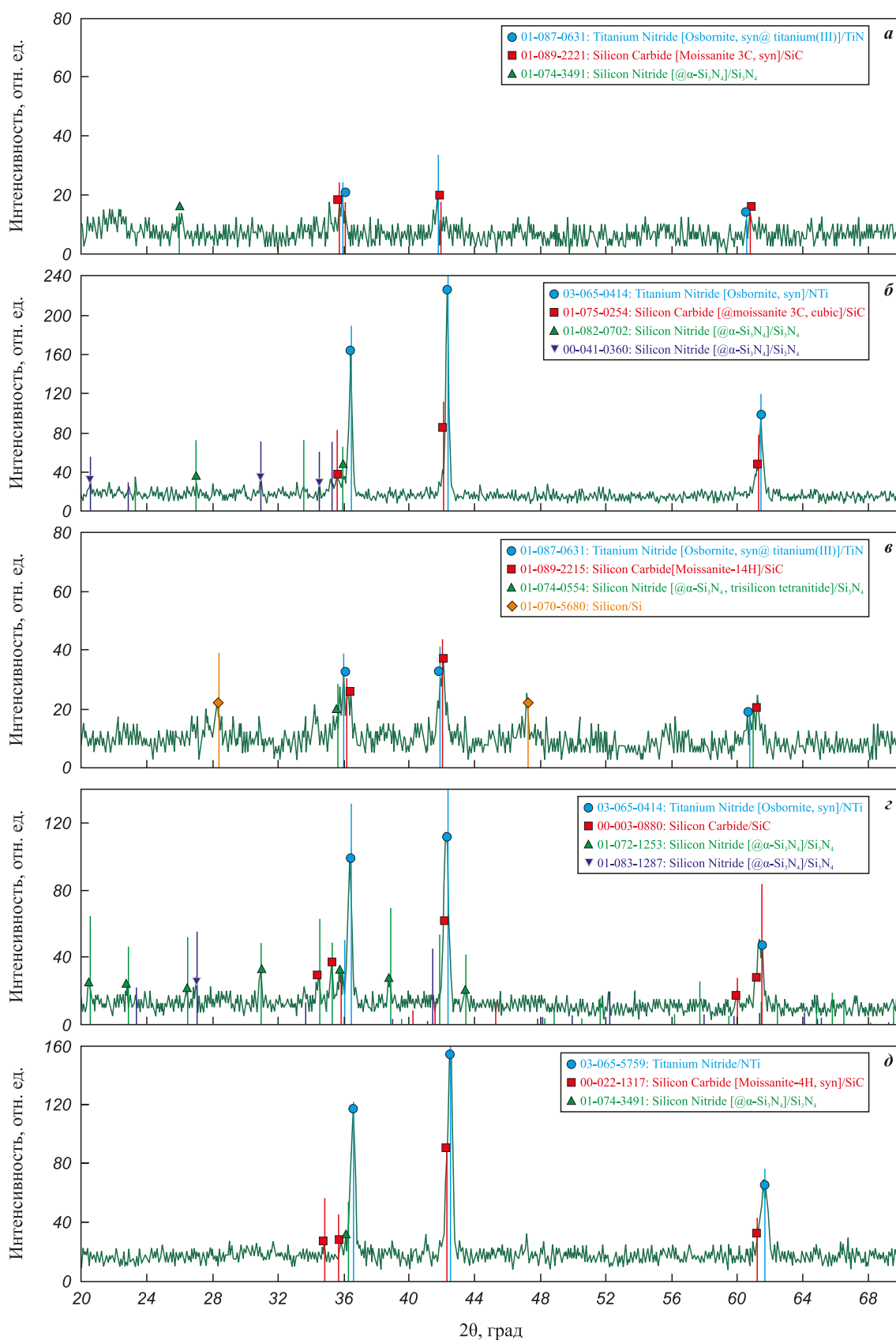


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы промытых продуктов горения прессованных шихт из уравнений реакций (11)–(15)
а – (11), б – (12), в – (13), г – (14), д – (15)

Fig. 1. XRD patterns of the washed combustion products of pressed charges from reaction equations (11)–(15)
а – (11), б – (12), в – (13), г – (14), д – (15)

составляют соответственно: $\Delta m = 72,9$ и $44,3$ %, примеси = $7,64$ и $6,22$ %. Таким образом, в целом применение насыпных шихт приводит к значительно большим потерям продуктов, и эти продукты более загрязнены примесями, чем в случае прессованных шихт. В связи с этим дальнейший поиск лучших вариантов проводим среди прессованных шихт с использованными карбидизирующими смесями. По результатам применения этих смесей (*A*, *B* и *C*) в табл. 2 вычислим средние значения показателей соответственно: $\Delta m = 38,0$; $50,8$ и $44,1$ %, примеси = $9,1$; $4,9$ и $4,7$ %. Смесь (*A*) дает наименьшие потери ($38,0$ %), но наибольшее загрязнение примесями ($9,1$ %). У смеси (*C*) несколько больший показатель потерь ($44,1$ %), но значительно меньшее (почти в 2 раза) содержание примесей ($4,7$ %), поэтому отдаем предпочтение смеси (*C*). По сравнению со смесью (*C*) у смеси (*B*) немного больше примесей ($4,9$ %) и заметно больше потери продуктов ($50,8$ %). В связи с этим самой эффективной по результатам использования прессованных шихт следует признать смесь (*C*). В итоге такого формализованного рассмотрения лучшими вариантами на основе компромисса между потерями продуктов и примесями в них для получения композиций порошков TiN–SiC всех 5 мольных соотношений фаз следует назвать варианты для прессованных шихт с применением карбидизирующей смеси (*C*) по 5 уравнениям (11)–(15). Действительно, боль-

шинство из этих вариантов имеют одни из самых низких показателей потерь массы продуктов: $29,5$; $32,6$; $35,5$ и $45,5$ % для уравнений (11)–(14) соответственно и содержания примесей: $3,0$; $4,3$; $5,3$ и $3,6$ % для уравнений (11), (12), (14) и (15). Но обоснованные вопросы возникают по наибольшему содержанию примесей ($7,3$ %) в продуктах реакции (13) и очень большой потере продуктов ($77,5$ %) реакции (15). Обсудим эти вопросы в заключении статьи.

Рентгеновские дифрактограммы промытых продуктов горения для выбранных лучших вариантов синтеза композиций порошков TiN–SiC представлены на рис. 1.

На рентгеновских дифрактограммах рис. 1 видны сильные рефлексы целевых фаз TiN и SiC, а также слабые рефлексы примесей свободного Si и побочных фаз $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Рефлексы этих примесей могут и отсутствовать. Из рис. 1 и данных табл. 2 следует, что нитрид кремния образуется преимущественно в виде модификации $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Морфология композиций порошков TiN–SiC для выбранных лучших вариантов синтеза представлена на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что во всех вариантах синтезированные продукты представляют собой высокодисперсные порошки, состоящие из равноосных частиц с размером менее $1\text{--}2$ мкм, объединенных в агломераты.

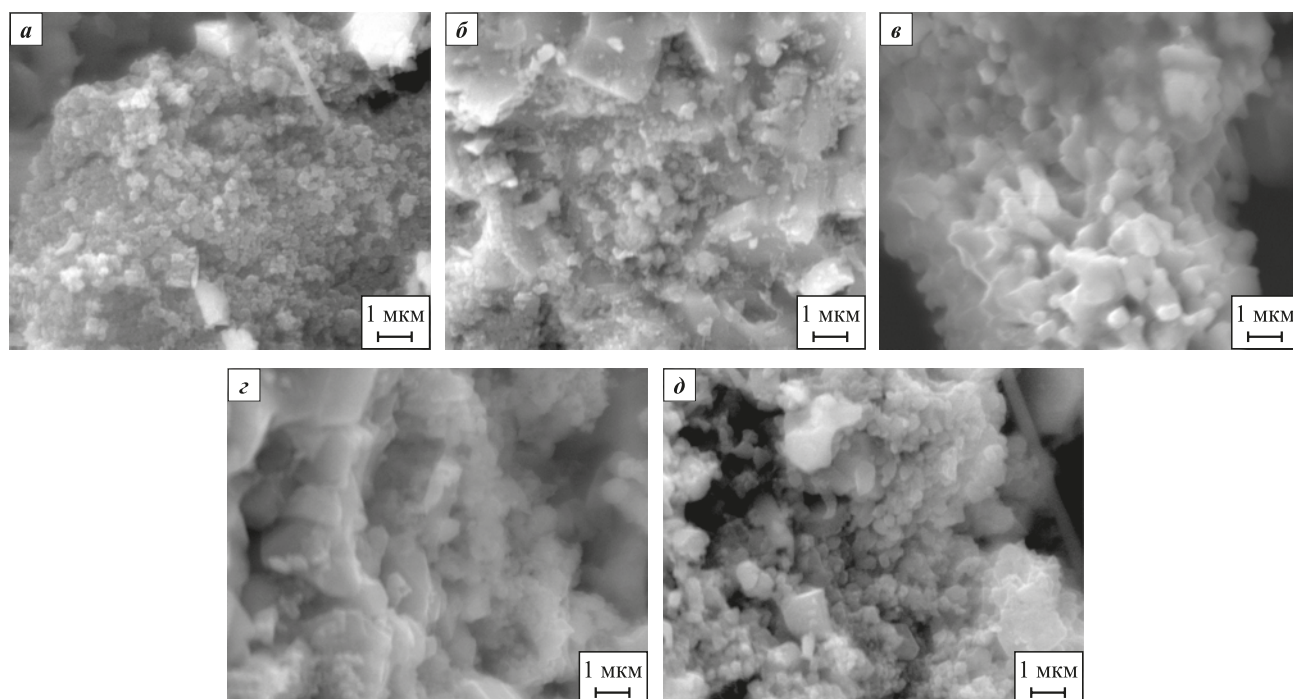


Рис. 2. Морфология промытых продуктов горения прессованных шихт из уравнений реакций (11)–(15)

a – (11), *б* – (12), *в* – (13), *з* – (14), *д* – (15)

Fig. 2. SEM images of the washed combustion products of pressed charges from reaction equations (11)–(15)

a – (11), *б* – (12), *в* – (13), *з* – (14), *д* – (15)

Заключение

В настоящей работе показано, что применение политетрафторэтилена (ПТФЭ) в азидном СВС вместо галоидных солей $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, Na_2SiF_6 и $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ в качестве активирующей и карбидизирующей добавки с частичной заменой технического углерода (от 5 до 15 %) существенно увеличило долю карбида кремния в синтезированной смеси высокодисперсных порошков TiN–SiC, уменьшив при этом содержание примеси побочной фазы нитрида кремния или устранив ее полностью. В целом, экспериментальные результаты по содержанию целевых фаз TiN и SiC в продуктах синтеза азидного СВС с применением ПТФЭ стали значительно лучше соответствовать результатам теоретических расчетов по исходным стехиометрическим уравнениям, чем экспериментальные результаты традиционного азидного СВС с использованием указанных выше галоидных солей.

Однако применение ПТФЭ может приводить к существенным потерям массы твердых синтезированных продуктов (до 88,7 %) вследствие разброса части продуктов газами, интенсивно выделяющимися при горении. Потери в случае использования насыпных шихт (в среднем 72,9 %) значительно превышают потери при использовании прессованных шихт (в среднем 44,3 %). При этом в случае насыпных шихт продукты синтеза также больше загрязнены примесями (в среднем 7,64 %), чем в случае прессованных шихт (в среднем 6,22 %). Наилучшее сочетание минимальных значений потерь и примесей достигнуто при замене 15 % технического углерода на ПТФЭ в прессованных шихтах в 5 вариантах синтеза композиций высокодисперсных порошков с мольными соотношениями фаз TiN:SiC = 4:1, 2:1, 1:1, 1:2 и 1:4 при следующих значениях потерь и примесей соответственно: 29,5; 32,6; 35,5; 45,5 и 77,5 %, и 3,0; 4,3; 5,3; 7,3 и 3,6 %. Эти лучшие варианты можно рекомендовать для продолжения исследований и определения возможности их практического применения для получения коммерчески доступных композитных высокодисперсных порошков TiN–SiC методом азидного СВС с использованием ПТФЭ.

Такое продолжение исследований целесообразно проводить не в маленьком лабораторном реакторе объемом 4,5 л и загрузкой шихты до 50 г, а в больших опытно-промышленных реакторах СВС-20 и СВС-30 с объемом 20 и 30 л соответственно и массой шихты до нескольких кг [27; 35]. При этом увеличение массы шихты будет приводить к ее более длительному и высокому саморазогреву при СВС за счет снижения удельных теплотерь с поверхности по сравнению с малыми навесками до 50 г, что будет способствовать полноте протекания реакций

образования TiN и SiC и уменьшению суммарного содержания примесей Si и Si_3N_4 значительно ниже 7,3 %. Для уменьшения потерь целевых порошковых продуктов вследствие разброса при интенсивном газовыделении при горении, достигающих в одном из рекомендованных вариантов 77,5 %, шихту для сжигания в опытно-промышленных реакторах необходимо размещать в фильтрующих сборках, представляющих собой полые цилиндрические каркасы из металлической сетки или тонкого стального листа с большим числом просверленных отверстий и с внутренними газопроницаемыми оболочками из углеткани или стеклоткани [35]. Кроме того, можно уменьшать разброс продуктов также за счет повышения начального давления газа азота в реакторе. Например, в нашей работе [31] по азидному СВС композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{:SiC} = 1\text{:}4$ из прессованной шихты с ПТФЭ увеличение начального давления азота в реакторе с 3 до 4 МПа привело к существенному снижению (почти в 2 раза) разброса продукта с 80,4 до 41,9 % при близком фазовом составе промывного продукта горения. При использовании указанных приемов потери от разброса в других рекомендованных вариантах могут стать значительно меньше 30 %.

Список литературы / References

- Kim Y.-W., Malik R. SiC ceramics, structure, processing and properties. In: *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*. Ed. M. Pomeroy. Oxford: Elsevier, 2021. Vol. 2. P. 150–164.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818542-1.00022-9>
- Ruys A.J. Silicon carbide ceramics. Structure, properties and manufacturing. 1st ed. Elsevier, 2023. 586 p.
- Oguntuyi S.D., Nyembwe K., Shongwe M.B., Johnson O.T., Adewumi J.R., Malatji N., Olubambi P.A. Improvement on the fabrication of SiC materials: Processing, reinforcing phase, fabricating route – A review. *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture*. 2023;6(2):225–237.
<https://doi.org/10.1016/j.ijlmm.2022.10.005>
- Wing Z.N. TiN modified SiC with enhanced strength and electrical properties. *Journal of the European Ceramic Society*. 2017;37(4):1373–1378.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.11.007>
- Бобович Б.Б. Неметаллические конструкционные материалы: Учеб. пос. М.: МГИУ, 2009. 384 с.
- Khodaei M., Yaghobizadeh O., Alhosseini S.N., Esmaeeli S., Mousavi S.R. The effect of oxide, carbide, nitride and boride additives on properties of pressureless sintered SiC: A review. *Journal of the European Ceramic Society*. 2019;39(7):2215–2231.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.02.042>
- Malik R., Kim Y.W. Effect of nitride addition on the electrical and thermal properties of pressureless solid-state sintered SiC ceramics. *Journal of the Korean Ceramic Society*. 2022;59(5):589–594.
<https://doi.org/10.1007/s43207-022-00190-4>

8. Cai N., Guo D., Wu G., Xie F., Tan S., Jiang N., Li H. Decreasing resistivity of silicon carbide ceramics by incorporation of graphene. *Materials*. 2020;13(16):3586. <https://doi.org/10.3390/ma13163586>
9. Faeghinia A. Comparing the effects of different sintering aids on spark plasma sintering of SiC ceramics. *Synthesis and Sintering*. 2024;4(2):79–86. <https://doi.org/10.53063/synsint.2024.42187>
10. Prochazka S., Scanlan R.M. Effect of boron and carbon on sintering of SiC. *Journal of the American Ceramic Society*. 1975;58(1-2):72. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1975.tb18990.x>
11. Sahani P., Karak S.K., Mishra B., Chakravarty D., Chai-ra D. Effect of Al addition on SiC–B₄C cermet prepared by pressureless sintering and spark plasma sintering methods. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2016;57:31–41. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2016.02.005>
12. Zhang Z., Xu C., Du X., Li Z., Wang J., Xing W., Sheng Y., Wang W., Fu Z. Synthesis mechanism and mechanical properties of TiB₂–SiC composites fabricated with the B₄C–TiC–Si system by reactive hot pressing. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015;619:26–30. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.030>
13. Ahmoye D., Bucevac D., Krstic V.D. Mechanical properties of reaction sintered SiC–TiC composite. *Ceramics International*. 2018;44(12):14401–14407. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.050>
14. Kim Y.W., Cho T.Y., Kim K.J. Effect of grain growth on electrical properties of silicon carbide ceramics sintered with gadolinia and yttria. *Journal of the European Ceramic Society*. 2015;35(15):4137–4142. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.08.006>
15. Taki Y., Kitiwan M., Katsui H., Goto T. Effect of B doping on electrical and thermal properties of SiC bodies fabricated by spark plasma sintering. *Materials Today Proceedings*. 2019;16(1):211–215. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.05.249>
16. Malik R., Kim Y.W. Effect of AlN addition on the electrical resistivity of pressureless sintered SiC ceramics with B₄C and C. *Journal of the American Ceramic Society*. 2021; 104(12):6086–6091. <https://doi.org/10.1111/jace.18003>
17. Cho T.Y., Malik R., Kim Y.W., Kim K.J. Electrical and mechanical properties of pressureless sintered SiC–Ti₂CN composites. *Journal of the European Ceramic Society*. 2018;38(9):3064–3072. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.03.040>
18. Самсонов Г.В., Виницкий И.М. Тугоплавкие соединения: Справочник. 2-е изд. М.: Металлургия, 1976. 558 с.
19. Guo X., Yang H., Zhang L., Zhu X. Sintering behavior, microstructure and mechanical properties of silicon carbide ceramics containing different nano-TiN additive. *Ceramics International*. 2010;36(1):161–165. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.07.013>
20. Zhang L., Yang H., Guo X., Shen J., Zhu X. Preparation and properties of silicon carbide ceramics enhanced by TiN nanoparticles and SiC whiskers. *Scripta Materialia*. 2011;65(3):186–189. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2011.03.034>
21. Kim K.J., Lim K.-Y., Kim Y.-W. Electrically and thermally conductive SiC ceramics. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2014;122(1431):963–966. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.122.963>
22. Kiesler D., Bastuck T., Theissmann R., Kruis F.E. Plasma synthesis of titanium nitride, carbide and carbonitride nanoparticles by means of reactive anodic arc evaporation from solid titanium. *Journal of Nanoparticle Research*. 2015;17(3):152. <https://doi.org/10.1007/s11051-015-2967-8>
23. Dekker J.P., van der Put P.J., Veringa H.J., Schoonman J. Vapor-phase synthesis of titanium nitride powder. *Journal of Materials Chemistry*. 1994;4(5):689–694. <https://doi.org/10.1039/JM9940400689>
24. Basu B., Balani K. Advanced structural ceramics. Hoboken. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2011. 502 p.
25. 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>
26. Montanaro L., Palmero P. Advances in the field of nanostructured ceramic composites. *Ceramics*. 2019;2(2): 296–297. <https://doi.org/10.3390/ceramics2020024>
27. Рогачев А.С., Мукасян А.С. Горение для синтеза материалов. М.: Физматлит, 2012. 400 с.
28. Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Shtansky D.V. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings. *International Materials Reviews*. 2016;62(4):1–37. <https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1243291>
29. Амосов А.П., Титова Ю.В., Белова Г.С., Майдан Д.А., Минеханова А.Ф. СВЧ 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>
- Амосов А.П., Титова Ю.В., Белова Г.С., Майдан Д.А., Минеханова А.Ф. 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>
30. 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>
- Амосов А.П., Титова Ю.В., Уварова И.А., Белова Г.С. Azide self-propagating high-temperature synthesis of a highly dispersed AlN–SiC powder composition using polytetrafluoroethylene. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024; 18(6):28–43. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-6-28-43>
31. Уварова И.А., Амосов А.П., Титова Ю.В., Новиков В.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез высокодисперсной композиции керамических порошков Si₃N₄–SiC с применением азид 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>

- Uvarova I.A., Amosov A.P., Titova Yu.V., Novikov V.A. Self-propagating high-temperature synthesis of a highly dispersed Si_3N_4 -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>
32. Хачатрян Г.Л., Арутюнян А.Б., Харатян С.Л. Активированное горение смеси кремний–углерод в азоте и СВС композиционных керамических порошков Si_3N_4 /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>
33. 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>
34. Амосов А.П., Белова Г.С., Титова Ю.В., Майдан Д.А. Синтез высокодисперсной порошковой керамической композиции Si_3N_4 -SiC при горении компонентов в системе Si–C– NaN_3 - NH_4F . *Журнал неорганической химии*. 2022;67(2):139–147. <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– NaN_3 - NH_4F system. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2022;67(2):123–130. <https://doi.org/10.1134/S0036023622020024>
35. Амосов А.П., Бичуров Г.В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридов. М.: Машиностроение-1, 2007. 526 с.

Сведения об авторах



Ирина Александровна Уварова – инженер кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» (МПМН), Самарский государственный технический университет (СамГТУ)

 **ORCID:** 0000-0003-3023-3289

 **E-mail:** mr.simple2@mail.ru

Александр Петрович Амосов – д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой МПМН, СамГТУ

 **ORCID:** 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

Антон Александрович Ермошкин – к.т.н., начальник Испытательного центра ООО «ИТ-Сервис»

 **ORCID:** 0009-0005-6679-7133

 **E-mail:** nerev89@yandex.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.), Professor, Head of the Department of MPMN, SamSTU

 **ORCID:** 0000-0003-1994-5672

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

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

 **ORCID:** 0000-0001-6292-280X

 **E-mail:** titova600@mail.ru

Anton A. Ermoshkin – Cand. Sci. (Eng.), Head of the Testing Center of IT-Service LLC

 **ORCID:** 0009-0005-6679-7133

 **E-mail:** nerev89@yandex.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.

А. А. Ермошкин – проведение 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.

A. A. Ermoshkin – performed XRD analyses of synthesized powder compositions, participating in the analysis and discussion of the results.

Статья поступила 20.06.2025 г.
Доработана 11.08.2025 г.
Принята к публикации 18.08.2025 г.

Received 20.06.2025
Revised 11.08.2025
Accepted 18.08.2025



УДК 669.2

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-5-51-59>

Научная статья

Research article



Структура и свойства алюмоматричного материала, упрочненного частицами карбида циркония

М. Л. Хазин , Р. А. Апакашев, В. Е. АдаcУральский государственный горный университет
Россия, 620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, 30 Khazin@ursmu.ru

Аннотация. Представлены результаты исследования структуры и физико-механических свойств дисперсно-упрочненных композиционных материалов на основе алюминия с различным содержанием упрочняющей фазы ZrC, полученных методом порошковой металлургии. Согласно картам распределения химических элементов наполнителя и значениям твердости, частицы карбида циркония распределены в матрице равномерно. Изучено влияние времени перемешивания (от 1 до 2 ч) и усилия прессования (от 636 до 1910 МПа) на плотность, пористость и свойства образцов. С повышением количества частиц карбида циркония механические свойства композита улучшаются. Отмечена корреляция плотности, пористости, твердости и прочности композитов. Показано, что увеличение времени спекания практически не оказало влияния на плотность и пористость образцов. После спекания твердость образцов уменьшается вследствие отжига. Кроме того, скопления частиц ZrC на границах зерен могут ослабить химическую связь между алюминием и материалом наполнителя. В исследуемых композитах упрочнение происходит за счет следующих механизмов: передача активной нагрузки от матрицы к арматуре; усиления Орована; возникновение внутренних термических напряжений из-за разницы в коэффициентах теплового расширения между армирующими частицами и фазой матрицы. Эффективная передача нагрузки между пластичной матрицей и частицами жесткой керамической арматуры при испытаниях на сжатие происходит при наличии хорошего межфазного контакта между матрицей и арматурой. Взаимодействие между дислокациями и армирующими частицами увеличивает прочность композиционных материалов в соответствии с механизмом Орована. Благодаря наличию в матрице дисперсных частиц армирования, при взаимодействии дислокаций с армирующими частицами образуются дислокационные петли.

Ключевые слова: спеченный дисперсно-упрочненный композиционный материал, карбид циркония, плотность, пористость, структура, морфология, твердость, прочность, деформация

Для цитирования: Хазин М.Л., Апакашев Р.А., Адаc В.Е. Структура и свойства алюмоматричного материала, упрочненного частицами карбида циркония. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2025;19(5):51–59. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-5-51-59>

Structure and properties of an aluminum-matrix composite reinforced with zirconium carbide particles

M. L. Khazin , R. A. Apakashev, V. E. AdasUral State Mining University
30 Kuibysheva Str., Ekaterinburg 620144, Russia Khazin@ursmu.ru

Abstract. This study examines the structure and mechanical properties of aluminum-matrix composites (AMCs) with varying contents of the ZrC reinforcing phase, produced by powder metallurgy. Elemental mapping together with hardness measurements indicate a uniform distribution of ZrC particles in the matrix. The effects of mixing time (1–6 h), compaction pressure (636–1910 MPa),

and sintering time (1–2 h) on density, porosity, and properties were investigated. With increasing ZrC content, the composite's mechanical properties improve, and correlations among density, porosity, hardness, and strength are observed. An increase in sintering time has little effect on density and porosity; after sintering, hardness decreases due to annealing. Local agglomeration of ZrC at grain boundaries may weaken interfacial bonding between aluminum and the reinforcement. Strengthening arises from load transfer, Orowan strengthening, and thermally induced dislocations due to the coefficient-of-thermal-expansion mismatch between the particles and the matrix. Efficient load transfer during compression testing requires good particle–matrix interfacial contact; dislocation–particle interactions generate Orowan loops, contributing to the observed strengthening.

Keywords: aluminum-matrix composites (AMCs), zirconium carbide, density, porosity, structure, morphology, hardness, strength, deformation

For citation: Khazin M.L., Apakashev R.A., Adas V.E. Structure and properties of an aluminum-matrix composite reinforced with zirconium carbide particles. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2025;19(5):51–59.

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-5-51-59>

Введение

Современное машиностроение, в том числе горное, характеризуется использованием новых материалов. Возрастающие требования легкого веса, высокой удельной прочности, хорошей жаропрочности и коррозионной стойкости стимулируют соответствующую деятельность по разработке новых специальных высокотехнологичных материалов [1–4].

К передовой группе легких материалов, обладающих малой плотностью, относятся композиты с алюминиевой матрицей. Использование алюминия и его сплавов в качестве матричного материала постоянно расширяется, находя многочисленные применения во многих отраслях промышленности благодаря хорошей прочности и пластичности, отличной теплопроводности и коррозионной стойкости [5–7], а также приемлемой стоимости по сравнению с другими легкими металлами, такими как Mg и Ti [4; 8].

Размер рынка композитов с металлической матрицей в 2023 г. оценивался в 224,82 млрд долл. США. Прогнозируется, что отрасль композитов с металлической матрицей вырастет с 239,21 млрд долл. США в 2024 г. до 369,29 млрд долл. США к 2032 г., демонстрируя среднегодовой темп роста (CAGR) 5,58 % в течение этого периода. Также ожидается, что возрастающий спрос на легкие материалы в машиностроительной, автомобильной и аэрокосмической отраслях промышленности будет положительно стимулировать ключевые рыночные факторы, усиливая рост рынка¹.

Основным критическим ограничением использования алюминиевых сплавов является их низкая твердость. Поэтому для повышения физико-механических свойств металлических материалов на основе алюминия матрицу упрочняют различными наполнителями. Металломатричные композиты (ММК) изготавливают различными методами: литье с перемешиванием,

литье под давлением, формование распылением, горячее прессование, динамическое прессование, ультразвуковая кавитация, физическое осаждение из паровой фазы, механическое легирование, инфильтрация (пропитка) жидким металлом, порошковая металлургия (ПМ) [1; 2; 9; 10]. Основная доля коммерческих ММК производится по жидкофазным технологиям с перемешиванием, позволяющим получать детали различных размеров и конфигураций. Однако эти методы имеют следующие недостатки: низкая смачиваемость частиц наполнителя матричным расплавом и трудность получения однородной структуры композита. При охлаждении расплава и прекращении перемешивания частицы наполнителя распределяются в объеме матрицы неравномерно, часто с образованием агломератов [1; 11; 12]. В результате физико-механические свойства получаемого композиционного материала могут быть неоднородными.

В отличие от жидкофазных способов, технологии ПМ позволяют получать равномерное распределение дисперсной фазы в объеме матрицы, как правило, исключают образование нежелательных фаз, а также обеспечивают прочную связь матричного металла с частицами наполнителя.

Метод ПМ является энергетически эффективным, экономически выгодным и технологичным способом производства как простых, так и сложных деталей необходимых размеров. В последние годы методика ПМ доказала свою эффективность и конкурентоспособность в сравнении с обычными процессами литья при производстве металломатричных композитов с металлической матрицей, армированных керамическими частицами. Композиты, синтезированные с помощью порошковой металлургии, имеют более низкую плотность и более высокую пористость по сравнению с композитами, получаемыми литьем с перемешиванием. Однако частицы наполнителя при этом распределяются в металлической матрице равномерно, в отличие от использования литья с перемешиванием.

Полученные различными методами композиты с алюминиевой матрицей востребованы в машино-

¹ Metal matrix composites market size & share report. URL: <https://www.marketresearchfuture.com/reports/metal-matrix-composites-mmcs-market-8131> (accessed: 16.05.2025).

строении [13], судостроении [14], электротехнике [15], медицине [16] аэрокосмической отрасли [17], военной промышленности [18; 19], быту [20] и т.д.

Для армирования используют оксиды, карбиды, нитриды, золу и угольный порошок [1–3; 21; 22]. Выбор армирующих частиц основывается на области применения композитов. Наиболее часто используемыми дисперсными материалами являются SiC, TiC, ZrC, TiB₂, B₄C, Al₂O₃ и Si₃N₄. Так, карбид циркония является одним из наиболее подходящих армирующих материалов для применения в износостойких материалах, уплотнениях, подшипниках, тиглях атомной промышленности, электронных устройствах. Он характеризуется высокой температурой плавления, удельной прочностью, твердостью и коррозионной стойкостью [23]. Однако по влиянию добавки ZrC на физико-механические свойства алюмоматричных материалов имеется очень ограниченное количество исследований [24].

Цель настоящей работы – исследование структуры и физико-механических свойств дисперсно-упрочненных алюмоматричных композитов, армированных частицами карбида циркония.

Методика исследований

Объектом исследования являлись композиты на алюминиевой основе с различным содержанием упрочняющей твердой фазы ZrC. Для формирования матрицы композитов был выбран порошок алюминия ПА-3 чистотой 99 % (ГОСТ 6058-73) со средним размером частиц 250–450 мкм. В качестве наполнителя использовали порошок карбида циркония (ГОСТ 28377-89) с размером частиц 40–100 мкм.

Порошки алюминия и карбида циркония перемешивали в цилиндре из полистирола, вращающегося со скоростью 100 об/мин, при варьировании времени перемешивания от 1 до 6 ч. Для улучшения перемешивания смеси направление вращения цилиндра каждые 15 мин изменяли на противоположное.

Полученную однородную порошковую смесь прессовали при комнатной температуре на одноосном гидравлическом прессе ПГР400 в пресс-форме из закаленной стали 40Х с внутренним диаметром 10,2 мм. В качестве смазки стенок пресс-формы использовали индустриальное масло. Уплотненные образцы спекали при температуре 640 °С в течение от 1 до 2 ч под защитным слоем угольного порошка. После спекания заготовки охлаждали в отключенной печи до комнатной температуры.

Фотографии микроструктуры алюмоматричного композиционного материала и карты распределения химических элементов получали на электронном сканирующем микроскопе «Vega LMS» (Tescan, Чехия) с приставкой для энергодисперсионного анализа

«Xplore30» (Oxford Instruments, Великобритания). Структуру синтезированных материалов также изучали с помощью исследовательского микроскопа «Olympus BX61» (Olympus Corp., Япония).

Для определения фактической плотности образцы полученных композитов взвешивали на электронных аналитических весах AND GR-300 (A&D Company Ltd., Япония) с последующим определением объема геометрическим способом посредством измерений микрометром. Испытание твердости по Виккерсу проводили на поверхности образцов с помощью твердомера ИТВ-30-АМ (ООО «Метротест», г. Нефтекамск) под нагрузкой 25 Н при времени выдержки 15 с. Согласно ГОСТ Р ИСО 6507-1-2007, измерения проводили в 5 точках вдоль поверхности образцов. Прочность на сжатие определяли с помощью универсальной разрывной машины МИМ 2-20-2 (ООО «ГОСТ», г. Москва) при скорости крейцкопфа 0,2 мм/с (в соответствии с ГОСТ 25.503-97) с записью диаграмм деформации.

Результаты и их обсуждение

Плотность и пористость материала являются одними из основных параметров, учитываемых в различных приложениях. После холодного прессования исходной смеси порошков плотность получаемого материала сравнивали с теоретической плотностью до и после спекания. Теоретическую плотность вычисляли по правилу смеси, а фактическую – используя отношение массы к объему. Пористость образцов определяли как отношение разности теоретической и фактической плотности к теоретической. При расчете пористости материала предполагалось, что его теоретическая плотность в результате спекания не меняется ввиду отсутствия взаимной растворимости компонентов, составляющих композит.

Для выбора оптимального усилия прессования были проведены пробные опыты (табл. 1). При давлении $P = 636$ МПа образцы были рыхлыми, непрочными и разрушались при незначительном усилии. Начиная с $P = 950$ МПа, получали плотные образцы. С последующим ростом давления формования плотность образцов (γ) изменялась незначительно. Поэтому все дальнейшие исследования проводили на образцах, полученных при давлении формования 980 МПа.

Анализ влияния величины давления формования свидетельствует о повышении плотности образцов с ростом доли наполнителя (карбидных фаз) (см. табл. 1). Это происходит вследствие увеличения доли частиц наполнителя с более высокой плотностью. После спекания плотность образцов уменьшается. Теоретически полученные значения плотности выше практических значений, что объяс-

Таблица 1. Влияние величины давления формования на плотность и пористость образцов

Table. 1. Effect of compaction pressure on the density and porosity of the samples

Состав	P, МПа	$\gamma_{\text{теор}}$, кг/м ³	$\gamma_{\text{факт}}$, кг/м ³		Пористость, %	
			до спекания	после спекания	до спекания	после спекания
Al	636	2700	1718	1652	36,37	38,81
	750		2081	2073	22,92	23,22
	900		2478	2469	8,22	8,56
	950		2572	2564	4,74	5,04
	960		2584	2576	4,29	4,59
	980		2604	2596	3,56	3,85
	1273		2610	2602	3,33	3,63
	1910		2612	2601	3,26	3,67
Al–4%ZrC	636	2861	1840	1832	35,68	35,96
	900		2630	2622	8,07	8,35
	950		2747	2738	3,98	4,29
	980		2760	2752	3,53	3,81
	1273		2765	2757	3,35	3,63
	1910		2769	2761	3,22	3,49
Al–7%ZrC	636	2982	1914	1906	35,81	36,08
	980		2871	2865	4,62	4,81
	1273		2875	2864	3,59	3,96
	1910		2882	2872	3,35	3,69
Al–10%ZrC	636	3103	1947	1941	37,25	37,44
	980		2984	2978	3,86	4,03
	1273		2998	2987	3,38	3,74
	1910		3007	2998	3,09	3,38

няется наличием пористости, которая также возрастает с повышением содержания частиц наполнителя в матрице.

С увеличением содержания наполнителя пористость образцов сначала линейно повышается, а затем замедляется и стабилизируется при доле наполнителя 7–10 мас. %. После спекания пористость образцов увеличивается за счет расширения воздуха, захваченного при перемешивании исходной шихты. В результате происходит рост объема пор, чему соответствует изменение линейных размеров образцов. Избыточное добавление армирующих частиц наполнителя также вызывает матричное набухание испытуемых образцов после спекания. Такое изменение пористости образцов согласуется с результатами исследований других авторов [1; 11].

Согласно экспериментальным данным, «сырая» и спеченная плотности зависят от совместного и взаимодействующего влияния таких факторов, как давление прессования; условия спекания; сжимаемость армирующих частиц. Из-за этого «сырая» и спеченная плотности не соответствуют теоретической плотности композитов.

Увеличение времени спекания от 60 до 120 мин практически не оказало влияния на плотность и пористость исследуемых образцов, тогда как для композитов с матрицей из алюминия и наполнителями из карбида кремния и оксида алюминия отмечалось увеличение плотности композитов при повышении времени спекания от 60 до 90 мин [11].

Морфология поверхности полученных образцов и распределение элементов представлены на рис. 1 и 2. Во всех случаях наблюдается ровная, относительно гладкая поверхность. Измеренная шероховатость торца образца составляет $R_a = 1,0 \div 1,2$, что соответствует чистовому точению. Согласно полученным картам, распределение химических элементов достаточно равномерное.

Большое регистрируемое количество кислорода и, соответственно, пропорционально меньшее общее количество алюминия обусловлено тем, что поверхность алюминия в воздушной среде покрывается пленкой оксида Al_2O_3 (на 2 моль Al приходится 3 моль O). По результатам анализа имеем 1,87 моль Al и 2,64 моль O. Данное количество кислорода окисляет основную часть поверхностного алюминия

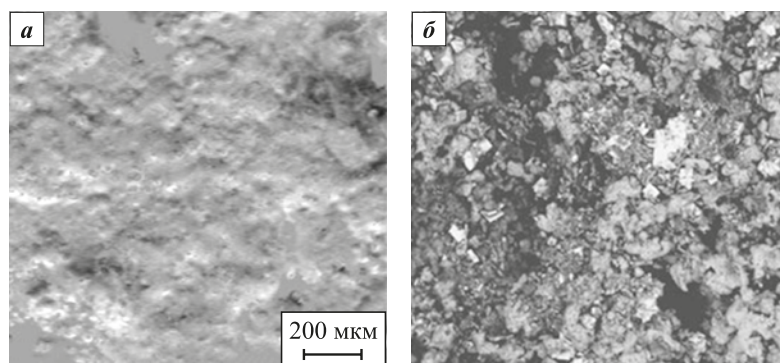


Рис. 1. Морфология поверхности образца Al-5%ZrC

a – топо изображение; *б* – электронное изображение

Fig. 1. SEM images of the surface of an Al-5%ZrC sample

a – SEM secondary-electron (SE) image; *б* – SEM backscattered-electron (BSE) image

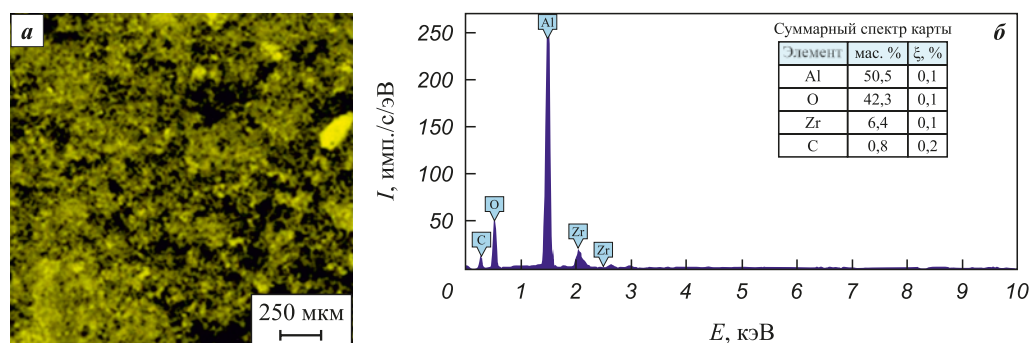


Рис. 2. Карта распределения элементов

a – по поверхности образца Al-4%ZrC; *б* – суммарное распределение элементов

Fig. 2. Elemental distribution map and corresponding EDS spectrum

a – surface of the Al-4%ZrC sample; *б* – EDS spectrum showing elemental composition

(1,76 моль Al). Соответственно, не окисленным остается 0,11 моль Al.

Твердость – одна из важнейших характеристик, непосредственно влияющих на такие свойства ММК, как прочность, ударная вязкость, усталостная прочность, износостойкость. Известно, что измерение твердости является одним из наиболее информативных и быстрых методов определения механических свойств материалов.

Для исследованных в настоящей работе композитов варьирование времени перемешивания от 1 до 6 ч практически не влияло на их твердость (рис. 3).

С увеличением времени спекания от 60 до 120 мин твердость композитов возрастала на 3,7–8,6 % (рис. 4). При этом с повышением содержания наполнителя относительное изменение твердости сокращалось, приближаясь к постоянному значению 3,7–3,8 %.

Для определения равномерности распределения частиц наполнителя были проведены измерения твердости на поверхности образцов, которую измеряли вдоль полированной поверхности спеченного

образца с шагом 2,5 мм. Установленный малый разброс величин твердости ($\pm 2,6\%$) свидетельствует о равномерном распределении частиц наполнителя в матрице, что согласуется с полученными картами распределения элементов.

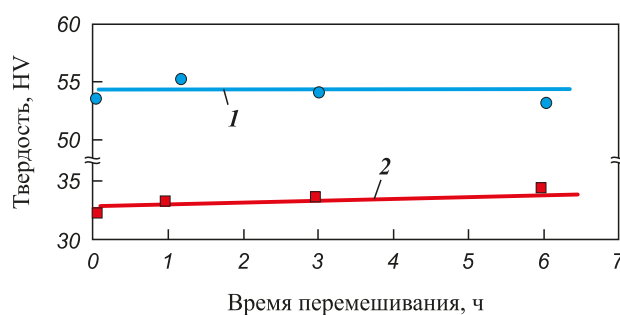


Рис. 3. Влияние времени перемешивания на твердость образцов Al-4%ZrC

1 – до спекания; *2* – после спекания

Fig. 3. Effect of mixing time on the hardness of Al-4%ZrC samples

1 – before sintering; *2* – after sintering

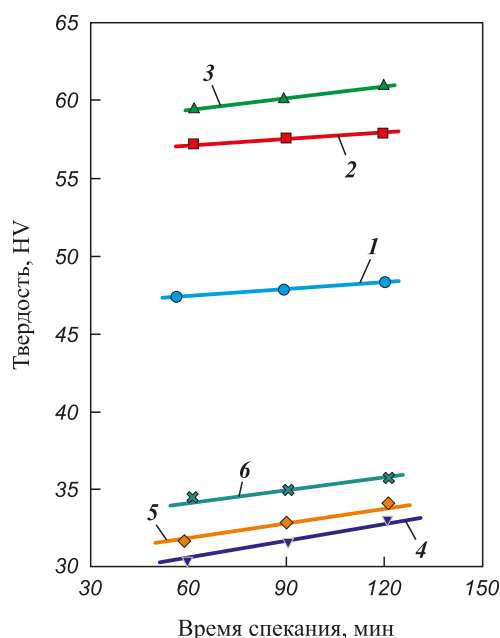


Рис. 4. Влияние времени спекания на твердость образцов
1–3 – до спекания; 4–6 – после спекания
1, 4 – Al–0%ZrC; 2, 5 – Al–4%ZrC; 3, 6 – Al–10%ZrC

Fig. 4. Effect of sintering time on the hardness of the samples
1–3 – before sintering; 4–6 – after sintering
1, 4 – Al–0%ZrC; 2, 5 – Al–4%ZrC; 3, 6 – Al–10%ZrC

С увеличением содержания частиц карбида в матричном сплаве твердость композитов повышается (табл. 2). После спекания твердость образцов вследствие отжига уменьшается. Кроме того, скопление частиц ZrC на границах зерен может ослаблять взаимодействие между алюминием и материалом наполнителя.

В научной литературе отмечается наличие корреляции между твердостью и плотностью (пористостью) образцов [1; 3; 6; 7]. В нашем случае также наблюдается пропорциональная зависимость между твердостью и плотностью (пористостью) образцов (рис. 5).

Исследование прочности образцов проводили при испытаниях на сжатие. В отличие от испытаний на растяжение, при сжатии удается довести до разруше-

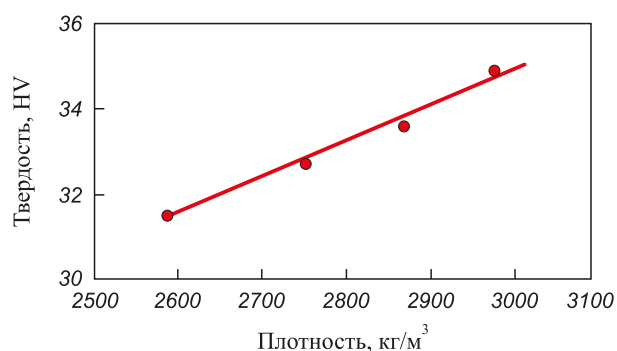


Рис. 5. Зависимость твердости от плотности образцов Al–ZrC после спекания

Fig. 5. Effect of density on the hardness of Al–ZrC samples after sintering

ния далеко не все материалы. Пластичные материалы (например, алюминий) при сжатии деформируются в очень тонкие пластины.

С повышением содержания наполнителя прочность образцов возрастает аналогично изменению твердости. Композиты с частицами карбида показывают значительное увеличение уровня прочности по сравнению с неармированной алюминиевой матрицей. Это указывает на то, что частицы ZrC обладают сильным упрочняющим эффектом в алюминиевой матрице. С ростом содержания наполнителя (карбида циркония) пределы прочности и пределы текучести образцов увеличиваются (рис. 6). Повышение прочности материала может быть связано с увеличением плотности дислокаций, а также с тем, что частицы карбида являются дополнительными препятствиями для перемещения дислокаций.

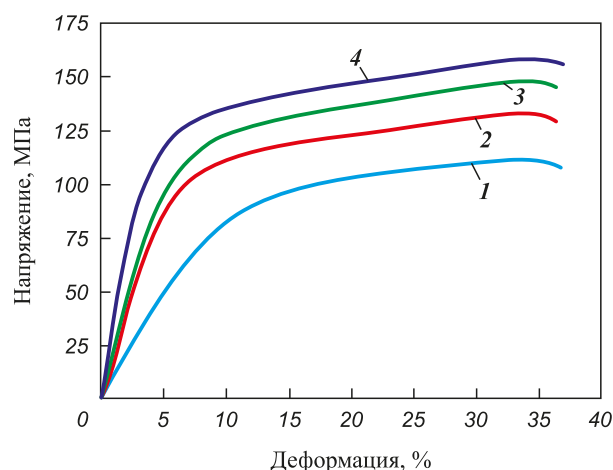


Рис. 6. Диаграммы деформации образцов, полученные при испытаниях на сжатие

1 – Al–0%ZrC; 2 – Al–4%ZrC; 3 – Al–7%ZrC; 4 – Al–10%ZrC

Fig. 6. Compression stress–strain curves of the samples

1 – Al–0%ZrC; 2 – Al–4%ZrC; 3 – Al–7%ZrC; 4 – Al–10%ZrC

Таблица 2. Влияние состава на твердость композитов

Table 2. Effect of composition on the hardness of composites

Материал	Твердость, HV	
	до спекания	после спекания
Al–0%ZrC	48,38	31,44
Al–4%ZrC	57,42	32,76
Al–7%ZrC	59,75	33,57
Al–10%ZrC	60,42	34,88

Относительное увеличение прочности композита по сравнению с алюминиевой матрицей составляет от 20 до 50 %. Добавление частиц карбида циркония в алюминиевый сплав оказывает положительное влияние на механические свойства. Полученные данные достаточно хорошо согласуются с результатами исследования прочности на сжатие композитов Al–ZrC, полученных методом порошковой металлургии [24] и методом трения с перемешиванием [25].

Существует несколько механизмов упрочнения композитов, среди которых наиболее важными являются вклады за счет разности коэффициентов теплового расширения (КТР) и несоответствия модуля упругости между арматурой металлической матрицы и наполнителем (отношение Холла–Петча и эффект Орована).

В исследуемых композитах упрочнение происходит за счет следующих механизмов: передача активной нагрузки от матрицы к арматуре; усиления Орована; возникновение внутренних термических напряжений из-за разницы в величинах КТР между армирующими частицами и фазой матрицы. Эффективная передача нагрузки между пластичной матрицей и частицами жесткой керамической арматуры при испытаниях на растяжение или сжатие происходит, в частности, при наличии хорошего межфазного контакта между матрицей и наполнителем.

Взаимодействие между дислокациями и армирующими частицами увеличивает прочность композиционных материалов в соответствии с механизмом Орована. Благодаря наличию в матрице дисперсных частиц армирования, при взаимодействии дислокаций с армирующими частицами образуются дислокационные петли.

Выводы

По результатам проведенных исследований установлено следующее:

1. Изготовление композитов Al–ZrC методом порошковой металлургии обеспечивает равномерное распределение частиц карбида циркония в алюминиевой матрице, что подтверждается визуализацией микроструктуры и результатами измерений твердости.

2. Повышение содержания карбида циркония от 0 до 10 % увеличивает плотность и пористость алюмоматричного композита. Пористость образцов с ростом доли наполнителя повышается первоначально линейно с последующим замедлением роста и стабилизацией значений при доле наполнителя 7–10 мас. %.

3. Твердость и прочность исследованных композитов возрастают пропорционально увеличению содержанию наполнителя. Установлено, что с повы-

шением содержания карбида циркония до 10 мас. % твердость и прочность композитов возрастают на 11 и 52 % соответственно.

4. Увеличение времени перемешивания от 1 до 6 ч оказывает незначительное влияние на твердость композиционного материала: наблюдалось ее относительное изменение 0,5–0,8 % для сырых образцов и 2,6–3,2 % – для спеченных.

5. С повышением времени спекания от 1 до 2 ч твердость образцов возрастает от 3,7 до 8,6 %, но с увеличением содержания наполнителя в матрице она снижается, приближаясь к постоянному значению 3,7–3,8 %.

Список литературы / References

1. Aynalem G.F. Processing methods and mechanical properties of aluminium matrix composites. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2020;2020(2):1–19. <https://doi.org/10.1155/2020/3765791>
2. Конопацкий А.С., Юсупов Х.У., Corthay S., Матвеев А.Т., Штанский Д.В. Высокопрочные композиционные материалы на основе алюминия, упрочненные микро- и наноструктурами (миниобзор). *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2018;(4):62–72. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2018-4-62-72>
Konopatsky A.S., Yusupov Kh.U., Corthay S., Matveev A.T., Kovalskii A.M., Shtansky D.V. High-strength composite materials based on aluminum reinforced by micro and nanostructures (mini review). *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2018;(4):62–72. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2018-4-62-72>
3. Kumar S.R., Armstrong M., Sivaneswaran M., Prakash V.S., Prasad S.S., Vishnu Sankar B.P. Characteristics enhancement of mechanical properties of aluminum metal matrix composites reinforced with silicon carbide using stir casting technique. *SAE Technical Paper*. 2024;2023-01-5164. <https://doi.org/10.4271/2023-01-5164>
4. Ujah C.O., Von Kallon D.V. Trends in aluminium matrix composite development. *Crystals*. 2022;12(10):1357. <https://doi.org/10.3390/cryst12101357>
5. Mussatto A., Ahad I.U.I., Mousavian R.T., Delaure Y., Brabazon D. Advanced production routes for metal matrix composites. *Engineering Reports*. 2021;3(5):e12330. <https://doi.org/10.1002/eng2.12330>
6. Garg P., Jamwal A., Kumar D., Sadasivuni K.K., Husain C.M., Gupta P. Advance research progresses in aluminium matrix composites: Manufacturing & applications. *Journal of Materials Research and Technology*. 2019;8(5):4924–4939. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.06.028>
7. Kar A., Sharma A., Kumar S. A critical review on recent advancements in aluminium-based metal matrix composites. *Crystals*. 2024;14:412. <https://doi.org/10.3390/cryst14050412>
8. Курганова Ю.А., Колмаков А.Г. Конструкционные металломатричные композиционные материалы. М.: Изд-во МГТУ, 2015. 144 с.

9. Parikh V.K., Patel V., Pandya D.P., Andersson J. Current status on manufacturing routes to produce metal matrix composites: State-of-the-art. *Heliyon*. 2023;9(2):e13558. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e13558>
10. Ruzic J., Simić M., Stoimenov N., Božić D., Stašić J. Innovative processing routes in manufacturing of metal matrix composite materials. *Metallurgical and Materials Engineering*. 2021;27(1):1–13. <https://doi.org/10.30544/629>
11. Nayak K.C., Rane K.K., Date P.P., Srivatsan T.S. Synthesis of an aluminum alloy metal matrix composite using powder metallurgy: Role of sintering parameters. *Applied Sciences*. 2022;12:8843. <https://doi.org/10.3390/app12178843>
12. Khazin M.L., Apakashev R.A., Davydov S.Ya. Obtaining aluminum-matrix composite materials particulate-reinforced with ceramic particles. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2022;63(3):291–296. <https://doi.org/10.1007/s11148-022-00719-4>
13. Purohit R., Qureshi M., Jain A. Forming behaviour of aluminium matrix nano Al_2O_3 composites for automotive applications. *Advances in Materials and Processing Technologies*. 2020;6(6):272–283. <https://doi.org/10.1080/2374068X.2020.1731665>
14. Vinod B., Ramanathan S., Ananthi V., Selvakumar N. Fabrication and characterization of organic and in-organic reinforced A356 aluminium matrix hybrid composite by improved double-stir casting. *Silicon*. 2019;11:817–829. <https://doi.org/10.1007/s12633-018-9881-5>
15. Ujah C., Popoola A., Popoola O., Aigbodon V.S. Influence of CNTs addition on the mechanical, microstructural, and corrosion properties of Al alloy using spark plasma sintering technique. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2020; 106:2961–2969. <https://doi.org/10.1007/s00170-019-04699-7>
16. Singh N., Belokar R.M. Tribological behavior of aluminum and magnesium-based hybrid metal matrix composites: A state-of-art review. *Materials Today: Proceedings*. 2021;44(1):460–466. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.757>
17. Kumar N., Das A. Ecofriendly energy efficient welding of aluminium matrix composites for aerospace applications: A state of art review. *Materials Today: Proceedings*. 2020;26(2):1666–1675. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.352>
18. Mohanavel V., Ravichandra, M., Kumar S.S. Tribological and mechanical properties of zirconium di-boride (ZrB_2) particles reinforced aluminium matrix composites. *Materials Today: Proceedings*. 2020;21(1):862–864. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.603>
19. Талалаева Г.В., Пазникова С.Н. Современные композиционные материалы: перспективы и риски применения их в области комплексной безопасности и гражданской обороны. *Технологии гражданской безопасности*. 2023;1(75):107–114.
 Talalaeva G.V., Paznikova S.N. Modern composite materials: prospects and risks of their use in the field of integrated security and civil defense. *Tekhnologii grazhdanskoi bezopasnosti*. 2023;1(75):107–114. (In Russ.).
20. Khan M., Zulfaqr M., Ali F., Subhani T. Hybrid aluminium matrix composites containing boron carbide and quasicrystals: Manufacturing and characterisation. *Materials Science and Technology*. 2017;33(16):1955–1963. <https://doi.org/10.1080/02670836.2017.1342017>
21. Ibrahim T.K., Yawas D.S., Thaddaeus J., Danasabe B., Iliyasu I., Adebisi A.A., Ahmadu T.O. Development, modelling and optimization of process parameters on the tensile strength of aluminum, reinforced with pumice and carbonated coal hybrid composites for brake disc application. *Scientific Reports*. 2024;14:16999. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-67476-x>
22. Seputra Y.E.A., Soegijono B. Engineering of aluminium matrix composite (AMC) reinforcement organoclay based on hotpress method using adaptive neuro-fuzzy inference system (ANFIS). *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019;509(1):012156. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/509/1/012156>
23. Ağaoğulları D., Gökçe H., Genç A., Duman İ., Öveçoğlu M.L. Characterization of mechanically alloyed and sintered ZrC particulate reinforced Al matrix composites. In: *Proc. of 19th International Conference on Metallurgy and Materials (METAL 2010)*. TANGER Ltd. Metal, 2010. P. 702–708.
24. Cug H., Zengin O. Investigation of microstructural and mechanical properties of zirconium carbide reinforced aluminum matrix nanocomposites. *Acta Physica Polonica Series A*. 2019;135(5):870–872. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.135.870>
25. Sundarrajan S., Satish Kumar T., Suganya Priyadharshini G. Production and characterization of Al6061/zirconium carbide surface composites. *International Journal of Materials Research*. 2020;111(8):639–644. <https://doi.org/10.3139/146.111926>

Сведения об авторах

Марк Леонтьевич Хазин – д.т.н., профессор кафедры эксплуатации горного оборудования Уральского государственного горного университета (УГГУ)

 **ORCID:** 0000-0002-6081-4474

 **E-mail:** Khasin@ursmu.ru

Рафаил Абдрахманович Апакашев – д.х.н., профессор кафедры химии УГГУ

 **ORCID:** 0000-0002-9006-3667

 **E-mail:** parknedra@yandex.com

Information about the Authors

Mark L. Khazin – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Department of Mining Equipment Operation, Ural State Mining University (USMU)

 **ORCID:** 0000-0002-6081-4474

 **E-mail:** Khasin@ursmu.ru

Rafail A. Apakashev – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of Chemistry, USMU

 **ORCID:** 0000-0002-9006-3667

 **E-mail:** parknedra@yandex.com

Виталий Егорович Адаc – ст. преподаватель кафедры эксплуата-
ции горного оборудования УГГУ

 **ORCID:** 0000-0001-7912-8047

 **E-mail:** adas.v@m.ursmu.ru

Vitalii E. Adas – Senior Lecturer, Department of Mining Equipment
Operation, USMU

 **ORCID:** 0000-0001-7912-8047

 **E-mail:** adas.v@m.ursmu.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

М. Л. Хазин – научное руководство, формирование основной
концепции, постановка цели и задачи исследования, подготов-
ка текста, формулировка выводов.

Р. А. Апакашев – формирование основной концепции, поста-
новка цели и задачи исследования, подготовка текста, коррек-
тировка текста, корректировка выводов.

В. Е. Адаc – подготовка эксперимента, проведение эксперимен-
тов, формулировка выводов.

M. L. Khazin – scientific supervision, development of the main con-
cept, formulation of the research objectives and tasks, manuscript
preparation, and formulation of conclusions.

R. A. Apakashev – development of the main concept, formulation of
the research objectives and tasks, preparation and revision of the
manuscript, and revision of conclusions.

V. E. Adas – preparation and performance of experiments, and for-
mulation of conclusions.

Статья поступила 09.01.2025 г.
Доработана 16.05.2025 г.
Принята к публикации 20.05.2025 г.

Received 09.01.2025
Revised 16.05.2025
Accepted 20.05.2025



УДК 666.9-129

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-5-60-69>

Научная статья

Research article



Влияние температуры электроискрового спекания на структуру и свойства алюмооксидной керамики, содержащей гексаалюминат бария

К. А. Антропова[✉], Н. Ю. Черкасова, Н. С. Александрова,
Р. Р. Хабиров, А. А. Миллер, М. Ю. Агафонов

Новосибирский государственный технический университет
Россия, 630073, г. Новосибирск, пр-т Карла Маркса, 20

✉ antropova.2017@stud.nstu.ru

Аннотация. Композиционная керамика на основе оксида алюминия, содержащая гексаалюминат бария, является перспективной для применения в различных областях промышленности, в том числе для изготовления сменных режущих пластин. Работ, в которых отмеченные материалы получены электроискровым спеканием, практически не наблюдается. Целью данного исследования являлась оценка влияния температуры электроискрового спекания на структуру и свойства керамики на основе оксида алюминия, содержащей гексаалюминат бария. Исследуемые материалы получены из высокодисперсных порошков оксида алюминия и оксида бария путем совместного диспергирования спиртовых суспензий, их сушки и последующего электроискрового спекания при температурах (t_c) 1500, 1550 и 1600 °С. Проводили рентгенофазовый анализ, исследования структуры методом растровой электронной микроскопии, оценку кажущейся плотности и открытой пористости методом гидростатического взвешивания. Оценивали твердость по Виккерсу и трещиностойкость методом индентирования. Зафиксировано формирование фаз $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ba}_{0,83}\text{Al}_{11}\text{O}_{17,33}$. Относительная плотность от теоретической алюмооксидной керамики без добавок составляет $99,72 \pm 0,3 \%$, при формировании гексаалюмината бария – $92,45 \pm 0,5 \%$. Средний размер зерен оксида алюминия в материале без добавки находится в диапазоне $4,27 \pm 1,80$ мкм, а при формировании 15 мас. % гексаалюмината бария – $1,49 \pm 0,80$, $1,89 \pm 0,85$ и $1,60 \pm 0,63$ мкм при $t_c = 1500$, 1550 и 1600 °С соответственно. Размеры пластин гексаалюмината бария с ростом температуры спекания увеличиваются. При $t_c = 1500$ °С их длина составляет $2,45 \pm 0,22$ мкм, а при $t_c = 1600$ °С – $5,23 \pm 0,46$ мкм. Наиболее высокое значение критического коэффициента интенсивности напряжений ($5,00 \pm 0,10$ МПа·м^{1/2}) зафиксировано для материала, содержащего гексаалюминат бария и спеченного при $t_c = 1550$ °С, твердость такого материала составляет 2070 ± 43 HV₂.

Ключевые слова: электроискровое спекание, оксид алюминия, гексаалюминат бария, фазообразование, структура, трещиностойкость

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда No. 24-79-00256, <https://rscf.ru/project/24-79-00256/>. Исследования проведены на оборудовании ЦКП «Структура, механические и физические свойства материалов» НГТУ.

Для цитирования: Антропова К.А., Черкасова Н.Ю., Александрова Н.С., Хабиров Р.Р., Миллер А.А., Агафонов М.Ю. Влияние температуры электроискрового спекания на структуру и свойства алюмооксидной керамики, содержащей гексаалюминат бария. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2025;19(5):60–69. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-5-60-69>

Effect of spark plasma sintering temperature on the structure and properties of alumina ceramics containing barium hexaaluminate

K. A. Antropova[✉], N. Yu. Cherkasova, N. S. Aleksandrova,
R. R. Khabirov, A. A. Miller, M. Yu. Agafonov

Novosibirsk State Technical University
20 Karl Marks Prosp., Novosibirsk 630073, Russia

✉ antropova.2017@stud.nstu.ru

Abstract. Alumina-based composite ceramics containing barium hexaaluminate are promising for various industrial applications, including the fabrication of replaceable cutting inserts. However, reports on such materials produced by spark plasma sintering (SPS) are scarce. This study aimed to evaluate the influence of sintering temperature on the structure and properties of alumina ceramics containing barium hexaaluminate. The materials were fabricated from highly dispersed Al_2O_3 and BaO powders by co-dispersion in an alcohol medium, followed by drying and spark plasma sintering at 1500, 1550, and 1600 °C. X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and hydrostatic weighing were used to determine phase composition, microstructure, apparent density, and open porosity. Vickers hardness and fracture toughness were evaluated by indentation. The formation of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Ba}_{0.83}\text{Al}_{11}\text{O}_{17.33}$ phases was confirmed. The relative density of alumina ceramics without additive reached $99.72 \pm 0.3 \%$, while that of ceramics containing barium hexaaluminate was $92.45 \pm 0.5 \%$. The average Al_2O_3 grain size decreased from $4.27 \pm 1.80 \mu\text{m}$ (without additive) to 1.49 ± 0.80 , 1.89 ± 0.85 , and $1.60 \pm 0.63 \mu\text{m}$ at sintering temperatures of 1500, 1550, and 1600 °C, respectively. The barium hexaaluminate plates grew with increasing temperature, from $2.45 \pm 0.22 \mu\text{m}$ at 1500 °C to $5.23 \pm 0.46 \mu\text{m}$ at 1600 °C. The maximum fracture toughness ($K_{\text{Ic}} = 5.00 \pm 0.10 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) was obtained for the material containing barium hexaaluminate sintered at 1550 °C, which also exhibited a hardness of $2070 \pm 43 \text{ HV}_2$.

Keywords: spark plasma sintering (SPS), alumina, barium hexaaluminate, phase formation, microstructure, fracture toughness

Acknowledgements: This research was funded by the Russian Science Foundation, grant No. 24-79-00256, <https://rscf.ru/project/24-79-00256/>. The experiments were carried out using the facilities of the Core Facilities Center “Structure, Mechanical and Physical Properties of Materials”, Novosibirsk State Technical University (NSTU).

For citation: Antropova K.A., Cherkasova N.Yu., Aleksandrova N.S., Khabirov R.R., Miller A.A., Agafonov M.Yu. Effect of spark plasma sintering temperature on the structure and properties of alumina ceramics containing barium hexaaluminate. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2025;19(5):60–69. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-5-60-69>

Введение

Объем исследований, посвященных алюмооксидным и алюмоциркониевым керамическим материалам, продолжает расти. Высокие механические характеристики при малом весе в совокупности с другими особыми свойствами отмеченных материалов обеспечили их применение в различных областях промышленности, в том числе в медицинской [1], военной [2] и инструментальной [3]. При этом повышение эксплуатационных характеристик оксидной керамики становится необходимостью в связи с возрастающими требованиями к изделиям, а увеличение надежности, в том числе стойкости, материалов к распространению трещин, остается актуальной задачей [4].

В современной науке можно выделить направление работ, в котором для упрочнения керамики на основе оксида алюминия используют такие соединения, как гексаалюминаты, образуемые щелочными, щелочно- и редкоземельными металлами (упрощен-

ные формулы $\text{MeAl}_{12}\text{O}_{19}$ (структура магнетоплюмбита) и $\text{MeAl}_{11}\text{O}_{18}$ (структура $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$)) [5]. В структуре материала зерна гексаалюминатов представляют собой уплощенные шестиугольные призмы и способствуют повышению трещиностойкости за счет реализации различных механизмов [6–8]. Наиболее часто сообщается об отклонении фронта трещины; вытягивании зерен; разрушении кристаллов в поперечном и, реже, в продольном направлениях; формировании мостиков трещины и ее ветвлении. Отмечается, что значительное влияние на комплекс свойств материала оказывают вид исходной добавки, используемой для формирования гексаалюмината [9], размеры и объемная доля кристаллов [6], что определяет прочность их связи с зернами матрицы и действующие механизмы повышения трещиностойкости.

Авторы различных работ сообщают, что изменение количества гексаалюминатов приводит к изменению характеристик материалов – таких, как плотность и пористость, твердость, прочность и трещиностойкость. Например, при формирова-

нии до 10 мас. % $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ в структуре $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ -керамики уровень трещиностойкости увеличивается от 5,8 до 6,3 МПа·м^{1/2}, дальнейшее повышение содержания гексаалюмината кальция обуславливает снижение трещиностойкости до 5,5 МПа·м^{1/2}, а также уменьшение плотности и твердости [10]. Подобная зависимость представлена в исследовании [11], где формирование 2,8 об. % $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ привело к увеличению трещиностойкости примерно на 1 МПа·м^{1/2}, а дальнейшее повышение доли $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ снизило ее до 2,7 МПа·м^{1/2}.

Следует отметить, что исследователи отмечают широкий спектр функциональных свойств непосредственно гексаалюминатов, а именно: достаточную каталитическую активность и стабильность [12], люминесценцию [13], электропроводность [14] и т.д. Таким образом, при выборе гексаалюминатообразующей добавки для алюмооксидной керамики необходимо руководствоваться требованиями к области ее применения. Например, известно, что гексаалюминат кальция активно используется при производстве керамики медицинского назначения [1]. Формирование гексаалюмината бария положительно сказывается на стойкости к термическому удару, а композиции на его основе являются одними из наименее изученных [8]. Актуальность исследования материалов системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO}$, данные о термодинамических характеристиках системы и термической стойкости различных фаз отражены в работе [15]. Также отмечается, что фаза гексаалюмината бария является наиболее термостойкой.

Гексаалюминат бария относится к типу $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и формируется в виде нестехиометрических соединений – таких, как $\text{Ba}_{0,75}\text{Al}_{11}\text{O}_{17,25}$, $\text{Ba}_{2,33}\text{Al}_{21,33}\text{O}_{34,33}$ и $\text{Ba}_{0,83}\text{Al}_{11}\text{O}_{17,33}$ [5; 16]. Обладая пластинчатой морфологией, он также способствует повышению трещиностойкости керамики на основе оксида алюминия. В работе [8] сообщается, что формирование 20,89 об. % $\text{Ba}_{0,75}\text{Al}_{11}\text{O}_{17,25}$ в матрице $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ обеспечивает увеличение трещиностойкости примерно на 25 % относительно материала без добавок. Дальнейший рост количества добавки до 41,38 об. % оказывает меньшее влияние на уровень трещиностойкости, но приводит к значительному снижению твердости, прочности и плотности. В исследовании [17] также отмечается вклад пластинчатых кристаллов в уровень трещиностойкости материалов на основе Al_2O_3 , содержащих до 10 об. % ZrO_2 . Подчеркивается, что эффективность повышения трещиностойкости за счет формирования в структуре пластинчатых кристаллов зависит от степени уплотнения материалов.

В данной работе рассмотрено влияние параметров электроискрового спекания (в англоязычной литературе – *spark plasma sintering*) на структуру и

свойства алюмооксидной керамики с добавлением оксида бария. В работе [3] отмечается, что технология электроискрового спекания позволяет получать образцы, используемые в качестве заготовок для изготовления режущего инструмента. Таким образом, данная работа позволит не только дополнить объем научной литературы, посвященной системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO}$, но и может иметь ценность для разработок в области инструментальной промышленности.

Материалы и методы исследования

В качестве исходных материалов использовали высокодисперсный порошок оксида алюминия (чистота 99 %, средний размер частиц 140 ± 50 нм, страна-производитель – Китай) и порошок оксида бария (чистота 99 %, средний размер частиц $2,7 \pm 0,6$ мкм, страна-производитель – Россия, порошок подготовлен в соответствии с ТУ 6-09-5397-88). Были приготовлены спиртовые суспензии с 50 %-ным содержанием изопропилового спирта для диспергирования и смешивания исходных порошков. Содержание оксида бария составляло 3 мас. % с целью формирования 15 мас. % гексаалюмината бария. Высокое содержание гексаалюмината бария позволит наиболее явно оценить его влияние на свойства исследуемых материалов.

Диспергирование проводили в шаровой мельнице в течение 10 ч с периодическими остановками для охлаждения суспензии. Скорость вращения составляла 90 об/мин. Материал футеровки барабана шаровой мельницы – полипропилен. Использовали мелющие тела из оксида алюминия диаметром 3 мм.

После диспергирования порошки высушивали и подвергали электроискровому спеканию на установке MS-1 при температурах $t_c = 1500 \div 1600$ °С, давлении 17 МПа и времени выдержки при максимальной температуре 5 мин. Для предотвращения непосредственного взаимодействия порошков с поверхностями оснастки между порошком и стенками пресс-формы, а также между порошком и торцами пуансонов помещали графитовую бумагу. Нагрев образца осуществлялся за счет пропускания импульсного постоянного электрического тока через оснастку. Температуру измеряли при помощи пирометра, определяющего температуру внутри отверстия, расположенного в боковой части пресс-формы.

Кажущуюся плотность и открытую пористость спеченных материалов получали методом гидростатического взвешивания.

Кажущуюся плотность образцов рассчитывали как отношение масс сухого и насыщенного влагой образца:

$$\rho_{\text{каж}} = \frac{M_c}{M_n - M_b} [\text{г/см}^3],$$

где M_c – масса сухого образца, г; M_n – масса образца, насыщенного жидкостью, г; M_b – масса образца, погруженного в жидкость, г.

Относительную плотность вычисляли по формуле

$$\rho_{\text{отн}} = \frac{\rho_{\text{каж}}}{\rho_{\text{теор}}} \cdot 100 \, \%.$$

Теоретическую плотность рассчитывали, используя литературные данные о рентгенографической плотности компонентов спеченных материалов и следующую формулу:

$$\rho_{\text{теор}} = \left(\frac{m_i}{\rho_i} + \frac{m_n}{\rho_n} \right)^{-1} \cdot 100 \, \% \, [\text{г/см}^3],$$

где ρ_i, ρ_n – значения теоретической плотности отдельных составляющих, г/см³; m_i, m_n – относительные массовые доли составляющих композита, %.

Расчет открытой пористости образцов выполняли в соответствии с зависимостью

$$P_o = \frac{M_n - M_c}{M_n - M_b} \cdot 100 \, \%.$$

Рентгенофазовый анализ проводили с использованием дифрактометра «PowDix600» (ЗАО «АДВИН Смарт Фэктори», Респ. Беларусь) в $\text{CuK}_{\alpha_{1+2}}$ -излучении. Идентификацию фаз осуществляли с применением базы ICDD PDF 4+. Шлифы для структурных исследований подготавливали по стандартной технологии, включающей шлифование и полирование на алмазных кругах и суспензиях различной дисперсности. Для выявления зеренной структуры проводили термическое травление на 200 °С ниже температуры спекания. Структурные исследования выполняли на растровом электронном микроскопе EVO 50 (Carl Zeiss, Германия), оснащенный приставкой для микрорентгеноспектрального анализа. Перед исследованиями на подготовленные шлифы наносили слой меди толщиной 40 нм для улучшения проводимости. Для анализа структуры применяли детектор вторичных электронов. По полученным снимкам структуры в программе «JMicroVision 1.3.4» рассчитывали размеры зерен исследуемых материалов. В качестве размера зерна оксида алюминия использовался диаметр эквивалентный площади проекции зерна на снимке микроструктуры. У зерен гексаалюмината бария измеряли их длину и ширину, рассчитывали соотношение сторон. Для расчетов измеряли не менее 300 зерен оксида алюминия и 100 зерен гексаалюмината бария.

Твердость и трещиностойкость методом индентирования оценивали при нагрузке 2 кг на твердомере по Виккерсу SV-50A (Китай). Для расчета критиче-

ческого коэффициента интенсивности напряжений использовали следующую формулу [18]:

$$K_{Ic} = 0,048 \left(\frac{c}{a} \right)^{-0,5} \left(\frac{HV}{E\Phi} \right)^{-0,4} \frac{HV a^{0,5}}{\Phi} [\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}],$$

где HV – твердость, ГПа; a – полудиagonalь отпечатка, мкм; c – длина радиальной трещины, измеренная из центра отпечатка, мкм; $\Phi = 3$ – константа.

Модуль Юнга композиционных материалов определяли по правилу смесей:

$$E = \left(\frac{m_i}{E_i} + \frac{m_j}{E_j} \right)^{-1} \cdot 100 \, \% \, [\text{ГПа}],$$

где E_i и E_j – соответственно значения модуля Юнга Al_2O_3 (397 ГПа) и $\text{Ba}_{0,83}\text{Al}_{11}\text{O}_{17,33}$ (226 ГПа); m_i и m_j – их содержание, мас. %. Модули Юнга выбирали на основании литературных данных [19].

Результаты и их обсуждение

Для проведения экспериментальных исследований были спечены материалы, исходная смесь которых состояла из оксида алюминия и оксида бария. Температура спекания (t_c) составляла 1500, 1550 и 1600 °С. В качестве материала сравнения была подготовлена алюмооксидная керамика без добавок.

Рентгеновские дифрактограммы спеченных материалов приведены на рис. 1. Установлено, что вне

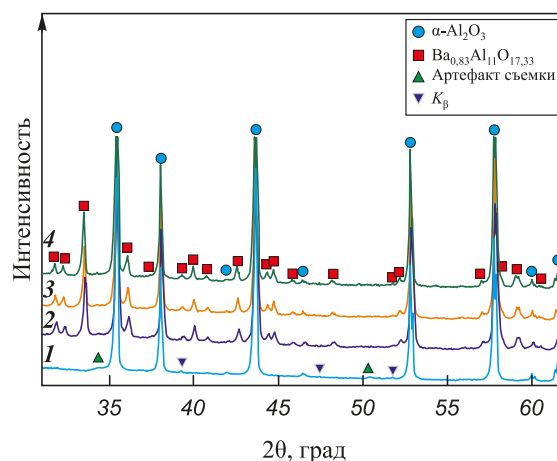


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы спеченных исследуемых материалов

1 – алюмооксидная керамика без добавок, спеченная при $t_c = 1500$ °С;
2–4 – керамика состава $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ba}_{0,83}\text{Al}_{11}\text{O}_{17,33}$, спеченная при $t_c = 1500$ (2), 1550 (3) и 1600 (4) °С

Fig. 1. X-ray patterns of the sintered materials

1 – alumina ceramics without additives, sintered at $t_s = 1500$ °С;
2–4 – ceramics of the composition $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ba}_{0,83}\text{Al}_{11}\text{O}_{17,33}$ ceramics, sintered at $t_s = 1500$ (2), 1550 (3), and 1600 (4) °С

Таблица 1. Кажущаяся плотность и открытая пористость спеченных материалов

Table 1. Apparent density and open porosity of the sintered materials

Материал	Температура спекания, °С	Кажущаяся плотность, г/см ³	Плотность отн. теор., %	Открытая пористость, %
Al ₂ O ₃	1500	3,98 ± 0,02	99,72 ± 0,3	0,26 ± 0,07
Al ₂ O ₃ + Ba _{0,83} Al ₁₁ O _{17,33}	1500	3,70 ± 0,04	92,45 ± 0,5	4,75 ± 0,09
	1550	3,86 ± 0,03	96,41 ± 0,4	1,76 ± 0,08
	1600	3,86 ± 0,03	96,35 ± 0,4	2,08 ± 0,08

зависимости от температуры спекания в материалах, в исходную смесь которых вводили оксид бария, кроме соединения α -Al₂O₃ присутствуют рефлексы Ba_{0,83}Al₁₁O_{17,33}. Других барийсодержащих соединений не наблюдается.

Оценивали кажущуюся плотность и открытую пористость спеченных материалов. Результаты приведены в табл. 1. Установлено, что максимальной (относительной от теоретической) плотностью обладает алюмооксидная керамика без добавок.

Формирование в материале гексаалюмината бария приводит к снижению относительной плотности и росту открытой пористости, что часто встречается в литературе, посвященной изучению формирования гексаалюминатов в алюмооксидной матрице [5; 11]. С увеличением температуры спекания показатели плотности и пористости изменяются нелинейно.

Микроструктурные исследования проводили методом растровой электронной микроскопии. На представленных на рис. 2 снимках структуры рав-

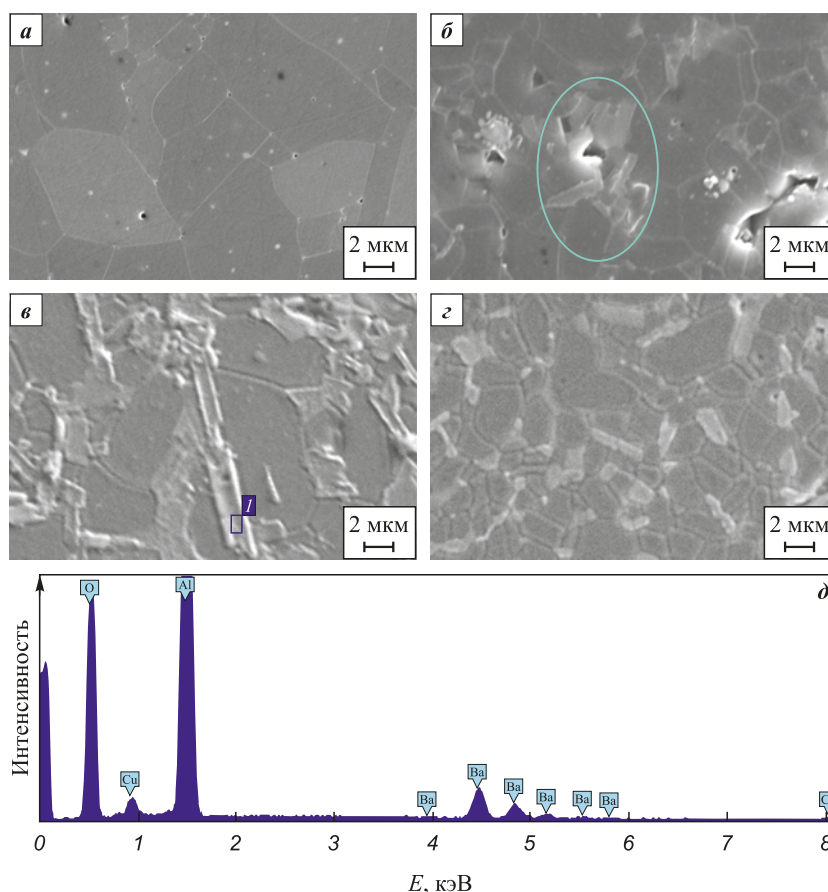


Рис. 2. Структура спеченных материалов

a – алюмооксидная керамика без добавок; *б–г* – содержащая гексаалюминат бария; *t_c*, °С – 1500 (*б*), 1550 (*в*), 1600 (*г*);
д – результаты микрорентгеноспектрального анализа, полученные с области *I*, выделенной на рис. 2, *в*

Fig. 2. Microstructure of the sintered materials

a – alumina ceramics without additives; *б–г* – ceramics containing barium hexaaluminate sintered at *t_s*, °С – 1500 (*б*), 1550 (*в*), 1600 (*г*);
д – results of micro-X-ray spectral analysis obtained from region *I* marked in Fig. 2, *в*

ноосные зерна имеют более темный цвет и являются более легкой фазой, а вытянутые зерна более светлые. Методом микрорентгеноспектрального анализа в режиме точечной съемки с зерна вытянутой формы установлено, что светлые вытянутые зерна состоят из элементов Ba, Al и O и, соответственно, представляют собой гексаалюминат бария (рис. 2, д). Зерна обеих фаз распределены достаточно равномерно в структуре материала, однако встречаются отдельные скопления вытянутых светлых зерен.

Проведен детальный количественный анализ структурных составляющих. Результаты приведены на рис. 3 и в табл. 2. Средний размер зерен оксида алюминия в материале без добавки составляет $4,27 \pm 1,80$ мкм. Используемый в работе порошок оксида алюминия является высокодисперсным и, соответственно, обладает высокой активностью

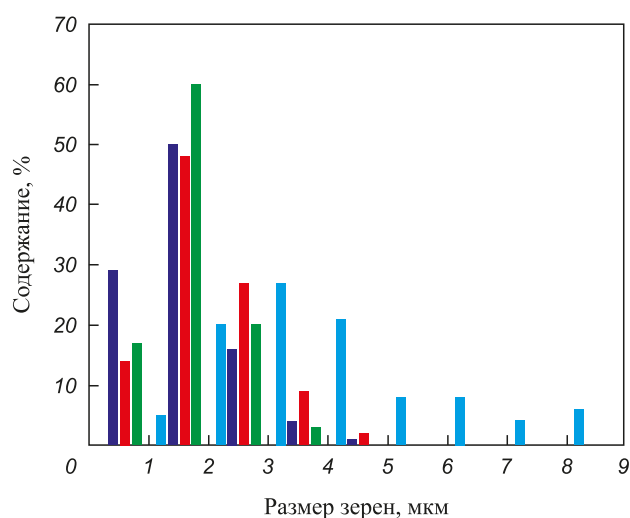


Рис. 3. Распределение размеров зерен оксида алюминия в спеченных материалах

■ — Al_2O_3 , 1500 °C;
■ — $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ba}_{0.83}\text{Al}_{11}\text{O}_{17.33}$, 1500 °C;
■ — $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ba}_{0.83}\text{Al}_{11}\text{O}_{17.33}$, 1550 °C;
■ — $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ba}_{0.83}\text{Al}_{11}\text{O}_{17.33}$, 1600 °C

Fig. 3. Grain size distribution of alumina in the sintered materials

■ — Al_2O_3 , 1500 °C;
■ — $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ba}_{0.83}\text{Al}_{11}\text{O}_{17.33}$, 1500 °C;
■ — $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ba}_{0.83}\text{Al}_{11}\text{O}_{17.33}$, 1550 °C;
■ — $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ba}_{0.83}\text{Al}_{11}\text{O}_{17.33}$, 1600 °C

к спеканию. Кроме того, на интенсификацию процессов спекания оказали влияние использование технологии электроискрового спекания и наличие добавки оксида бария. В материалах, в которые вводили оксид бария, размер зерен оксида алюминия значительно меньше. Так, анализ структуры материалов, спеченных в одинаковых условиях при $t_c = 1500$ °C, показал снижение размеров зерен оксида алюминия на ~65 % в материале, содержащем гексаалюминат бария, по сравнению с материалом без добавки. Это явление можно объяснить сегрегацией Ba по границам алюмооксидных зерен, что препятствует их миграции и росту [20]. Кроме того, рост зерен гексаалюминатов любого химического состава сопровождается поглощением зерен оксида алюминия, и часто наблюдается уменьшение их размеров. Схожие эффекты зафиксированы в ряде публикаций [21; 22].

В алюмооксидной керамике наблюдается наиболее широкое распределение зерен по размерам. В материале, содержащем гексаалюминат бария и спеченном при $t_c = 1600$ °C, распределение Al_2O_3 -зерен является наиболее узким, их максимальный размер не превышает 4 мкм. Следует отметить, что размеры пластин гексаалюмината бария с ростом температуры спекания увеличиваются. В материалах, спеченных при $t_c = 1600$ °C, зафиксирован рост как длины, так и ширины пластин гексаалюмината бария. Соотношение сторон зерен гексаалюмината бария изменяется нелинейно, причем наименьшее значение наблюдается при $t_c = 1550$ °C. Это свидетельствует о том, что при максимальной температуре спекания происходит наиболее интенсивный процесс роста пластин гексаалюмината бария, сопровождающийся поглощением зерен оксида алюминия, что в конечном итоге приводит к уменьшению размеров алюмооксидных зерен. Соответственно, при $t_c = 1600$ °C снижение размеров зерен оксида алюминия происходит преимущественно за счет их использования на формирование гексаалюмината бария, а не за счет сегрегации бария на их границах.

Зафиксированные особенности зеренной структуры коррелируют с изменением плотности и пористости исследуемых материалов. Установлено, что поры в композиционных материалах преимущест-

Таблица 2. Размеры зерен спеченных материалов

Table 2. Grain sizes of the sintered materials

Материал	Температура спекания, °C	Средний размер Al_2O_3 -зерен, мкм	$\text{Ba}_{0.83}\text{Al}_{11}\text{O}_{17.33}$ -зерна		
			Длина, мкм	Ширина, мкм	Соотношение сторон
Al_2O_3	1500	$4,27 \pm 1,80$	—	—	—
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ba}_{0.83}\text{Al}_{11}\text{O}_{17.33}$	1500	$1,49 \pm 0,80$	$2,45 \pm 0,22$	$0,57 \pm 0,05$	1,0:4,3
	1550	$1,89 \pm 0,85$	$3,38 \pm 0,21$	$0,93 \pm 0,04$	1,0:3,6
	1600	$1,60 \pm 0,63$	$5,23 \pm 0,46$	$1,20 \pm 0,06$	1,0:4,4

венно сконцентрированы в областях скопления гексаалюмината бария (на рис. 2, б выделено овалом). То есть наличие пор связано с неплотной упаковкой пластинчатых зерен. Это объясняет значительное снижение плотности и рост пористости при введении оксида бария в материалы, спеченных при $t_c = 1500^\circ\text{C}$. Дальнейшее повышение температуры привело к большему росту зерен оксида алюминия. При $t_c = 1550^\circ\text{C}$ средний размер Al_2O_3 -зерен составляет порядка $1,89 \pm 0,85$ мкм. Увеличение зерен оксида алюминия привело к уменьшению открытой пористости и повышению относительной плотности. Также, вероятно, при данной температуре спекания рост зерен оксида алюминия препятствовал росту пластин гексаалюмината бария (увеличению их длины). А при $t_c = 1600^\circ\text{C}$ превалировал рост пластин гексаалюмината бария, что привело к увеличению длины пластин, уменьшению размеров алюмооксидных зерен и повышению пористости.

Присутствие в структуре материалов зерен пластинчатой формы может оказывать влияние на их механические свойства [19]. Результаты определения твердости и трещиностойкости исследуемых

материалов приведены в табл. 3. Твердость материалов, содержащих гексаалюминат бария, выше, чем у алюмооксидной керамики без добавки. Для оксидных материалов чаще наблюдается эффект снижения твердости при формировании в их структуре гексаалюминатов [9–11]. В данном случае рост твердости мы связываем со значительным уменьшением размеров зерен оксида алюминия. Также отмечается увеличение трещиностойкости алюмооксидной керамики при формировании в ее структуре гексаалюмината бария. Наиболее высокое значение критического коэффициента интенсивности напряжений зафиксировано для материала, спеченного при $t_c = 1550^\circ\text{C}$. Вероятно, для данного материала сочетание пористости, размеров зерен оксида алюминия и гексаалюмината бария наиболее рационально.

На рис. 4 приведены типичный пример отпечатка с выходящими из его диагоналей трещинами и увеличенное изображение одной из трещин, распространяющейся в композиционном материале «оксид алюминия – гексаалюминат бария». Размеры длин трещин, измеренные от центров отпечатка до их конца, коррелируют с полученными значениями кри-

Таблица 3. Твердость и трещиностойкость исследуемых материалов

Table 3. Hardness and fracture toughness of the investigated materials

Материал	Температура спекания, $^\circ\text{C}$	Твердость, HV_2	Критический коэффициент интенсивности напряжений, $\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$
Al_2O_3	1500	1990 ± 71	$4,65 \pm 0,14$
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ba}_{0,83}\text{Al}_{11}\text{O}_{17,33}$	1500	2085 ± 33	$4,85 \pm 0,08$
	1550	2070 ± 43	$5,00 \pm 0,10$
	1600	2120 ± 67	$4,50 \pm 0,18$

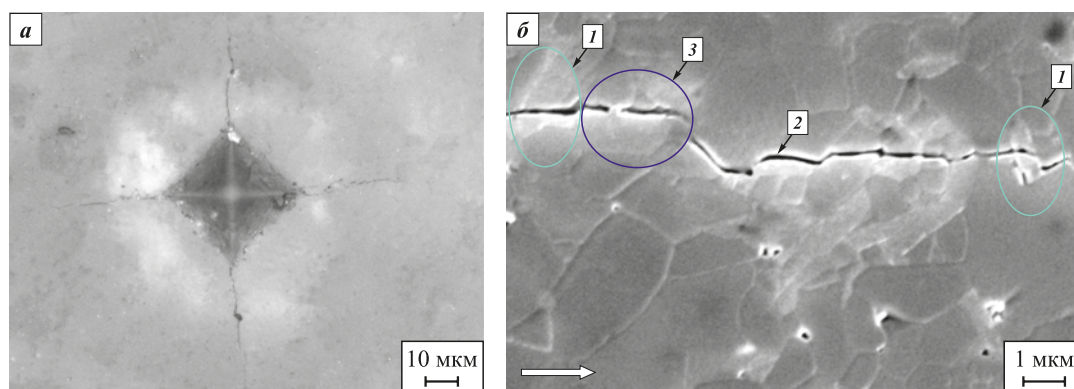


Рис. 4. Типичный снимок отпечатка (а) и распространяющейся трещины (б) в исследуемых материалах, содержащих гексаалюминат бария

Цифрами обозначены механизмы повышения трещиностойкости: 1 – перерезание пластины в поперечном направлении; 2 – в продольном направлении с последующим отклонением траектории распространения; 3 – формирование мостиков
Белой стрелкой показано направление распространения трещины

Fig. 4. Typical indentation (a) and propagating crack (b) in the investigated materials containing barium hexaaluminate

Numbers indicate the toughening mechanisms: 1 – plate fracture in the transverse direction; 2 – in the longitudinal direction with subsequent crack path deflection; 3 – crack bridging
The white arrow indicates the direction of crack propagation

тического коэффициента интенсивности напряжений и для материала, содержащего оксид алюминия без добавок, достигают 80 мкм. Для композиционной керамики средние размеры трещины находятся в диапазоне 50–55 мкм, а их максимальная длина не превышает 65 мкм.

При детальном изучении распространяющихся трещин, пример которых приведен на рис. 4, б, зафиксировано интеркристаллитное разрушение зерен оксида алюминия и транскристаллитное разрушение зерен гексаалюмината бария в поперечном (1) и продольном (2) сечениях с последующим отклонением траектории распространения трещины после столкновения с пластинчатыми зёрнами, а также отмечено формирование мостиков (3).

Выводы

1. Вне зависимости от температуры спекания в материалах, в исходную смесь которых вводили оксид бария, кроме соединения $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ присутствуют рефлексы $\text{Ba}_{0,83}\text{Al}_{11}\text{O}_{17,33}$.

2. Формирование в материале гексаалюмината бария приводит к снижению относительной плотности и росту открытой пористости. С увеличением температуры спекания показатели плотности и пористости изменяются неравномерно. Это связано с одновременно протекающими процессами формирования пластинчатых зерен гексаалюмината бария, их неплотной упаковкой и изменением размеров зерен оксида алюминия.

3. Размеры пластин гексаалюмината бария с ростом температуры спекания увеличиваются. При температуре спекания 1500 °C их длина составляет $2,45 \pm 0,22$ мкм, а при 1600 °C – $5,23 \pm 0,46$ мкм.

4. Формирование гексаалюмината бария в структуре керамики приводит к снижению размеров зерен оксида алюминия примерно на 65 % при спекании в одинаковых условиях при $t_c = 1500$ °C.

5. Наиболее высокое значение критического коэффициента интенсивности напряжений ($5,00 \pm 0,10$ МПа·м^{1/2}) зафиксировано для материала, содержащего гексаалюминат бария, спеченного при $t_c = 1550$ °C. Твердость такого материала составляет 2070 ± 43 HV₂.

Список литературы / References

1. Podzorova L.I., Volchenkova V.A., Il'icheva A.A., Andreeva N.A., Konovalov A.A., Penkina T.N., Pen'kova O.I. Chemical composition stability of corundum/zirconium dioxide composites in a biological media. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2024;15(4):983–987. <https://doi.org/10.1134/S2075113324700497>
2. Garshin A.P., Kulik V.I., Nilov A.S. Shock-resistant materials based on commercial grade ceramic: achievements

and prospects for improving their ballistic efficiency. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2016;57(2):207–219. <https://doi.org/10.1007/s11148-016-9955-0>

3. Kuzin V.V., Grigor'ev N., Fedorov S.Y., Volosova M.A., Pinargote N.V.S. Spark plasma sintering of Al_2O_3 -ceramic workpieces for small end milling cutters. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2019;59(6):623–627. <https://doi.org/10.1007/s11148-019-00285-2>
4. Abyzov A.M. Aluminum oxide and alumina ceramics (review). Part 1. Properties of Al_2O_3 and commercial production of dispersed Al_2O_3 . *Refractories and Industrial Ceramics*. 2019;60(1):24–32. <https://doi.org/10.1007/s11148-019-00304-2>
5. Tian M., Wang X.D., Zhang T. Hexaaluminates: a review of the structure, synthesis and catalytic performance. *Catalysis Science & Technology*. 2016;6(7):1984–2004. <https://doi.org/10.1039/C5CY02077H>
6. Kern F. A comparison of microstructure and mechanical properties of 12Ce–TZP reinforced with alumina and in situ formed strontium- or lanthanum hexaaluminate precipitates. *Journal of the European Ceramic Society*. 2014;34(2):413–423. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.08.037>
7. Shi S., Cho S., Goto T., Sekino T. Role of $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ in reinforcing $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ composites by adding CeO_2 . *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2021;18(1):170–181. <https://doi.org/10.1111/ijac.13629>
8. Liu L., Takasu Y., Onda T., Chen Z.-C. Influence of in-situ formed Ba- $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ on mechanical properties and thermal shock resistance of ZTA/Ba- $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ composites. *Ceramics International*. 2020;46(3):3738–3743. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.095>
9. Rivero-Antúnez P., Morales-Flórez V., Cumbre F.L., Esquivias L. Rietveld analysis and mechanical properties of in situ formed La- $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ composites prepared by sol-gel method. *Ceramics International*. 2022;48(17):24462–24470. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.05.058>
10. Sktani Z.D.I., Azhar A.Z.A., Ratnam M.M., Ahmad Z.A. The influence of in-situ formation of hibonite on the properties of zirconia toughened alumina (ZTA) composites. *Ceramics International*. 2014;40(4):6211–6217. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.11.076>
11. Negahdari Z., Willert-Porada M., Pfeiffer C. Mechanical properties of dense to porous alumina/lanthanum hexaaluminate composite ceramics. *Materials Science and Engineering: A*. 2010;527(12):3005–3009. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.01.050>
12. Керженцев М.А., Подъячева О.Ю., Шикина Н.В., Мишанин С.В., Исмагилов З.Р., Deutschmann O., Russo G. Применение каталитических технологий для энергоустановок на высокотемпературных топливных элементах. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2021;29(3):326–333. <https://doi.org/10.15372/KhUR2021309>

Kerzhentsev M.A., Podyacheva O.Yu., Shikina N.V., Mishanin S.V., Ismagilov Z.R., Deutschmann O., Russo G. Application of catalytic technologies for power plants based on high-temperature fuel cells. *Chemistry for Sus-*

- tainable Development. 2021;29(3):317–324.
<https://doi.org/10.15372/CSD2021309>
13. Селюнина Л.А., Мишенина Л.Н., Слизов Ю.Г., Козик В.В. Влияние лимонной кислоты и этиленгликоля на формирование алюмината кальция золь-гель методом. *Журнал неорганической химии*. 2013;58(4): 517–522. <https://doi.org/10.7868/S0044457X1304017X>
Selyunina L.A., Mishenina L.N., Slizhov Y.G., Kozik V.V. Effect of citric acid and ethylene glycol on the formation of calcium aluminate via the sol-gel method. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2013;58(4):450–455.
<https://doi.org/10.1134/S0036023613040165>
 14. Жданок А.А., Бердникова Л.К., Коротаева З.А., Толочко Б.П., Булгаков В.В., Михайленко М.А. Особенности получения вакуум-плотной слабопроводящей керамики на основе алюмината бария. *Новые огнеупоры*. 2023;(8):14–20.
<https://doi.org/10.17073/1683-4518-2023-8-14-20>
Zhdanok A.A., Berdnikova L.K., Korotaeva Z.A., Tolochko B.P., Bulgakov V.V., Mikhaylenko M.A. Specifics of obtaining a vacuum-tight weakly conductive ceramics based on barium aluminate. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2023;64(4):407–412.
<https://doi.org/10.1007/s11148-024-00861-1>
 15. Tyurnina N.G., Lopatin S.I., Balabanova E.A., Shugurov S.M., Tyurnina Z.G., Polyakova I.G. Thermodynamic properties of the BaO–Al₂O₃ system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2023;969:172266.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.172266>
 16. Nugroho S., Chen Z.-C., Kawasaki A., Jarligo M.O.D. Solid-state synthesis and formation mechanism of barium hexaaluminate from mechanically activated Al₂O₃–BaCO₃ powder mixtures. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010;502(2):466–471.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.04.198>
 17. Liu L., Maeda K., Onda T., Chen Z.-C. Effect of YSZ with different Y₂O₃ contents on toughening behavior of Al₂O₃/Ba–β-Al₂O₃/ZrO₂ composites. *Ceramics International*. 2019;45(14):18037–18043.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.023>
 18. Niihara K., Morena R., Hasselman D.P.H. Evaluation of K_{IC} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios. *Journal of Materials Science Letters*. 1982;1(1):13–16.
<https://doi.org/10.1007/BF00724706>
 19. Chen Z., Chawla K., Koopman M. Microstructure and mechanical properties of in situ synthesized alumina/Ba–β-alumina/zirconia composites. *Materials Science and Engineering: A*. 2004;367(1–2):24–32.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.09.070>
 20. Altay A., Gülgün M.A. Microstructural evolution of calcium-doped α-alumina. *Journal of the American Ceramic Society*. 2003;86(4):623–629.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03349.x>
 21. Rani D.A., Yoshizawa Y., Hirao K., Yamauchi Y. Effect of rare-earth dopants on mechanical properties of alumina. *Journal of the American Ceramic Society*. 2004;87(2):289–292.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.00289.x>
 22. Sktani Z.D.I., Rejab N.A., Rosli A.F.Z., Arab A., Ahmad Z.A. Effects of La₂O₃ addition on microstructure development and physical properties of harder ZTA–CeO₂ composites with sustainable high fracture toughness. *Journal of Rare Earths*. 2021;39(7):844–849.
<https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.06.005>

Сведения об авторах



Information about the Authors

Кристина Александровна Антропова – мл. науч. сотрудник научно-исследовательской лаборатории физико-химических технологий и функциональных материалов Новосибирского государственного технического университета (НГТУ)

ORCID: 0000-0001-5482-3537

E-mail: antropova.2017@stud.nstu.ru

Нина Юрьевна Черкасова – к.т.н., ст. науч. сотрудник научно-исследовательской лаборатории физико-химических технологий и функциональных материалов НГТУ

ORCID: 0000-0002-5603-7852

E-mail: cherkasova.2013@corp.nstu.ru

Наталья Сергеевна Александрова – мл. науч. сотрудник научно-исследовательской лаборатории физико-химических технологий и функциональных материалов НГТУ

ORCID: 0000-0002-7619-525X

E-mail: aleksandrova.2017@corp.nstu.ru

Роман Рафаэлович Хабиров – мл. науч. сотрудник Центра технологического превосходства НГТУ

ORCID: 0000-0003-4720-2876

E-mail: xabirov.2016@stud.nstu.ru

Александр Андреевич Миллер – магистрант кафедры материаловедения в машиностроении НГТУ

ORCID: 0009-0008-0534-0879

E-mail: miller.2020@stud.nstu.ru

Kristina A. Antropova – Junior Researcher, Research Laboratory of Physical and Chemical Technologies and Functional Materials, Novosibirsk State Technical University (NSTU)

ORCID: 0000-0001-5482-3537

E-mail: antropova.2017@stud.nstu.ru

Nina Yu. Cherkasova – Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Research Laboratory of Physical and Chemical Technologies and Functional Materials, NSTU

ORCID: 0000-0002-5603-7852

E-mail: cherkasova.2013@corp.nstu.ru

Natalya S. Aleksandrova – Junior Researcher, Research Laboratory of Physical and Chemical Technologies and Functional Materials, NSTU

ORCID: 0000-0002-7619-525X

E-mail: aleksandrova.2017@corp.nstu.ru

Roman R. Khabirov – Junior Researcher, Center for Technological Excellence, NSTU

ORCID: 0000-0003-4720-2876

E-mail: xabirov.2016@stud.nstu.ru

Aleksandr A. Miller – Master's Student, Department of Materials Science in Mechanical Engineering, NSTU

ORCID: 0009-0008-0534-0879

E-mail: miller.2020@stud.nstu.ru

Михаил Юрьевич Агафонов – магистрант кафедры материала-
 логии в машиностроении НГТУ

 **ORCID:** 0009-0008-8153-9118

 **E-mail:** agafonov.2020@stud.nstu.ru

Mikhail Yu. Agafonov – Master’s Student, Department of Materials
 Science in Mechanical Engineering, NSTU

 **ORCID:** 0009-0008-8153-9118

 **E-mail:** agafonov.2020@stud.nstu.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

К. А. Антропова – определение цели работы, проведение экс-
 периментов, написание статьи.

Н. Ю. Черкасова – определение концепции и цели работы, на-
 писание статьи.

Н. С. Александрова – проведение рентгенофазового анализа,
 участие в обсуждении результатов.

Р. Р. Хабиров – проведение структурных исследований, участие
 в обсуждении результатов.

А. А. Миллер – приготовление смесей и экспериментальных
 образцов, участие в обсуждении результатов.

М. Ю. Агафонов – проведение исследований, участие в обсуж-
 дении результатов.

K. A. Antropova – defined the research objectives, conducted the
 experiments, and wrote the manuscript.

N. Yu. Cherkasova – developed the concept and defined the objec-
 tives of the study, and contributed to writing the manuscript.

N. S. Aleksandrova – performed X-ray phase analysis, and partici-
 pated in the discussion of the results.

R. R. Khabirov – carried out structural studies and participated in
 the discussion of the results.

A. A. Miller – prepared the mixtures and experimental samples, and
 participated in discussions of the results.

M. Yu. Agafonov – conducted the investigations and participated in
 the discussion of the results.

Статья поступила 14.03.2025 г.
 Доработана 25.04.2025 г.
 Принята к публикации 28.04.2025 г.

Received 14.03.2025
 Revised 25.04.2025
 Accepted 28.04.2025



УДК 546.261 : 661.882 : 667.637.23

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-5-70-79>

Научная статья

Research article



Покрытие из карбида титана для графитовой арматуры высокотемпературных процессов

А. В. Афанасьев¹, Ю. О. Быков¹, А. О. Лебедев^{1, 2} , А. В. Марков¹,
Н. В. Шаренкова², Н. М. Латникова³

¹ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина)

Россия, 197022, г. Санкт-Петербург, ул. Проф. Попова, 5

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Россия, 194021, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26

³ Центральный научно-исследовательский институт материалов им. Д.И. Менделеева

Россия, 191014, г. Санкт-Петербург, ул. Парадная, 8

 aswan61@yandex.ru

Аннотация. Покрытия из карбида титана (TiC) создавали на поверхности графитовых изделий посредством дешевого «жидко-фазного» способа, включающего нанесение жидкой реакционной смеси на основе TiO₂ и ее последующий карботермический отжиг в вакууме при температуре 1900 °С. В качестве основы для нанесения защитного покрытия выбраны типовые марки конструкционных графитов, используемых в промышленности для создания элементов высокотемпературной графитовой арматуры (ГМЗ, МПГ-6 и И-3). Полученные поликристаллические пленки карбида титана (структурный тип NaCl) характеризовались ростовой аксиальной текстурой [111] и наличием «температурных» механических напряжений, зависящих от марки графита, вследствие разности температурных коэффициентов линейного расширения между карбидом титана и графитовой основой. Типовые толщины покрытий составляли 10–20 мкм. Графитовые компоненты с покрытием TiC успешно протестированы в условиях высокотемпературного процесса синтеза монокристаллов карбида кремния. Проведена оценка трибологических свойств покрытий. Использование наиболее плотных разновидностей изостатического графита (И-3) является предпочтительным вследствие формирования двумерной плотной структуры защитного слоя на поверхности графита.

Ключевые слова: оксид титана, карбид титана, защитное покрытие, структурные характеристики

Благодарности: Авторы выражают благодарность сотрудникам Международного научно-образовательного центра «BaltTribo-Polytechnic», Института машиностроения, материалов и транспорта Санкт-Петербургского политехнического университета им. Петра Великого за трибологические исследования образцов.

Для цитирования: Афанасьев А.В., Быков Ю.О., Лебедев А.О., Марков А.В., Шаренкова Н.В., Латникова Н.М. Покрытие из карбида титана для графитовой арматуры высокотемпературных процессов. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2025;19(5):70–79. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-5-70-79>

Titanium carbide coating for high-temperature graphite components

A. V. Afanas'ev¹, Yu. O. Bykov¹, A. O. Lebedev^{1, 2}✉, A. V. Markov¹,
N. V. Sharenkova², N. M. Latnikova³

¹V.I. Ulyanov (Lenin) Saint Petersburg State Electrotechnical University (LETI)

5 Prof. Popova Str., Saint Petersburg 197022, Russia

²A.F. Ioffe Physical Technical Institute

26 Politekhnicheskaya Str., Saint Petersburg 194021, Russia

³D.I. Mendeleev Central Research Institute of Materials

8 Paradnaya Str., Saint Petersburg 191014, Russia

✉ aswan61@yandex.ru

Abstract. Titanium carbide (TiC) coatings were produced on the surface of graphite components using a low-cost liquid-phase technique involving application of a TiO₂-based reaction mixture followed by carbothermal annealing in vacuum at 1900 °C. Typical grades of structural graphite (GMZ, MPG-6, and I-3) commonly used in high-temperature graphite assemblies were employed as substrates for the protective coating. The resulting polycrystalline titanium carbide films (NaCl-type structure) exhibited an axial growth texture [111] and thermal stresses that depended on the graphite grade, caused by the difference in the coefficients of thermal expansion between titanium carbide and graphite. Typical coating thicknesses ranged from 10 to 20 μm. Graphite components with TiC coatings were successfully tested under high-temperature silicon carbide single-crystal growth conditions. The tribological properties of the coatings were also evaluated. The use of denser grades of isostatic graphite (I-3) is preferable due to the formation of a dense two-dimensional structure of the protective layer on the graphite surface.

Keywords: titanium oxide, titanium carbide, protective coating, structural characteristics

Acknowledgements: The authors express their gratitude to the staff of the International Scientific and Educational Center “BaltTribology”, Institute of Machinery, Materials, and Transport, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, for conducting the tribological experiments.

For citation: Afanas'ev A.V., Bykov Yu.O., Lebedev A.O., Markov A.V., Sharenkova N.V., Latnikova N.M. Titanium carbide coating for high-temperature graphite components. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2025;19(5):70–79.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-5-70-79>

Введение

Монокристаллический карбид кремния сегодня востребован для производства приборов силовой, высокочастотной и высокотемпературной электроники [1]. Монокристаллические слитки SiC обычно выращивают методом сублимации на собственных затравках (модифицированный метод Лели, или метод ЛЭТИ) в вакууме или инертном газе (обычно в аргоне) при температуре (t) порядка 2000 °C, используя в качестве источника высокочистый порошок карбида кремния. Графитовая арматура, применяемая в стандартном процессе модифицированного метода Лели, подвергается действию агрессивной парогазовой среды, содержащей летучие агенты Si, SiC₂ и Si₂C, и корродирует, загрязняя слиток частицами графита [2].

Для защиты поверхности графитовой арматуры обычно используют пленки карбида тантала [3], которые стабильны при $t > 2000$ °C и могут быть получены различными методами. В то же время пленки карбида тантала достаточно дороги, особенно при нанесении на детали, которые применяются одно-кратно. Необходим поиск материалов для более деше-

вых покрытий, которые могли бы служить в качестве эффективного защитного барьера для предотвращения коррозии графитовой арматуры. Ее поверхность может быть защищена с помощью других высокотемпературных карбидов – таких, как TiC, WC, VC и др. [4; 5]. Наибольший интерес представляет карбид титана, который обеспечивает сбалансированное сочетание высокой твердости (до 2400 HV и выше), коррозионной стойкости и термостабильности.

Свойства TiC зависят от методов получения [6]. Методы химического осаждения из газовой фазы [7–9] широко используются в промышленности для материалов, подверженных коррозии, покрытия характеризуются высокой адгезией и однородностью на плоских поверхностях. В то же время эти методы являются дорогостоящими (оборудование, большие расходы газов-носителей) и характеризуются малыми скоростями роста (покрытие толщиной порядка 2–3 мкм) и токсичными или пирофорными прекурсорами [9]. Использование плазмы позволяет применять подложки и поверхности, чувствительные к высоким температурам, покрытия отличаются высокой адгезией и низкой шероховатостью [10].

Группа методов физического осаждения из газовой фазы включает термическое испарение, ионное распыление, катодное дуговое осаждение, электронно-лучевое испарение [11–13], но наиболее распространенным методом нагрева является косвенный резистивный нагрев. Покрытия отличаются высокой твердостью и стойкостью к износу, но недостаточным сцеплением с основой. Также отмечается неоднородность нанесения покрытия во внутренних полостях или на изделиях сложной формы.

Использование систем магнетронного распыления, в том числе реактивного и радиочастотного [14–17], позволяет повысить эффективность процесса посредством осаждения однородных пленок на большой площади. Дополнительный отжиг покрытий [14] улучшает кристалличность пленок TiC, увеличивает размер зерен. Реально достигаемые и применяемые толщины покрытий невелики (несколько мкм), но последние обладают плотной структурой, без каверн и трещин. Проблемы равномерного покрытия боковых стенок и сложных профилей решаются с использованием сложных механизмов управления магнетроном.

Лазерная наплавка армированных карбидом титана композитных покрытий эффективно применяется для пассивации поверхности или поверхностного упрочнения [18], но не может быть реализована для больших площадей нанесения. Импульсное лазерное нанесение (ИЛН) предполагает использование лазера для абляции материала из мишени [19]. В качестве недостатков отмечаются малоприспособность для массового производства, зависимость абляции от энергии лазерного излучения и неравномерность нанесения на поверхностях сложной формы.

Покрытия из карбида титана могут быть созданы также рядом других методов. В работе [20] слой карбида титана наносили с помощью микродуговых процессов, в результате покрытие из TiC увеличивало коррозионный потенциал основы и существенно снижало плотность тока коррозии. Возможно применение методов *in situ* карбонизации титана в расплаве $\text{CaCl}_2\text{--CaC}_2$ – метод солевой термоцементации [21] или более эффективной анодной цементации на титановом аноде [22]. Методы характеризуются простотой и высокими скоростями роста покрытия (свыше 100 мкм – за 8 ч процесса [21], 15 мкм – за 0,7 ч [22]).

В целом, ни один из рассмотренных методов не обладает набором характеристик, необходимых для создания дешевых функциональных коррозионно-стойких покрытий на основе TiC для элементов графитовой арматуры, использующихся в высокотемпературных процессах синтеза карбида кремния и нитрида алюминия. Необходим поиск наиболее экономичных методов нанесения защитных покрытий, не требующих дорогостоящей аппаратуры

и позволяющих получать плотное защитное покрытие толщиной в десятки микрон.

Экспериментальная часть

В настоящей работе пленочное покрытие из карбида титана создавали путем нанесения на графитовые детали реакционной смеси, содержащей порошкообразный диоксид титана TiO_2 (ОСЧ 7–3), адгезив и растворитель. В качестве адгезивов использовали различные фенолформальдегидные смолы, растворителем служил этиловый спирт. Смесь наносили при комнатной температуре на поверхность графитовых деталей, выполненных из различных марок графита. Детали подвергали сушке на воздухе при $t = 80\div 100\text{ }^\circ\text{C}$, затем проводили отжиг нанесенного покрытия в форвакууме при температуре до $1900\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4–5 ч.

В качестве основы для нанесения покрытия карбид титана использовали детали из графитов популярных марок, выпускаемых отечественной промышленностью, а именно: малозольный экструзионный графит ГМЗ [23], мелкозернистый плотный графит МПГ-6, получаемый методом прессования [24], и изостатический графит И-3 [25].

Полученные покрытия диагностировали методами рентгеноструктурного (РСА) и рентгенофазового (РФА) анализов, растровой электронной микроскопии (РЭМ), оптической микроскопии (ОМ), энергодисперсионного анализа (РЭМ ЭДС), профилометрии и трибометрии.

Фазовый состав продуктов на различных стадиях процесса синтеза исследовали на рентгеновском дифрактометре «D2 Phaser» (Bruker AXS, Германия), оснащенном рентгеновской трубкой с медным анодом и никелевым β -фильтром. Фазовый состав определяли с помощью специализированного программного пакета EVA (Bruker AXS, Германия) на дифракционной базе данных ICDD, PDF-2, release 2014 (PDF-2 Powder Diffraction File-2, ICDD, 2014). Для расчета параметров элементарной ячейки TiC применяли внутренний стандарт NaCl, сертифицированный порошковым стандартом XRD Si640f (NIST, Гейтерсбург, Мэриленд, США). Расчет проводили с использованием метода Ритвельда в рамках программного обеспечения «Toras-5» фирмы «Bruker». Погрешность составляла $\pm 0,0001\text{ \AA}$.

Методами РСА определяли параметры решетки, наличие текстуры, величину кристаллитов и микродеформации 2-го рода.

Напряжения 2-го рода (микронапряжения в объемах кристаллитов или мозаичных блоков) и размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) оценивали по уширениям рентгеновских рефлексов при регистрации $\theta/2\theta$ -кривых на дифрактометре. Уширение

обычно включает следующие составляющие: инструментальное уширение, уширение, вызванное малым размером кристаллитов (размером ОКР), а также уширение, обусловленное микродеформацией [26]. Разделение деформационного и размерного вкладов проводили с помощью метода Вильямсона–Холла [26], т.е. учитывая зависимость вклада в уширение от порядка отражения (для 1-го и 3-го порядков отражения – 111 и 333 – кубической решетки карбида титана). Инструментальную погрешность исключали, используя данные по уширению пиков совершенных монокристаллов (кремния, германия) на близких углах дифракции.

Для оценки инструментальной составляющей на брэгговских углах, соответствующих рефлексам 111 и 333 карбида титана, применяли высококачественные монокристаллы кремния и германия. Для рефлекса 111 на угле $2\theta \approx 35,9^\circ$ для инструментальной составляющей имеем

$$\beta_{\text{инстр}} = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ рад},$$

а для рефлекса 333 ($2\theta \approx 135,1^\circ$)

$$\beta_{\text{инстр}} = 7,0 \cdot 10^{-4} \text{ рад}.$$

Для формы дифракционных кривых установлено соответствие экспериментальных данных распределению Гаусса (нормальный закон распределения), поэтому использовали формулу для сложения квадратов уширений от разных источников:

$$\beta_{\Sigma}^2 = \beta_{\text{инстр}}^2 + \beta_{\varepsilon_n}^2 + \beta_{L_n}^2 = \beta_{\text{инстр}}^2 + \beta_{\text{физ}}^2,$$

где β_{Σ} – суммарное уширение; $\beta_{\text{инстр}}$ – инструментальное; β_{ε_n} – уширение, вызванное деформацией решетки в направлении дифракционного вектора; β_{L_n} – уширение, вызванное конечным размером ОКР; $\beta_{\text{физ}}$ – физическое уширение. Известно, что

$$\beta_{\varepsilon_n} = 4\varepsilon_n \operatorname{tg} \theta, \quad (1)$$

$$\beta_{L_n} = \frac{\lambda}{L_n \cos \theta}, \quad (2)$$

где $\varepsilon_n = \Delta d/d$, d – межплоскостное расстояние.

Толщины нанесенных покрытий определяли методами РЭМ, РЭМ ЭДС и ОМ по шлифам структур «карбид титана – графитовая основа». Шлифы изготавливали на торцах структуры, полученных методом излома или вырезки образцов с последующими операциями заторцовки, шлифования и полирования.

Проведена оценка трибологических свойств покрытия из TiC (толщиной 10 мкм) на графитовой подложке (графит И-3) с контртелами из кон-

струкционной стали (ШХ-15) и керамики (ZrO_2) на машине трения FMT-5000 согласно стандартной методике (в системе диск–шар). Скорость вращения диска составляла 60 об/мин (линейная скорость 0,03 см/с), радиус дорожки трения – 5 мм, интервал нагрузок – 10–200 Н.

Для оценки химической стабильности графитовые элементы с нанесенным защитным покрытием выдерживали при температуре 2100 °С в течение 10 ч в присутствии порошка SiC.

Результаты и их обсуждение

Механизм процесса синтеза. По оценкам [27], химическая реакция в смеси порошков оксида титана и углерода начинается при $t = 1300$ °С, а при 1500 °С уже может быть получен однофазный карбид титана. Было отмечено [28], что степень превращения диоксида титана в карбид близка к 1 в температурном диапазоне 1500–3340 К. В настоящей работе проводили РФА продуктов реакционной смеси, нанесенной на поверхность графитовых изделий и выдержанной при $t = 1500$ °С в условиях форвакуума (<1 Па) в течение 1 ч (рис. 1, а).

Полученный продукт представлял собой смесь оксидов Ti_2O_3 и TiO и карбидов титана $\text{TiC}_{0,957}$ и TiC .

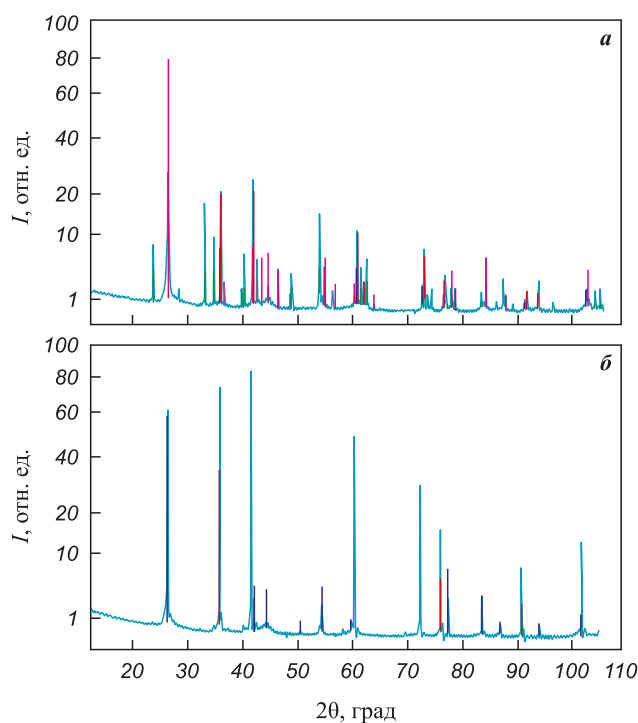


Рис. 1. Рентген-дифрактограмма ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) продуктов взаимодействия TiO_2 с углеродом
а – $t = 1500$ °С, $\tau = 1$ ч; б – 1900 °С, 1 ч

Fig. 1. X-ray diffraction patterns ($\text{CuK}\alpha$ radiation) of TiO_2 -carbon reaction products
а – $t = 1500$ °С, $\tau = 1$ h; б – 1900 °С, 1 h

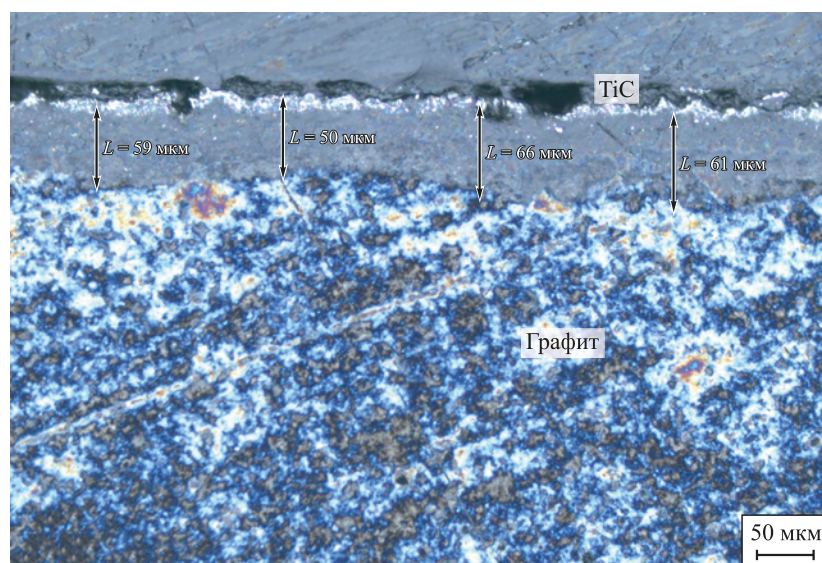
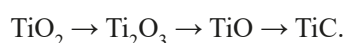


Рис. 2. Оптическая микрофотография участка шлифа

Fig. 2. Optical micrograph of a polished cross section

Таким образом, можно предположить, что превращение происходит через промежуточные стадии образования низших оксидов (TiO и Ti_2O_3), в соответствии с принципом А.А. Байкова [29]:



После выдержки при $t = 1900^\circ\text{C}$, также в течение 1 ч в условиях форвакуума (рис. 1, б), на всех марках графита реакция образования карбида прошла полностью: основная фаза – кубический $\text{TiC}_{0,957}$ (хамрабаевит, структура NaCl), с небольшим количеством графита, возникшего, по-видимому, в результате графитизации адгезива.

В работе [30] отмечалось, что значительная скорость твердофазных реакций карбидизации оксидов может быть объяснена образованием паровой фазы, адсорбирующейся на углеродных поверхностях. В настоящей работе мы наблюдали, наряду с паровой фазой, перераспределение реакционной смеси по поверхности графита за счет потоков жидкой фазы (вероятно, TiO_2).

Толщина. На изломе структуры «TiC на графите» толщину покрытия методом ОМ определить не удалось из-за отсутствия контраста. На шлифе после полирования появляется значительный оптический контраст вследствие существенно различных механических свойств карбида титана и графита, что позволяет оценить толщину покрытия (рис. 2). Так как графит обладает значительной пористостью, а превращение оксидов в процессе синтеза карбида происходит с участием жидкой фазы, можно предположить, что ОМ-исследования шлифов дают завышенные значения толщин покрытий.

РЭМ ЭДС-картирование участка той же структуры дает существенно меньшие значения толщины (рис. 3): 20–25 мкм против 50–60 мкм на рис. 2.

Проникновение жидкого оксида в поры графита и его взаимодействие с основой должны приводить к размытию границы «TiC–графит» и образованию под слоем карбида титана протяженного «композиционного» слоя, состоящего в основном из графита. Размытие границы «TiC–графит» можно видеть, например, на рис. 4.

Морфология. На изостатическом графите обычно наблюдали плотную плоскую поверхность покрытия карбида титана из сросшихся кристаллитов, имеющих размер 10–30 мкм (рис. 5, а). Для менее плотных марок графита характерна более развитая поверхность, состоящая из столбчатых кристаллитов, плохо сросшихся друг с другом (рис. 5, б).

Дефектная структура. На толстых покрытиях (>30 мкм) наблюдали локальное растрескивание – очевидно, вследствие разности температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) покрытия

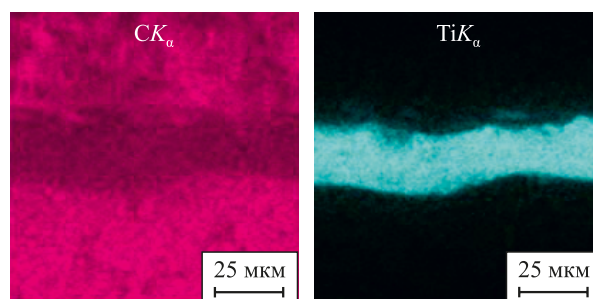


Рис. 3. РЭМ ЭДС-изображение участка шлифа (см. рис. 2)

Fig. 3. SEM-EDS image of a polished cross section (see Fig. 2)

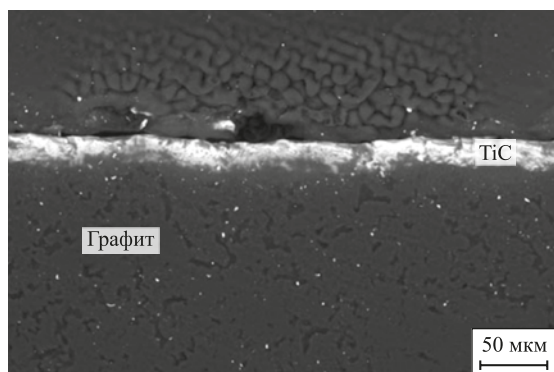


Рис. 4. РЭМ-изображение шлифа в упругоотраженных электронах (BSE контраст)

Fig. 4. SEM image of a polished cross section in backscattered electron (BSE) contrast

и основы для всех марок графита (рис. 6). Наличие механических напряжений 1-го рода было выявлено с использованием метода PCA (см. далее табл. 2).

Наличие текстуры. Обычно защитные покрытия, полученные на графитовых компонентах методами химического осаждения из газовой фазы, имеют развитую осевую текстуру в направлении нормали к поверхности графита (в частности, для карбида тантала это отмечается в работе [31]).

Оптимальным для защитных свойств покрытия является состояние без текстуры, которое характеризуется отсутствием сквозных трещин [31]. В свою очередь, наличие слабой ростовой текстуры приводит к лучшему срастанию кристаллитов и лучшей гладкости и сплошности слоя покрытия.

Для оценки наличия или отсутствия ростовой текстуры TiC были измерены интенсивности рентгеновских рефлексов (θ – 2θ -мода) за вычетом фона для пленок карбида титана, нанесенных на пластины из выбранных марок графита (образец 1 – ГМЗ, 2 – МПГ-6, 3 – И-3). В качестве образцов сравнения использованы поликристаллический образец TiC, представленный в картотеке ASTM – 035-0801 [32], а

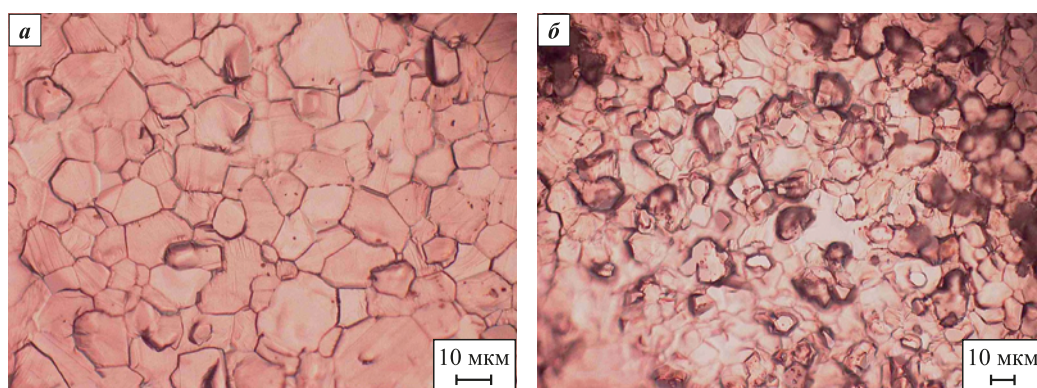


Рис. 5. Морфология поверхности защитного покрытия (ОМ)

a – на графите И-3; *б* – на графите МПГ-6

Fig. 5. Surface morphology of the protective coating (optical microscopy image)

a – on I-3 graphite; *б* – on MPG-6 graphite

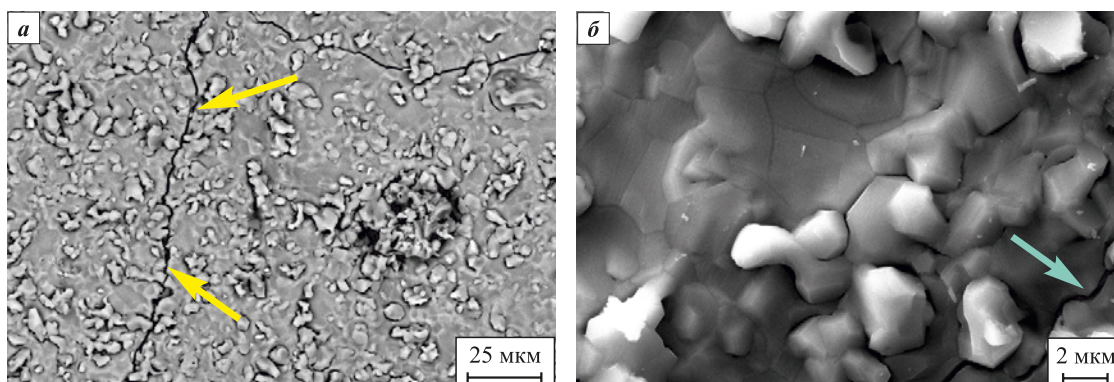


Рис. 6. РЭМ-фотографии поверхности покрытия на графите ГМЗ с разным увеличением

Стрелки указывают на трещины на поверхности

Fig. 6. SEM image of the coating surface on GMZ graphite at different magnification

The arrows indicate surface crack

Таблица 1. Интенсивности рефлексов
обзорных дифрактограмм образцов TiC

Table 1. Intensities of X-ray diffraction peaks
for TiC samples

Рефлекс	Интенсивность, отн. ед.				
	Образец			ASTM, 035-0801	Порошок TiC
	1	2	3		
111	100	100	100	100	100
200	64	86	52	137	110
220	37	42	18	82	82
311	19	22	16	41	65
222	16	16	22	23	47
400	4	5	5	14	30

также порошок TiC, синтезированный нами (без графитовой основы). Интенсивности рефлексов, приведенные к интенсивности рефлекса 111 соответствующего образца, представлены в табл. 1.

По данным табл. 1, образцы 1–3 с большой долей достоверности характеризуются наличием ростовой аксиальной текстуры [111].

Определения периода идентичности и напряжений 1-го рода. Результаты измерения периодов решетки TiC представлены в табл. 2 (погрешность определения параметров составляла 0,0001 Å). По данным картотеки ASTM, равновесный параметр для карбида титана составляет $a_{\text{равн}} = 4,3274(2)$ Å. Значения деформации решетки карбида титана на деталях из различных марок графита, приведенные в табл. 2, во всех случаях имеют один знак, поэтому можно предположить наличие температурных на-

пряжений на границе раздела «графит–TiC». Как известно, марки графита характеризуются высокой анизотропией и широким спектром значений ТКЛР, причем данные о ТКЛР различных марок графита в литературе немногочисленны [33–36]. Исключение составляют изостатические марки графита, характеризующиеся изотропией физических свойств. Температурные коэффициенты линейного расширения использовавшихся марок графита также представлены в табл. 2. Для сравнения, для карбида титана ТКЛР = $(7,0 \div 8,0) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [29; 37].

Из табл. 2 видно, что величины деформаций не только имеют один знак (положительны), но и коррелируют с разностями между ТКЛР карбида титана и соответствующей графитовой основы. Также отметим, что изостатический графит не является лучшей основой для пленки карбида титана вследствие высокого уровня напряжений.

Определение величины кристаллитов и неоднородной микродеформации решетки. Данные расчетов представлены в табл. 3.

Известно, что отношение β_{333}/β_{111} , с учетом формул (1) и (2), лежит в диапазоне

$$\left(\frac{\cos \theta_{111}}{\cos \theta_{333}} = 2,49 \right) < \frac{\beta_{333}}{\beta_{111}} < \left(\frac{\tan \theta_{333}}{\tan \theta_{111}} = 7,48 \right),$$

причем если величина β_{333}/β_{111} близка к отношению косинусов, то главной причиной уширения линий является малость блоков (ОКР). В противном случае, при ее близости к отношению тангенсов, главный вклад в уширение дают микродеформации. Как видно из табл. 3, для всех графитов основной вклад в уширение линий вносят малые размеры ОКР, кото-

Таблица 2. Параметры решетки TiC на деталях из различных марок графита

Table 2. Lattice parameter a of TiC and related characteristics on graphite substrates of different grades

Марка графита	Параметр TiC a , Å	Деформация решетки TiC 1-го рода $(a - a_{\text{равн}})/a_{\text{равн}}$	ТКЛР графита, 10^{-6} K^{-1}	$\Delta \text{ТКЛР}$, 10^{-6} K^{-1} карбида титана и графита
ГМЗ	4,3305	$+7,2 \cdot 10^{-4}$	4,5	2,5–3,5
МПП-6	4,3290	$+3,7 \cdot 10^{-4}$	6–8	0–1,0
И-3	4,3340	$+1,5 \cdot 10^{-3}$	3–5	2,0–5,0

Таблица 3. Анализ факторов уширения рентгеновских линий

Table 3. Analysis of X-ray peaks broadening factors

Образец графита	Рефлекс	$\beta_{\text{физ}}$, 10^{-3} рад	β_{333}/β_{111}	ε_n	L_n , Å
ГМЗ	111	2,15	2,06	–	750–900
	333	4,44			
МПП-6	111	1,39	2,84	–	1000–1150
	333	3,95			
И-3	111	2,08	2,33	–	750–850
	333	4,84			

рые, с учетом погрешностей измерений, лежат в диапазоне тысячи ангстрем.

Трибологические испытания. В случае истирания покрытия TiC (твердость по Виккерсу 3000 HV, толщина 10 мкм), нанесенного на графитовую (500 HV) подложку в виде диска, осуществляемого в паре с шаром из стали ШХ15 (1900 HV), износ покрытия отсутствовал. При истирании покрытия TiC в паре с ZrO₂ (12 000 HV) износ покрытия присутствовал и в 4 раза превышал износ керамического шарика ZrO₂. В этом случае покрытие TiC начинало разрушаться при нагрузке ≥90 Н (при этом регистрировались резкое увеличение и разброс (нестабильность) силы трения, а также экспоненциальный рост скорости углубления шарика ZrO₂ в покрытие при трении в зависимости от нагрузки).

В исходном состоянии профилометрические параметры покрытия составляли, мкм: $R_a = 1,973$; $R_q = 2,550$; $R_z = 14,096$; $R_t = 17,547$. После испытания шероховатость увеличилась примерно в 1,2 раза.

Тестирование в ростовой системе (SiC). После выдержки графитовых элементов с нанесенным защитным слоем в контакте с порошком карбида кремния ($t = 2100$ °C, атмосфера аргона, $P = 200$ Па, $\tau = 10$ ч) изменения морфологии и фазового состава покрытия не выявлены.

Заключение

Простой и дешевый двухстадийный «жидкофазный» процесс нанесения карбида титана из смеси на основе TiO₂ может быть использован для создания пассивирующих слоев на элементах графитовой арматуры, работающей в высокотемпературных процессах, при наличии агрессивных газовых сред. В качестве конструктивных элементов графитовой арматуры предпочтительно применение изотропных графитов, имеющих минимальную пористость и, вследствие этого, лучшую морфологию защитного покрытия. Полученные покрытия характеризуются текстурой [111] и наличием температурных напряжений, величина которых зависит от марки графита.

Список литературы / References

1. Tairov Yu., Lebedev A., Avrov D. The main defects of silicon carbide ingots and epitaxial layers. Saarbrücken: Lambert Academic Publishing, 2016. 76 p.
2. Avrov D.D., Bulatov A.V., Dorozhkin S.I., Lebedev A.O., Tairov Yu.M. Defect formation in silicon carbide large-scale ingots grown by sublimation technique. *Journal of Crystal Growth*. 2005;275(1–2):e485–e489. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.11.112>
3. Nakamura D., Shigetoh K. Fabrication of large-sized TaC-coated carbon crucibles for the low-cost sublimation growth of large-diameter bulk SiC crystals. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2017;56(8):085504. <https://doi.org/10.7567/JJAP.56.085504>
4. Sun X., Zhang J., Pan W., Wang W., Tang C. Research progress in surface strengthening technology of carbide-based coating. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022;905:164062. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164062>
5. Dahotre N.B., Kadolkar P., Shah S. Refractory ceramic coatings: processes, systems and wettability/adhesion. *Surface and Interface Analysis*. 2001;31(7):659–72. <https://doi.org/10.1002/sia.1092>
6. Kavishwar S., Bhaiswar V., Kochhar S., Fande A., Tandon V. State-of-the-art titanium carbide hard coatings: a comprehensive review of mechanical and tribological behaviour. *Engineering Research Express*. 2024;6(4):042401. <https://doi.org/10.1088/2631-8695/ad7fb7>
7. Gong Y., Tu R., Goto T. High-speed deposition of titanium carbide coatings by laser-assisted metal-organic CVD. *Materials Research Bulletin*. 2013;48(8):2766–2770. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.03.039>
8. Uhlmann E., Schröter D. Process behaviour of micro-textured CVD diamond thick film cutting tools during turning of Ti–6Al–4V. *Procedia CIRP*. 2020;87:25–30. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2020.02.014>
9. Azadi M., Sabour Rouhaghdam A., Ahangarani S. Effect of temperature and gas flux on the mechanical behavior of TiC coating by pulsed DC plasma enhanced chemical vapor deposition. *International Journal of Engineering. Transactions B: Applications*. 2014;27(8):1243–1250. <https://doi.org/10.5829/idosi.ije.2014.27.08b.10>
10. Shanaghi A., Rouhaghdam A.R.S., Ahangarani S., Chu P.K., Farahani T.S. Effects of duty cycle on microstructure and corrosion behavior of TiC coatings prepared by DC pulsed plasma CVD. *Applied Surface Science*. 2012;258(7):3051–3057. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.11.036>
11. Dan A., Bijalwan P.K., Pathak A.S., Bhagat A.N. A review on physical vapor deposition-based metallic coatings on steel as an alternative to conventional galvanized coatings. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2022;19(2):403–438. <https://doi.org/10.1007/s11998-021-00564-z>
12. Baptista A., Silva F., Porteiro J., Míguez J., Pinto G. Sputtering physical vapour deposition (PVD) coatings: a critical review on process improvement and market trend demands. *Coatings*. 2018;8(11):402. <https://doi.org/10.3390/coatings8110402>
13. Fenker M., Balzer M., Kappl H. Corrosion protection with hard coatings on steel: Past approaches and current research efforts. *Surface and Coatings Technology*. 2014;257:182–205. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.08.069>
14. Aihaiti L., Tuokedaerhan K., Sadeh B., Zhang M., Shen X., Mijiti A. Effect of annealing temperature on microstructure and resistivity of TiC thin films. *Coatings*. 2021;11(4):457. <https://doi.org/10.3390/coatings11040457>
15. Sidelev D.V., Pirozhkov A.V., Mishchenko D.D., Syrtanov M.S. Titanium carbide coating for hafnium hydride neutron control rods: *In situ X-ray diffraction study*. *Coatings*. 2021;11(4):457.

- tings. 2023;13(12):2053.
<https://doi.org/10.3390/coatings13122053>
16. Ogunlana M.O., Muchie M., Swanepoel J., Adenuga O.T., Oladijo O.P. Numerical modelling and simulation for sliding wear effect with microstructural evolution of sputtered titanium carbide thin film on metallic materials. *Coatings*. 2024;14(3):298.
<https://doi.org/10.3390/coatings14030298>
 17. Xie Q., Sun G., Fu G., Kang J., Zhu L., She D., Lin S. Comparative study of titanium carbide films deposited by plasma-enhanced and conventional magnetron sputtering at various methane flow rates. *Ceramics International*. 2023;49(15):25269–25282.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.05.061>
 18. Chen L., Guan C., Ma Z., Cui Z., Zhang Z., Yu T., Gu R. Modeling and simulation of grinding surface morphology for laser cladding in situ TiC reinforced Ni-based composite coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2025;498:131831.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2025.131831>
 19. Shepelin N.A., Tehrani Z.P., Ohannessian N., Schneider C.W., Pergolesi D., Lippert T. A practical guide to pulsed laser deposition. *Chemical Society Reviews*. 2023;52(7):2294–321. <https://doi.org/10.1039/D2CS00938B>
 20. Zhao T., Zhang S., Zhou F.Q., Zhang H.F., Zhang C.H., Chen J. Microstructure evolution and properties of *in-situ* TiC reinforced titanium matrix composites coating by plasma transferred arc welding (PTAW). *Surface and Coatings Technology*. 2021;424:127637.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127637>
 21. Zhao M., Ma Y., Zhang Y., Liu X., Sun H., Liang R., Yin H., Wang D. An efficient salt-thermo-carburizing method to prepare titanium carbide coating. *Surface and Coatings Technology*. 2023;465:129546.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.129546>
 22. Zhao M., Tang M., Shi H., Sun H., Li X., Yin H., Wang D. Anodic polarization accelerated titanium carbide coating formation in molten salt. *Surface and Coatings Technology*. 2024;483:130803.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.130803>
 23. ООО Графит–Гарант, Челябинск. Графит крупно и среднезернистый ГМЗ, ЗОПГ, ППГ. URL: <https://grafit-garant.ru/grafit/grafit-gmz-zopg-ppg/> (дата обращения: 07.02.2025).
 24. ООО ПК Графит–Регион, Челябинск. Марки графита, используемого на заводе «Графит–Регион». URL: <https://graphite-r.ru/info/marki/?ysclid=m35je0yh bq68035288> (дата обращения: 07.02.2025).
 25. ООО Графит–Гарант, Челябинск. Изостатические марки графита И-1, И-3. URL: <https://grafit-garant.ru/grafit/izostaticheski-grafit/> (дата обращения: 07.02.2025).
 26. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ М.: МИСиС, 2002. 360 с.
 27. Елютин В.П., Павлов Ю.А., Поляков В.П., Шеболдаев С.Б. Взаимодействие окислов металлов с углеродом. М.: Металлургия, 1976. 360 с.
 28. Росин И.В., Томина Л.Д. Общая и неорганическая химия. Современный курс. М.: Юрайт, 2012. 1338 с.
 29. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П. Карбид титана: получение, свойства, применение. М.: Металлургия, 1987. 217 с.
 30. Wang L., Li Q., Zhu Y., Qian Y. Magnesium-assisted formation of metal carbides and nitrides from metal oxides. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2012;31:288–292.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2011.10.009>
 31. Nakamura D., Shigetoh K., Suzumura A. Tantalum carbide coating via wet powder process: From slurry design to practical process tests. *Journal of the European Ceramic Society*. 2017;37(4):1175–1185.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.10.029>
 32. ASTM Diffraction Data File. ASTH, Philadelphia, 1969–2025.
 33. Островский В.С., Виргильев Ю.С., Костриков В.И., Шипков Н.Н. Искусственный графит. М.: Металлургия, 1986. 272 с.
 34. Станкус С.В., Яцук О.С., Жмуриков Е.И., Текчно Л. Тепловое расширение искусственных графитов в интервале температур 293–1650 К. *Теплофизика и аэромеханика*. 2012;19(5):637–642.
 Stankus S.V., Yatsuk O.S., Zhmurikov E.I., Tekchno L. Thermal expansion of artificial graphites in the temperature range 293–1650 K. *Thermophysics and Aeromechanics*. 2012;19(5):637–642. (In Russ.).
 35. Жмуриков Е.И., Бубненко И.А., Дремов В.В., Самарин С.И., Покровский А.С., Харьков Д.В. Графит в науке и ядерной технике. Новосибирск, 2023. 193 с.
 36. НПП Графит–Про, Челябинск. Изделия из графита различных марок. URL: <http://grafitpro.ru/izdeliya-iz-grafita> (дата обращения: 13.02.25).
 37. Kim J., Kang S. Elastic and thermo-physical properties of TiC, TiN, and their intermediate composition alloys using *ab initio* calculations. *Journal of Alloys and Compounds*. 2012;528:20–27.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.02.124>

Сведения об авторах



Information about the Authors

Алексей Валентинович Афанасьев – к.т.н., доцент, директор Центра микротехнологии и диагностики, вед. науч. сотрудник Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета (ЛЭТИ) им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ)

 **ORCID:** 0000-0001-7511-7463

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

Юрий Олегович Быков – вед. инженер, сотрудник СПбГЭТУ (ЛЭТИ)

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

Aleksey V. Afanas'ev – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Director of the Center for Microtechnology and Diagnostics, Leading Research Scientist, Saint Petersburg State Electrotechnical University "LETI"

 **ORCID:** 0000-0001-7511-7463

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

Yuri O. Bykov – Leading Engineer, LETI

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

Андрей Олегович Лебедев – д.ф.-м.н., гл. науч. сотрудник, сотрудник СПбГЭТУ (ЛЭТИ) и Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН (ФТИ РАН)

 **ORCID:** 0000-0003-3476-1783

 **E-mail:** aswan61@yandex.ru

Александр Владимирович Марков – инженер, сотрудник СПбГЭТУ (ЛЭТИ)

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

Наталья Викторовна Шаренкова – к.т.н. ст. науч. сотрудник ФТИ РАН

 **ORCID:** 0000-0001-6471-6233

 **E-mail:** natasha.sharenkova@gmail.com

Наталья Михайловна Латникова – к.т.н. ст. науч. сотрудник Центрального НИИ материалов им. Д.И. Менделеева

 **E-mail:** LatnikovaN@cniim.spb.ru

Andrey O. Lebedev – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Chief Research Scientist, LETI and Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences (Ioffe Institute)

 **ORCID:** 0000-0003-3476-1783

 **E-mail:** aswan61@yandex.ru

Alexandr V. Markov – Engineer, LETI

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

Natalia V. Sharenkova – Cand. Sci. (Eng.), Senior Research Scientist, Ioffe Institute

 **ORCID:** 0000-0001-6471-6233

 **E-mail:** natasha.sharenkova@gmail.com

Natalia M. Latnikova – Cand. Sci. (Eng.), Senior Research Scientist, Central Research Institute of Materials named after D.I. Mendeleev

 **E-mail:** LatnikovaN@cniim.spb.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

А. В. Афанасьев – написание статьи.

Ю. О. Быков – проведение экспериментов по отжигу защитного покрытия.

А. О. Лебедев – определение цели работы.

А. В. Марков – приготовление и нанесение смесей.

Н. В. Шаренкова – проведение рентгеновского фазового анализа.

Н. М. Латникова – выполнение РЭМ ЭДС, шлифы.

A. V. Afanas'ev – wrote the manuscript.

Yu. O. Bykov – conducted annealing experiments on the protective coating.

A. O. Lebedev – defined the study objectives.

A. V. Markov – prepared and applied coating mixtures.

N. V. Sharenkova – performed X-ray phase analysis.

N. M. Latnikova – performed SEM-EDS analysis and sample sectioning.

Статья поступила 28.11.2024 г.
Доработана 09.04.2025 г.
Принята к публикации 21.04.2025 г.

Received 28.11.2024
Revised 09.04.2025
Accepted 21.04.2025



УДК 66.046.44

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-5-80-93>

Научная статья

Research article



Повышение плотности пористых СЛС-заготовок из карбида кремния пропиткой, пиролизом и силицированием

Б. Б. Бубненко¹ , А. С. Жармухамбетов¹, И. А. Иванов¹,
И. С. Шарапов², С. Н. Веселков²

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

Россия, 115088, г. Москва, ул. Шарикоподшипниковская, 4

² АО «НИИ НПО «ЛУЧ»

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

 bogis13@yandex.ru

Аннотация. Данная статья является продолжением работы по исследованию образцов из порошка α -SiC, получаемых по технологии селективного лазерного спекания (СЛС) [1]. Рассматриваются гидростатическая плотность, а также микроструктура поверхности и внутренних сечений пористых заготовок и уплотненных с помощью постобработки. Проведена апробация двух способов постобработки для повышения плотности пористых заготовок. Первый способ – уплотнение за счет силицирования, так называемой пропитки расплавом кремния (LSI), или жидкофазной пропитки. Второй способ уплотнения является гибридным из-за сочетания метода пропитки полимером пористой заготовки с последующим пиролизом и силицированием – так называемый PIP метод, совмещенный с LSI. Для стандартных методов прессования гибридная обработка PIP + LSI позволяет сформировать повышенную долю карбида кремния в материале по сравнению со способом LSI, что благоприятно сказывается на механических и теплофизических свойствах. По результатам исследований установлена зависимость содержания фаз SiC, Si, C в материале и относительной плотности от количества циклов пропитки, пиролиза и способа постобработки. Образцы изготавливались с различной высотой единичного слоя – 30 и 50 мкм. Образцы с высотой слоя 30 мкм имели большую начальную плотность, чем образцы со слоем в 50 мкм, а также требовали 2–3 пропитки для насыщения углеродом, в отличие от 4–5 пропиток во втором случае (50 мкм). Финальная плотность образцов при высоте слоя 30 и 50 мкм находилась примерно на одном уровне – не более 2,88 г/см³. Для образцов, прошедших только стадию силицирования, плотность составила 2,52–2,65 г/см³, что меньше, чем у образцов после полного цикла постобработки. Разница плотности образцов не связана с пористостью – напротив, пористость меньше в образцах после LSI. По результатам количественного микроструктурного анализа разница плотности обусловлена в 2 раза большим содержанием свободного кремния, который имеет плотность ниже, чем у SiC, снижая тем самым общую плотность LSI-образцов.

Ключевые слова: селективное лазерное спекание, карбид кремния, уплотнение, силицирование, реакционное спекание, пропитка расплавом кремния, высокотемпературная керамика, пористая керамика, постобработка

Для цитирования: Бубненко Б.Б., Жармухамбетов А.С., Иванов И.А., Шарапов И.С., Веселков С.Н. Повышение плотности пористых СЛС-заготовок из карбида кремния пропиткой, пиролизом и силицированием. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2025;19(5):80–93. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-5-80-93>

Densification of porous SLS SiC preforms through polymer infiltration, pyrolysis, and liquid silicon infiltration

B. B. Bubnenkov¹ , A. S. Zharmukhambetov¹, I. A. Ivanov¹,
I. S. Sharapov², S. N. Veselkov²

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

4 Sharikopodshipnikovskaya Str., Moscow 115088, Russia

²JSC “Scientific Research Institute and Scientific Production Association “LUCH”

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

 bogis13@yandex.ru

Abstract. This article continues the research on α -SiC powder preforms produced by selective laser sintering (SLS) [1]. The study examines the hydrostatic density and microstructure of the surface and internal cross sections of both the porous preforms and the densified specimens obtained through post-processing. Two post-processing routes were tested to increase the density of porous SLS preforms. The first method involved densification by silicon infiltration (liquid silicon infiltration, LSI). The second method was hybrid, combining polymer infiltration and pyrolysis followed by silicon infiltration (PIP + LSI). For conventionally pressed materials, this hybrid treatment forms a higher fraction of silicon carbide in the structure compared to LSI alone, which has a beneficial effect on mechanical and thermophysical properties. The study established the dependence of SiC, Si, and C phase contents and the relative density on the number of infiltration and pyrolysis cycles and on the post-processing route. Specimens were fabricated with different single-layer thicknesses (30 and 50 μm). Specimen with a 30 μm layer thickness had a higher initial density than those with 50 μm layers and required only 2–3 infiltration cycles for carbon saturation, compared with 4–5 cycles for the 50 μm specimens. The final density of the specimens with both layer thicknesses was approximately the same – no higher than 2.88 g/cm³. The density of specimens subjected only to silicon infiltration was 2.52–2.65 g/cm³, which is lower than that of the fully post-processed specimens. This density difference was not due to porosity; in fact, the porosity was lower in the LSI specimens. According to quantitative microstructural analysis, the lower density resulted from nearly twice the content of free silicon, which has a lower density than SiC and thus decreases the overall density of the LSI specimens.

Keywords: selective laser sintering, silicon carbide, densification, siliconization, reaction sintering, liquid silicon infiltration (LSI), high-temperature ceramics, porous ceramics, post-processing

For citation: Bubnenkov B.B., Zharmukhambetov A.S., Ivanov I.A., Sharapov I.S., Veselkov S.N. Densification of porous SLS SiC preforms through polymer infiltration, pyrolysis, and liquid silicon infiltration. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2025;19(5):80–93. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-5-80-93>

Введение

Пористые керамические материалы широко используются в промышленности для различных назначений: нагреватели, фильтры, катализаторы, теплоизоляторы и др. Карбид кремния (SiC) в пористом виде часто применяется как фильтрующий элемент при разливе на металлургическом производстве. Пористая структура может быть использована и для катализатора в качестве каркаса для нанесения каталитического покрытия. Для такого рода применений пористость варьируется в диапазоне от 70 до 20 %. Для заготовок, получаемых селективным лазерным спеканием (СЛС), достижима пористость на уровне от 55 до 15 %, что потенциально может использоваться для производства такого рода изделий. Дополнительным преимуществом метода СЛС является возможность создания иерархической пористой структуры в изделии, что может быть

востребовано для теплообменных и теплорегулирующих элементов, газовых и жидкостных фильтров, катализаторов, датчиков для работы в агрессивных условиях, медицинских имплантов.

В результате лазерного воздействия при СЛС происходит спекание частиц порошка карбида кремния за счет высокоскоростного механизма «испарение–конденсация», который подразумевает декомпозицию SiC при сублимации с последующей конденсацией. Поверхность частиц исходного порошка подвергается данному процессу, вследствие чего осуществляется оваллизация оскользящих частиц с образованием микрочастиц нестехиометрического SiC_{1-x} и Si со средним размером менее 1 мкм. Продукты декомпозиции представлены на поверхности частиц исходного порошка в виде сферических микрочастиц. За счет термического воздействия на поверхность исходных частиц порошка и формирования на их поверхности более легкоплавких фаз Si и SiC_{1-x} происходят

взаимное скользящее движение и уплотнение частиц порошка в области спекания с дальнейшим взаимным скреплением в ходе кристаллизации и формированием пористого каркаса СЛС-заготовки [1].

Стоит отметить, что для придания дополнительной прочности получаемому пористому каркасу СЛС-заготовок может потребоваться дополнительный производственный цикл в виде спекания без приложения давления при стандартной температуре для такого рода процессов (обычно выше 1800 °С) и небольшой выдержке (3–5 ч). Необходимость данной операции обусловлена довольно слабыми связями между частицами порошка в заготовке, которые возникли в процессе высокоскоростного спекания по механизму испарения–конденсации и содержат долю свободного кремния, как показано в предыдущем исследовании [1]. В процессе спекания без давления будет достигнута прочность связей между частицами за счет более полного и объемного протекания диффузионных процессов на границах контакта частиц порошка под влиянием температуры спекания с большим временем воздействия, чем в СЛС-процессе.

Совмещение методов СЛС и традиционного спекания без давления позволит получать изделия и пористые структуры с заданным контролируемым уровнем пористости и сложной геометрией для высокотехнологичных развивающихся отраслей промышленности, нуждающихся в таких изделиях.

Однако, несмотря на определенный спрос в промышленности на пористые SiC-изделия сложной геометрии, наибольшая доля спроса приходится на изделия с высокой плотностью. Это обусловлено более высокими механическими и теплофизическими свойствами такого материала, которые расширяют область его применения.

Известно, что в различных методах аддитивных технологий (АТ) для SiC относительная плотность получаемых заготовок SiC-деталей составляет обычно 40–85 %, поэтому пористые СЛС-заготовки нуждаются в постобработке с целью увеличения

плотности материала для удовлетворения требований к свойствам плотных деталей [2; 3].

Для повышения плотности пористых заготовок изделий из α -SiC, произведенных стандартными методами и методами АТ, могут использоваться как газофазное уплотнение, впервые опробованное в 1910-х годах [4], так и силицирование – пропитка расплавом кремния (*liquid silicon infiltration* – LSI), известное с 1960-х годов [5].

Методы уплотнения пористых SiC-заготовок деталей

Варианты реализации методов уплотнения пористых заготовок деталей из SiC представлены на рис. 1.

Газофазное уплотнение – химическая инфильтрация силанов из паровой фазы в пористые прессовки (*chemical vapour infiltration* – CVI). Сообщается [6], что с помощью данного метода получена объемная плотность готовых АТ-изделий до 92 %, а прочность на изгиб составила 300 МПа. Остаточная пористость обусловлена тем, что часть пор оказалась изолирована от поверхности [6].

Силицирование – стандартный метод порошковой металлургии для повышения плотности пористых изделий из графита и SiC для минимизации производственных затрат на получение изначально более плотных изделий либо затрат на более длительные методы уплотнения. При этом конечная структура содержит больше свободного Si, поэтому применение метода ограничивается стандартами на состав материала. В процессе силицирования происходит капиллярное заполнение пор кремнием, за счет чего возрастает плотность и, как следствие, повышаются механические свойства материала. Как известно, механические и теплофизические характеристики кремния ниже, чем у SiC, поэтому недостатком такого метода постобработки является сниженный, по сравнению с монокристаллическим SiC, комплекс свойств получаемого материала из-за наличия чистого кремния на месте бывших пор.



Рис. 1. Варианты реализации уплотнения пористых заготовок деталей из SiC

Fig. 1. Variants of densification routes for porous SiC preforms

Важно, что процесс силицирования практически не имеет усадки. Затвердевание расплавленного кремния сопровождается объемным расширением до 10,8 % [7]. Это позволяет избежать растрескивания при остывании, а также уплотнять не только детали простых геометрических форм, но и сложнопрофильные детали, в которых при охлаждении возникают значительно большие напряжения. Однако наличие объемного расширения означает, что при охлаждении создается дополнительный объем. Фронт затвердевания движется к поверхности, поэтому окончательное затвердевание Si-расплава происходит вблизи поверхности, сопровождаясь выдавливанием свободного Si к поверхности детали, что приводит к необходимости его механического удаления и является определенной проблемой.

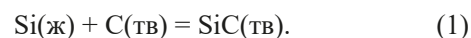
Другой способ реализации уплотнения пористых заготовок – это формирование реакционно-связанной SiC-керамики путем реакционного смачивания пироуглеродного/свободного углерода расплавом кремния в порах (*reaction melt infiltration* – RMI) и их постепенным реакционным заполнением вторичным SiC. Схема реализации метода представлена на рис. 2. Первоначально происходит заполнение пор путем пропитки заготовки полимером с высоким углеродным остатком и низким содержанием других примесей (например, фенольной смолой). Затем осуществляется термическое разложение полимера – пиролиз – с образованием пироуглерода в порах, где был полимер. Также допускается введение углеродного источника в структуру при первичном формировании заготовки, например за счет использования смеси порошка SiC с углеродным порошком.

Термический пиролиз связующей полимерной «фазы» создает внутреннее давление в детали из-за активного газовыделения при распаде органических компонентов в составе связующего. В результате требуется термический цикл с медленным нагревом (порядка 1–2 °C/ч), для того чтобы избежать термической деформации и разрушения в процессе пиролиза. В этом контексте, на получаемые

изделия накладываются геометрические ограничения – в частности, на толщину стенок. Обычно фаза связующего преобразуется в остаточный углерод после термического удаления связующих, но может трансформироваться сразу в SiC в случае использования соответствующего специального полимера-прекурсора на основе кремния, поликарбосилана или аллилгидридополикарбосилана [8].

За термическим удалением связующего следует предварительное спекание для формирования новых и упрочнения старых шеек спекания между частицами для придания окончательной прочности, аналогично производству пористых изделий.

На следующей стадии, при силицировании, процесс уплотнения реализуется путем взаимодействия пироуглерода с расплавом кремния с образованием вторичного SiC:



Процесс насыщения заготовки Si-расплавом проводится при температуре $t = 1500 \div 1600$ °C. В результате экзотермического взаимодействия (карбидообразования) расплавленного кремния с пироуглеродом образуется β -SiC, который стабильно сохраняется после охлаждения. Известно, что превращение β -SiC в α -SiC происходит при $t > 2000$ °C, хотя локальный термический всплеск в результате экзотермической реакции может привести к превращению в α -SiC [9; 10]. Процесс уплотнения постепенно завершается при остывании с образованием новой фазы вторичного карбида кремния, которая соседствует с исходным α -SiC, остаточным свободным кремнием и, в некоторых случаях, со свободным углеродом. Пироуглерод, в зависимости от объемной доли, целиком или частично превращается в SiC в ходе силицирования.

После дополнительных циклов пропитки и пиролиза (*precursor impregnation and pyrolysis* – PIP) объемная доля SiC после LSI увеличивается за счет «нарастания» фазы β -SiC на исходные частицы α -SiC. В процессе LSI происходит снижение коли-

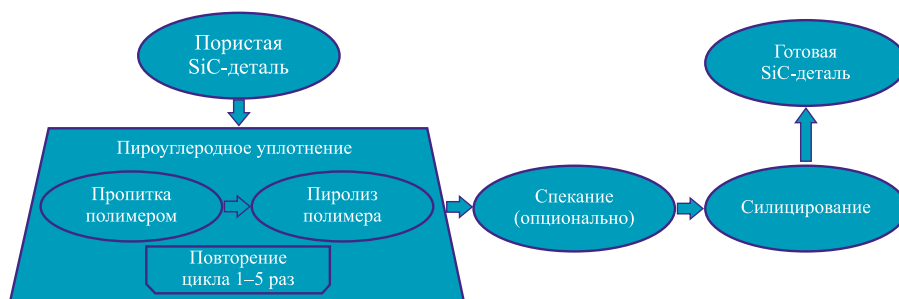


Рис. 2. Схема реализации уплотнения пористых заготовок деталей из SiC методом реакционной пропитки (RMI)

Fig. 2. Flow diagram of densification of porous SiC part preforms by reactive melt infiltration (RMI)

чества углеродных частиц за счет их растворения в расплаве, начиная с меньших по размеру частиц. Более крупный пироуглерод является центром фазообразования β -SiC [11]. Реакция образования вторичного β -SiC сопровождается объемным расширением ~53 % [12; 13], что выше, чем при кристаллизации Si в процессе LSI.

Существует разновидность метода RMI, когда для уплотнения силицированием используется пористая заготовка из углеродного порошка вместо SiC. Уровень прочностных свойств таких изделий значительно ниже из-за высокого содержания свободного углерода (матрицы), не прореагировавшего с кремнием при силицировании [14].

В методе PIP + LSI важным параметром, влияющим на анизотропию свойств, является равномерность распределения углерода в порах по сечению. От этого зависят полнота взаимодействия свободного кремния и, соответственно, его остаточная доля. В областях с повышенной концентрацией углерода температура выше, и реакция взаимодействия $C + Si$ ускоряется, что приводит к значительному увеличению скорости фазообразования и газовой выделения CO и SiO₂, а также повышению пористости материала [15].

Немаловажным фактором является также концентрация углерода в порах (средняя доля заполнения углеродом случайной, отдельно взятой единичной поры), которая влияет на пропускную способность пор при силицировании на этапе пропитки (т.е. как долго будет осуществляться приток расплава далее по сечению детали по сети капиллярных каналов до полного насыщения, прежде чем каналы будут закупорены SiC). При этом важно минимизировать долю свободного кремния и остаточной пористости после силицирования для обеспечения требуемого комплекса свойств. Метод СЛС можно использовать для создания материала с градиентной структурой за счет варьирования доли пористости по сечению, концентрации углерода, а также содержания свободного кремния путем добавления пор в модель детали или с помощью вариации технологических параметров по сечению детали. Количество пропиток напрямую влияет на концентрацию пироуглерода, его распределение и на содержание свободного кремния. Также количество пропиток может быть оптимизировано для уменьшения остаточной пористости и достижения требуемых прочностных характеристик [16].

При увеличении доли углерода в детали перед силицированием прочность и плотность сначала возрастают, достигая пика, а затем снижаются. Это объясняется тем, что при низком содержании углерода в структуре остается много кремния в свободном состоянии, а при высоком – наоборот, остается свободный углерод, происходит также закупоривание пор, что препятствует проникновению кремния

в объем заготовки. Это приводит к ослаблению межфазной прочности между крупными частицами SiC и остаточным Si.

При идеально подобранной концентрации углерода, его реакционной способности и размере поровых каналов в образце остаточный объем пор вокруг пироуглерода может быть полностью заполнен вторичным карбидом кремния. Таким образом, вторичный и исходный карбид кремния могут быть связаны без остаточных компонентов в структуре. Снижение содержания свободного кремния напрямую приводит к уменьшению общей продолжительности слабой границы раздела SiC/Si и количества областей, где повышена концентрация остаточных напряжений. Следовательно, уменьшается вероятность возникновения трещин на границе раздела SiC/Si, увеличиваются плотность и прочность материала.

Метод силицирования применим и для композитов (например, C_f/SiC), но имеет свою специфику использования. Поскольку процесс LSI осуществляется при температуре, превышающей температуру плавления кремния, это приводит к тому, что углеродные волокна (C_f) вступают в реакцию с расплавом Si с образованием SiC [17–19]. Эта реакция резко снижает содержание C_f в композитах, что уменьшает эффект упрочнения от армирования.

В работе [20] использовали метод CVI для изготовления защитного межфазного слоя SiC на поверхности C_f для защиты C_f от реакции. После процесса LSI волокна были хорошо защищены, и композит показал прочность на изгиб 274 ± 13 МПа и вязкость разрушения $5,82 \pm 0,25$ МПа·м^{1/2}. Авторы [21] изготовили C_f , покрытые SiC гидротермальным методом. Покрытие SiC успешно защитило C_f от эрозии и значительно улучшило прочность на изгиб и вязкость разрушения материала C_f/SiC на 32,6 и 26,3 % соответственно. Однако оба описанных способа защиты волокон довольно низкопроизводительны и ресурсозатратны.

В другой работе установлено [22], что с помощью метода PIP можно защищать волокна перед силицированием от воздействия расплава кремния путем образования пиролитического углерода на поверхности волокон, что является значительно более быстрым и дешевым методом, при этом повышается доля вторичного SiC и снижается доля свободного Si.

Использование силицирования, в том или ином виде, совместно с методом СЛС открывает новые возможности для производства, позволяя создавать компоненты из SiC сложной формы, близкой к заданной, без дорогостоящей окончательной обработки с помощью методов АТ и последующего уплотнения пористых заготовок [23].

Целью работы являлась оценка влияния параметров постобработки в виде пропитки полимером,

пиролиза и силицирования на плотность пористых заготовок, полученных методом СЛС.

Материалы и методы проведения эксперимента

Объектами исследований являлись пористые СЛС-заготовки кубической формы (10×10×10 мм) (рис. 3). Они были синтезированы в вертикальном направлении на сетчатых поддерживающих структурах при помощи СЛС-установки «MeltMaster3D-160» (АО «НПО «ЦНИИТМАШ», г. Москва), имеющей максимальную мощность иттербиевого волоконного лазера до 200 Вт. Плотность лазерной энергии, использованная для формирования образцов в виде пористых СЛС-заготовок, была на уровне 100 Дж/мм³ и сохранялась при варьировании толщины слоя от 30 до 50 мкм:

$$E = \frac{P}{Vhd}, \quad (2)$$

где E – плотность энергии лазерного излучения, P – мощность лазера, V и d – соответственно скорость и шаг сканирования, h – толщина слоя.

Исходным материалом для синтеза (спекания) служил предварительно просушенный при температуре 100 °С однокомпонентный порошок SiC марки F320, не обладающий текучестью, со средним размером $48 \pm 0,5$ мкм, насыпной плотностью $1,11 \pm 0,01$ г/см³ (плотность после виброуплотнения $1,36 \pm 0,01$ г/см³), без каких-либо спекающих или других добавок. Послойное спекание порошка SiC осуществлялось в среде аргона в режиме прокатки во избежание окисления с образованием SiO₂. Наиболее подробно методика синтеза изложена в работе [1].

Постобработка изделий из карбида кремния, получаемых методом СЛС, состояла из 3 основных этапов:

1. Пропитка с заполнением пор высокоуглеродсодержащим полимером (фурановая смола). Процесс

повторяется до полного насыщения, которое определяется по отсутствию прироста массы образца после очередной стадии пропитки.

2. Пиролиз – термическое разложение полимера с высоким углеродным остатком. После данного этапа введенный полимер разложился в порах образца и оставил свободный углерод. Комбинация пропитки и пиролиза (*precursor impregnation and pyrolysis*) обозначается как PIP.

3. Силицирование (LSI) – насыщение образцов через открытую пористость жидким кремнием. Процесс проходит в камере с отрицательным давлением, что способствует проникновению расплава в поры образца. При этом происходит взаимодействие расплава кремния с ранее образованным свободным углеродом, что ведет к образованию вторичного карбида кремния и его кристаллизации при охлаждении. Избыточный кремний также остается и кристаллизуется в порах, заполняя их.

Постобработка с целью повышения плотности и прочности заготовок проводилась двумя различными методами:

- силицирование без предварительной пропитки полимером (LSI);
- пропитка полимером, пиролиз и силицирование (PIP + LSI).

Пропитка углеродным полимером-прекурсором

Пропитка проводилась в фурфурилидендиацетоне под воздействием вакуума с последующей сушкой при температуре 150 °С для отверждения полимера в порах.

После каждой пропитки и отверждения в печи образцы подвергались карбонизации (пиролизу). Карбонизацию осуществляли в муфельной печи на воздухе в засыпке карбюризатора (графитовая стружка):

- нагрев до 240 °С со скоростью нагрева $V = 220$ °С/ч;

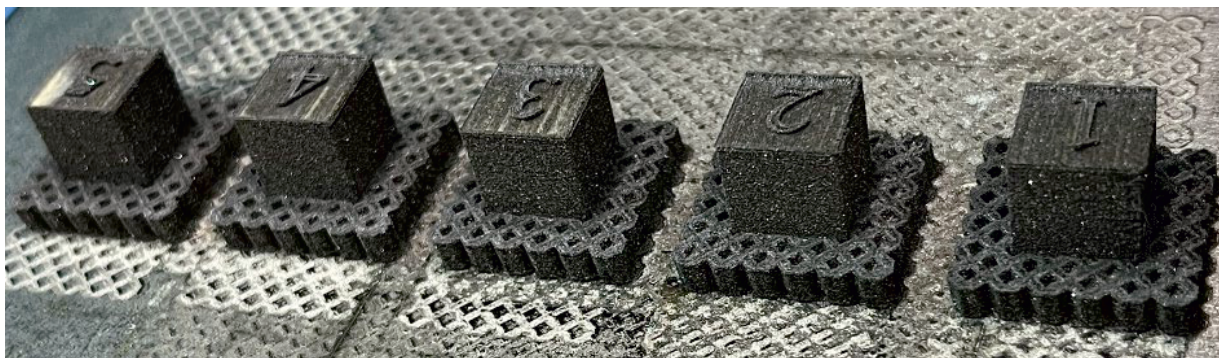


Рис. 3. Исходные пористые СЛС-заготовки

Fig. 3. Initial porous SLS SiC preforms

- нагрев до 450 °С, $V = 20$ °С/ч;
- нагрев до 850 °С, $V = 220$ °С/ч;
- выдержка 1 ч;
- охлаждение до комнатной температуры.

Карбонизация смолы при $t = 850$ °С протекает не полностью, но в достаточной мере для осуществления последующих операций.

Процедура пропитки повторялась n раз до насыщения пор и каналов между ними в объеме образца. Насыщение оценивалось по удельному приросту массы после каждой пропитки. Отсутствие увеличения массы свидетельствовало о полном насыщении образца, после чего он передавался на силицирование. Для различных образцов количество пропиток составляло от 2 до 6.

Силицирование в вакуумной печи

По завершении цикла пропитки и карбонизации СЛС-образцы загружали в вакуумную термическую печь для последующей технологической операции силицирования. Их помещали в тигель на технологическую подставку, состоящую из композиционных материалов и дистанцирующих элементов. Тигель располагали на отдельной подставке с учетом градиентного распределения температурного поля теплового узла печи. В тигель загружали предварительно подготовленный кремний. Массу определяли расчетным способом, исходя из массы СЛС-образцов, наличия в них свободного углерода и пористости. Процесс силицирования СЛС-образцов проводили при $t = 1450$ °С. Пропитку осуществляли капиллярным способом. Температуру процесса контролировали пирометром и визуально через смотровые окна печи. Время процесса составляло порядка 10 ч. После силицирования на СЛС-образцах присутствовало незначительное количество кремния. Его избыток с поверхностей СЛС-образцов удаляли механическим способом на этапе зачистки.

Запрессовка образцов

Для приготовления металлографического шлифа образцы были запрессованы в фенольную смолу методом горячей запрессовки на установке «CitoPress-1» (Struers, Дания). Их запрессовывали в продольном и поперечном направлениях относительно оси выращивания в процессе СЛС.

Подготовка металлографических шлифов

Подготовку шлифов для металлографических исследований проводили в несколько этапов на шлифовально-полировальном станке «TegraPol-11»

(Struers) с полуавтоматической приставкой вращения образцов «TegraForce-1» (Struers): шлифовка, тонкая шлифовка, алмазное и оксидное полирование. Для шлифовки применяли алмазные диски с крупностью абразива от 54 до 18 мкм. Смазывающе-охлаждающей жидкостью служила проточная вода, непрерывно подаваемая в область шлифовки. Тонкая шлифовка осуществлялась с помощью композитных дисков для тонкого одношагового шлифования. В качестве абразивного материала использовались алмазные суспензии крупностью от 15 до 6 мкм. Полирование поверхности образцов проводили на твердом полировальном сукне с помощью алмазной суспензии крупностью 3 мкм, а финальную полировку – на мягком полировальном сукне с применением суспензии оксида алюминия крупностью 0,04 мкм.

Микроскопия

Оптическая микроскопия. Исследования структурных составляющих и оценку их соотношения в образцах проводили с помощью оптического микроскопа «Olympus PNG-3» (Япония) и измерительного комплекса анализа изображений микроструктур материалов «Vestra Imaging System» (ООО НПО «ЛАТЭМИ», г. Москва). Количественный анализ выполняли путем окрашивания отдельных фаз фиксированным цветом с дальнейшим подсчетом количества окрашенных пикселей программными методами.

Ввиду различной травимости структурных составляющих образцов, их травление на выявление микроструктуры не проводили.

Электронная микроскопия. Электронно-микроскопические исследования образцов осуществляли с помощью растрового электронного исследовательского комплекса «Tescan Vega 3XMU» (Чехия) с энергодисперсионной системой «Oxford Advanced AZtec Energy» (Великобритания) на базе энергодисперсионного детектора «X-Max80» (Oxford Instruments, Великобритания) в режиме высокого вакуума при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Оценка плотности методом гидростатического взвешивания

Для определения плотности образцов после СЛС, в процессе и после финальной стадии постобработки в виде силицирования, проводились измерения массы образцов методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 18898-89. Плотность образцов рассчитывалась по формуле

$$\rho = \frac{M_1 \rho_3 \rho_{\text{ж}}}{(M_2 - M_3) \rho_3 - M_4 \rho_{\text{ж}}}, \quad (3)$$



Рис. 4. Кубические образцы – бывшие пористые СЛС-заготовки, прошедшие стадии пироуглеродного уплотнения и силицирования

Fig. 4. Cubic specimens – porous SLS SiC preforms after PIP densification and LSI treatment

где M_1 – масса образца без защитного слоя, г; M_2 – масса образца с защитным слоем, взвешенного на воздухе, г; M_3 – масса образца с защитным слоем, взвешенного в жидкости, г; M_4 – масса защитного слоя, г; $\rho_{\text{ж}}$ – плотность рабочей жидкости, г/см³; ρ_3 – плотность материала защитного слоя, г/см³.

Результаты и их обсуждение

Процесс постобработки

В результате проведения постобработки СЛС-заготовок были получены финальные образцы для испытаний (рис. 4). Их внешняя поверхность имела характерный блеск, который можно объяснить выделением на ней свободного кремния. В процессе пропитки кремний проникает по капиллярному механизму в глубь пористой СЛС-заготовки. Он взаимодействует со спеченным карбидокремниевым каркасом образца, а также со свободным углеродом в поровых каналах, который был введен методом PIP. При кристаллизации кремния происходит объемное расширение, что приводит к выдавливанию остатков расплава из объема на поверхность образцов.

Стоит отметить, что глубина проникновения расплава в объем ограничена наличием закрытой пористости, величиной пор и реакционной способностью углерода. На рис. 5 представлен излом образца, который демонстрирует незначительное проникновение расплава в его объем на глубину, не превышающую 1,0–1,5 мм, которое, в данном случае, связано с избыточным количеством циклов пропитки-пиролиза. Это привело к чрезмерному насыщению образца углеродом и, вероятно, уменьшению размера пор, а также закупориванию большинства поровых каналов, что сделало невозможным проникновение расплава кремния в глубь пористой СЛС-заготовки.

Реакция взаимодействия кремния с расплавом произошла лишь в приповерхностной зоне со всех сторон образца, поскольку вся внешняя поверхность

контактировала с расплавом. Однако наблюдаемая картина степени инфильтрации свидетельствует о том, что расплав проник в объем образца лишь в приповерхностной области равномерно по всему поперечному сечению образца.

Определение плотности

Начальная плотность образцов, изготовленных с высотой слоя 50 мкм (далее – образцы «50 мкм»), находилась в диапазоне 1,28–1,37 г/см³, а образцов с высотой слоя 30 мкм (образцы «30 мкм») – уже на 13–16 % выше: 1,46–1,63 г/см³. Такая разница в начальной плотности может свидетельствовать о более плотной укладке слоя и более полном протекании процесса спекания в меньшем по толщине слое.

Пористые СЛС-заготовки были подвергнуты пироуглеродному уплотнению: вакуумной пропитке фурфурилидендиацетоном и карбонизации. Карбонизация представляет собой процесс термического разложения полимера (пиролиз), в результате которого образуется свободный углерод. После проведения каждого цикла пироуглеродного уплотнения

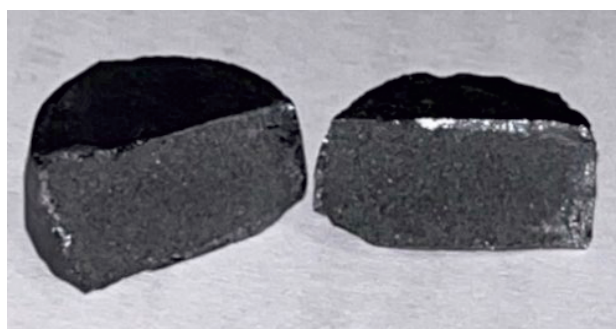


Рис. 5. Поперечный излом образца с избыточным количеством циклов пироуглеродного уплотнения после силицирования

Fig. 5. Cross-sectional fracture of a specimen subjected to an excessive number of PIP densification cycles after LSI

все образцы повторно взвешивались для оценки их плотности.

В результате определения плотности были построены графики изменения плотности образцов в зависимости от количества циклов пироуглеродного уплотнения (рис. 6) при различном технологическом параметре изготовления – высоте единичного спекаемого слоя (50 и 30 мкм).

Из рис. 6, а видно, что первичный прирост плотности на образцах «50 мкм» после 1-й пропитки (с 1,28–1,37 до 1,58–1,67 г/см³) составляет 16–24 %. Плотность этих образцов после 2-й пропитки увеличилась до 1,68–1,80 г/см³, т.е. выросла на 7–12 % по сравнению с плотностью после 1-го цикла. Далее, при прохождении последующих циклов пропитки и пиролиза, наблюдается стабильный прирост плотности на 2–5 %.

Из графиков для образцов «30 мкм» (рис. 6, б) следует, что их плотность после 1-й пропитки либо практически не возрастала, либо показывала отрицательное изменение. Скорее всего, это связано с наличием влаги в порах образцов. В то же время после 2-й пропитки их плотность увеличилась до 1,76–1,85 г/см³, т.е. выросла примерно на 11–16 % по сравнению с предыдущим циклом.

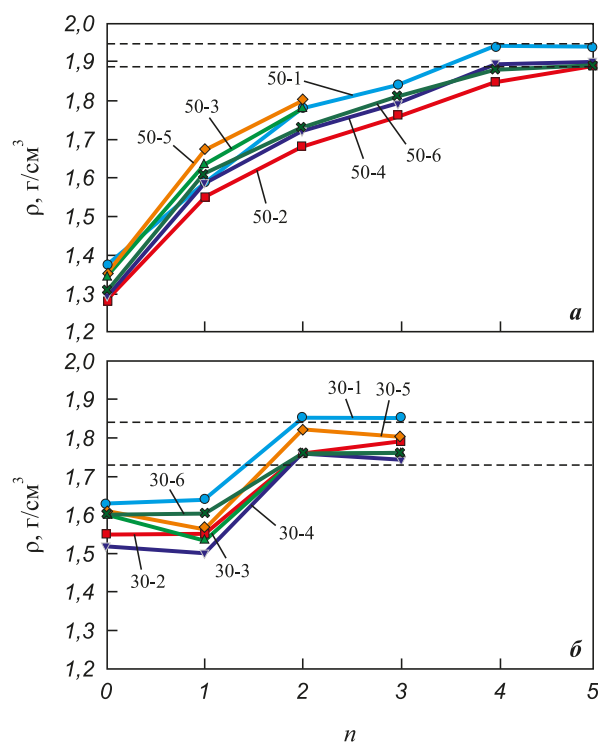


Рис. 6. Изменение плотности (ρ) образцов, подвергнутых обработке PIP + LSI, в зависимости от количества пропиток (n)
Толщина слоя – 50 мкм (а) и 30 мкм (б)

Fig. 6. Variation in the density (ρ) of specimens treated by PIP + LSI as a function of the number of infiltration cycles n
Layer thickness – 50 μm (a) and 30 μm (b)

Заметный прирост массы у образцов «30 мкм» прекращается со 2-го цикла PIP, а у образцов «50 мкм» – после 4-го цикла PIP, что свидетельствует о полном их насыщении. Таким образом, предел пироуглеродного уплотнения достигается за 4–5 циклов для образцов «50 мкм» и за 2–3 цикла – для образцов «30 мкм». Исходя из разницы необходимого количества циклов до насыщения образцов, изготовленных с разной толщиной слоя, можно сделать вывод о разнице свободных объемов в этих образцах, т.е. о разной их плотности, что также подтверждается измерениями плотности. Также небезоснователен вывод о вероятной разнице в размерах пор и поровых каналов, которые могут влиять на пропускную способность и насыщение образцов при их пропитке. Плотность образцов «50 мкм» после последней пропитки составляет 1,88–1,94 г/см³, а для образцов «30 мкм» – 1,73–1,85 г/см³.

Далее уплотненные образцы подвергались пропитке жидким кремнием – силицированию (LSI). На рис. 7 приведены зависимости плотности образцов «30 мкм» после силицирования от количества их пропиток и плотности после последней пропитки.

Дополнительно было проведено сравнение плотности образцов, изготовленных по одним техноло-

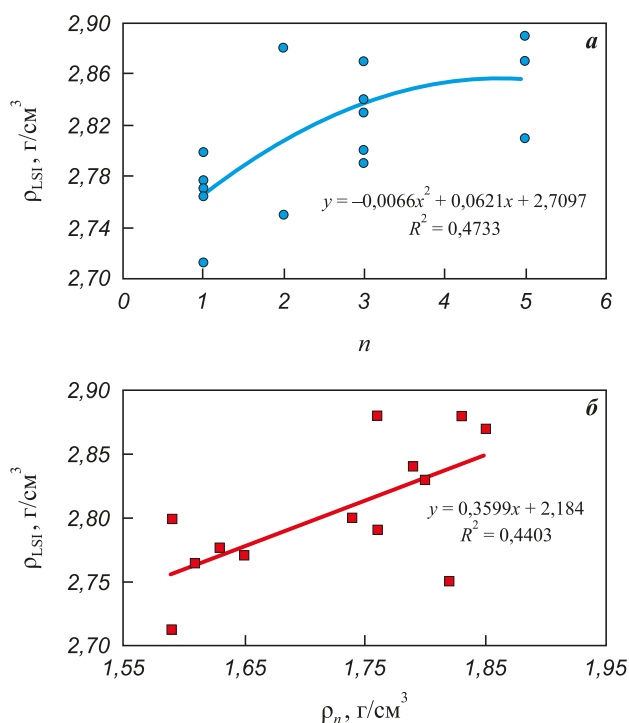


Рис. 7. Зависимость плотности образцов «30 мкм» после силицирования (ρ_{LSI}) от количества предварительных пропиток (n) (а) и от плотности после последней пропитки (ρ_n) (б)

Fig. 7. Density of the “30 μm ” specimens after silicon infiltration (ρ_{LSI}) as a function of (a) the number of prior infiltration cycles n and (b) the density after the last infiltration (ρ_n)

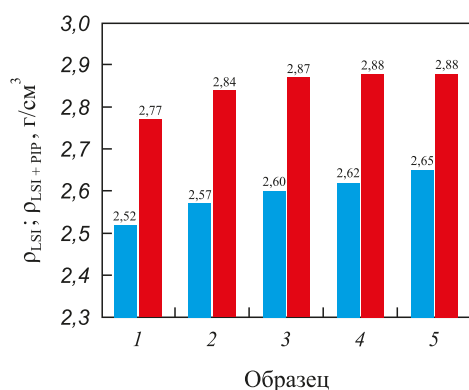


Рис. 8. Сравнительная диаграмма плотности образцов «50 мкм», прошедших только стадию силицирования (LSI), и образцов после полного цикла (PIP + LSI)

■ – LSI, ■ – PIP + LSI

Fig. 8. Comparative density chart of the “50 μm” specimens after silicon infiltration (LSI) and after the complete PIP + LSI treatment

■ – LSI, ■ – PIP + LSI

гическим режимам СЛС, но прошедших различную постобработку: LSI и PIP + LSI (рис. 8). По результатам анализа полученной диаграммы можно сделать вывод о том, что образцы после силицирования имеют плотность 2,52–2,65 г/см³, а образцы после полного цикла уплотнения – на уровне 2,77–2,88 г/см³. Средняя разница значений плотности образцов после обработки LSI и PIP + LSI составляет ~10 %.

Микроструктурные исследования

Проведено металлографическое исследование структуры образцов после стадий PIP + LSI и LSI, изготовленных со слоем 50 мкм, для определения относительных содержаний и особенностей распределения карбидокремниевой, кремниевой, углеродной фаз и остаточной закрытой пористости. На приведенных изображениях оптической микроскопии (рис. 9) частицы исходного порошка SiC представлены неравноосными темно-серыми зернами, в том числе оскольчатой и игловидной форм, кремний наблюдается в виде светло-серых областей.

Частицы углерода выглядят более темными, по сравнению с SiC. Поры на изображениях имеют черный цвет. По результатам анализа, вторичный карбид кремния идентифицируется так же, как исходный SiC. Вероятно, это связано с превращением из β-SiC в α-SiC, который имеет аналогичную исходному порошку морфологию.

Для образца, прошедшего постобработку PIP + LSI, характерна полосчатая структура, создаваемая распределением неравноосных фаз углерода и кремния. Углерод и поры равномерно распределены по сечению образца, кремний – неравномерно. Относительно крупные включения кремния локализованы в местах скопления углерода. Отмечено начало взаимодействия кремния с углеродом с образованием по периметру кристаллов вторичного кар-

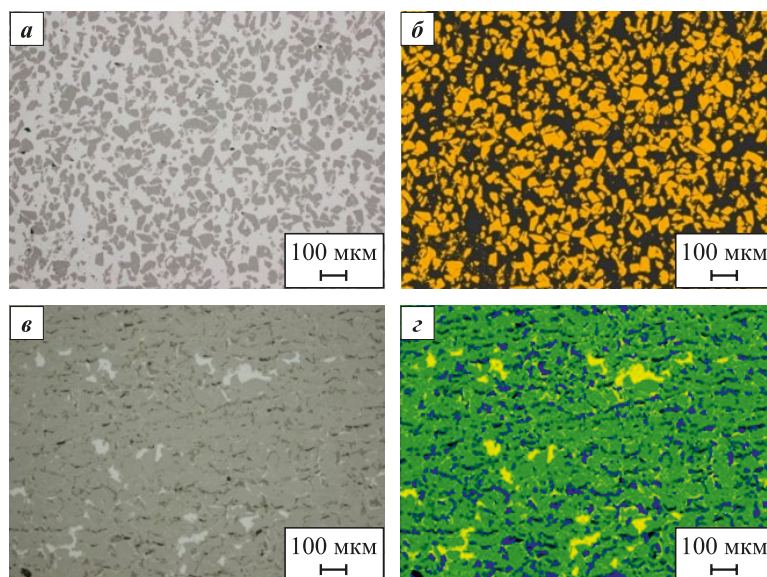


Рис. 9. Микроструктура поперечных сечений образцов «50 мкм»

a – исходное изображение образца после LSI; *б* – изображение LSI-образца с окрашенными структурными составляющими;

в – исходное изображение образца после PIP + LSI;

з – изображение образца после PIP + LSI с окрашенными структурными составляющими

Fig. 9. Microstructure of cross-sections of “50 μm” specimens

a – original image after LSI; *б* – the same LSI specimen with phase-colored constituents;

в – original image after PIP + LSI; *з* – the PIP + LSI specimen with phase-colored constituents

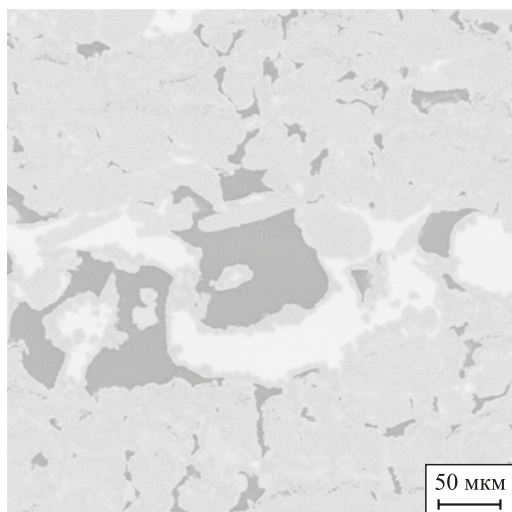


Рис. 10. Взаимодействие свободного кремния и углерода с образованием вторичного карбида кремния в образце, прошедшем обработку PIP + LSI

Fig. 10. Formation of secondary silicon carbide from the reaction of free silicon with free carbon in a PIP + LSI-treated specimen

бида кремния (рис. 10). В образце присутствует как регулярная упорядоченная структура, состоящая из регулярных, повторяющихся во все стороны ячеек ромбической формы из карбида кремния, окруженных углеродом, так и разупорядоченная разориентированная структура.

Крупные включения углерода, разделенные прослойками кремния, сосредоточены в периферийной части образца вблизи поверхности, что, вероятно, связано с особенностями структурообразования при теплоотводе.

По результатам исследования образцов после LSI установлено, что их структура схожа между собой и представляет равномерно распределенные зерна карбида кремния в кремниевой матрице. Кристаллы SiC имеют правильную, неравноосную форму со строго очерченными границами. Вблизи границ некоторых карбидокремниевых зерен и в кремниевой матрице наблюдаются мелкодисперсные размытые выделения на основе SiC.

Структура всех LSI-образцов плотная с единичными порами, локализованными преимущественно в теле карбидокремниевой фазы. Во всех образцах обнаружены углубления с острыми гранями правильной формы. Причиной появления данных углублений, вероятно, является выкрашивание кристаллов на основе SiC или иной твердой фазы в процессе приготовления металлографических шлифов.

В результате детального изучения с помощью электронного микроскопа карбидокремниевой фазы установлено наличие в отдельных зернах SiC выделений графитовой фазы (рис. 11), которая представляет

собой цепочку точечных включений, локализованных в приграничной области карбидных кристаллов.

В таблице представлено содержание карбидокремниевой фазы, свободного кремния и углерода в образцах после PIP + LSI и LSI. Содержание пор и углеродной фазы в LSI-образце при расчете не учитывалось ввиду их малого количества (<1 %).

По данным таблицы можно сделать вывод, что образцы без предварительной PIP-обработки имеют на 50 % меньше SiC-фазы в составе, чем образцы после полного цикла (PIP + LSI), что может быть связано как с недостаточной плотностью исходных заготовок, так и с отсутствием образования вторичного карбида кремния. Исходя из разницы SiC-фазы в образцах после LSI и PIP + LSI, можно утверждать, что вторичная фаза SiC (SiC_{II}) образуется в количестве 25–37 %, повышая общую долю SiC в образце

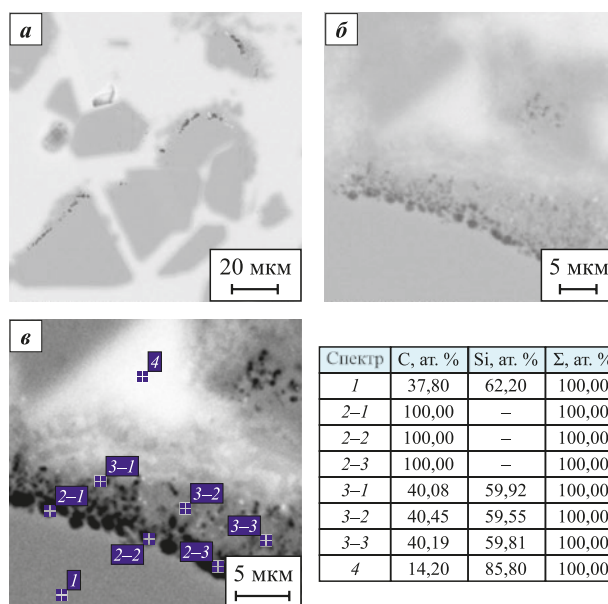


Рис. 11. Включения углеродной фазы в образце после обработки PIP + LSI

a – 1500×; б, в – 5000×

Локальный анализ химического состава

Fig. 11. Carbon-phase inclusions within the SiC phase in a PIP + LSI-treated specimen

a – 1500×; б, в – 5000×

Local chemical composition analysis

Соотношение структурных составляющих в образцах «50 мкм» после обработок PIP + LSI и LSI

Proportions of structural constituents in “50 μm” specimens after PIP + LSI and after LSI

Образец	Доля, %				Плотность, г/см ³
	Поры	Si	C	SiC	
PIP + LSI	1–2	6–17	9–13	70–80	до 2,88
LSI	<1	55–57	<1	43–45	до 2,65

с 43–45 до 70–80 % и, вероятно, механические и теплофизические свойства материала. При этом количественно пористость в случае LSI-образцов ниже. Это можно объяснить лучшим проникновением расплава кремния в глубь объема по капиллярному механизму из-за большей величины пор, а также отсутствия закупоривания поровых каналов углеродом. Также, исходя из изображений микроструктуры, дополнительная пористость в (PIP + LSI)-образцах может быть связана с неполным смачиванием крупных по размеру фаз остаточного углерода и формированием пустот вблизи контакта с фазой свободного кремния, т.е. зон пористости.

Исходя из полученных результатов количественного содержания фаз, можно было бы предположить, что LSI-образец при доле SiC в 43–45 % будет иметь плотность 2,70–2,73 г/см³ вместо фактической 2,52–2,65 г/см³, а образец после обработки PIP + LSI с долей SiC, равной 70–80 %, должен был бы иметь плотность порядка 2,94–3,03 г/см³ вместо фактической 2,77–2,88 г/см³. Однако более низкие фактические значения плотности свидетельствуют о наличии других фаз с меньшей плотностью, а также о присутствии пористости, сказывающейся на результате, что подтверждается количественным микроструктурным анализом.

Дальнейшие исследования по отработке параметров постобработки для получения максимальной плотности СЛС-образцов из SiC, а также определение механических свойств помогут установить зависимость прочностных свойств от количественного содержания фаз в структуре финальных образцов после различных методов постобработки. Также планируется провести испытания с выявлением механизма разрушения образцов, изготовленных в различных направлениях выращивания, для оценки возможной анизотропии прочностных свойств.

Выводы

1. Начальная плотность образцов, полученных методом СЛС, на 15–30 % выше, чем насыпная плотность карбида кремния, а для образцов «50 мкм» сопоставима со значением плотности виброуплотненного порошка. Образцы «30 мкм» имеют плотность на 10–15 % выше, чем виброуплотненный порошок. При этом частицы исходного порошка SiC имеют неравноосную (вытянутую) форму. Для повышения финальной плотности необходимо повышение стартовой плотности заготовок, например, использование более сферического порошка SiC.

2. Предполагается, что рост начальной плотности СЛС-заготовок при снижении толщины спекаемого слоя связан с тем, что при меньшей толщине слоя (30 мкм) происходит лучший вертикальный прогрев в области

воздействия лазерного луча – это способствует лучшему взаимному скольжению частиц с сокращением размеров межчастичных пор и лучшей адгезии с предыдущим слоем. Напротив, при толщине слоя 50 мкм плотность укладки слоя может быть снижена из-за эффекта двойного слоя, который подразумевает расположение двух игольчатых частиц SiC друг над другом, что приводит к дополнительному поглощению тепла и может вызывать трудности при лазерном спекании такого слоя в части его полного равномерного нагрева для полноценного спекания с предыдущим слоем с эффектом скольжения и уплотнения, как это наблюдается в образцах «30 мкм» при единичной укладке слоя (т.е. сечение слоя представляет одну частицу порошка). Если в партии образцов «50 мкм» изначальная плотность составляла порядка 1,3–1,4 г/см³, то у образцов «30 мкм» она была около 1,5–1,6 г/см³.

3. Образцы, полученные методом СЛС, можно уплотнить с помощью пироуглеродного уплотнения (PIP) до 1,85–1,94 г/см³, что говорит о том, что удельный привес углерода составил до 0,62 г/см³ в количестве, достаточном для формирования в порах вторичного карбида кремния, с увеличением плотности до теоретической.

4. Сопоставление плотностей образцов, подвергнутых обработке PIP + LSI, демонстрирует линейную регрессию и тем самым косвенно подтверждает высокую степень конверсии углерода во вторичный карбид кремния и наличие перспектив по улучшению качества материала. Прямым свидетельством преобразования пироуглерода и кремния в SiC_{II} является количественный микроструктурный анализ, по результатам которого можно сделать вывод, что доля прироста вторичного карбида кремния составляет 25–37 %.

5. Необходимо уточнить количество углерода, которое нужно вводить в СЛС-образцы, а также его реакционную способность и способ введения, чтобы достичь максимальной финальной плотности с минимальной пористостью. Внедрение слишком большого количества углерода в матрицу образцов с целью образования достаточного количества вторичного карбида (от 35 %) приведет к большому остаточному содержанию углерода и значительной закрытой пористости по причине закупоривания каналов в процессе пропитки и пиролиза. Положительный эффект могут дать доработка полимера для пропитки либо использование других вариантов полимеров.

6. Образцам «30 мкм» для достижения максимального уплотнения углеродом хватило всего 2–3 пропиток. Напротив, образцам «50 мкм» необходимо было произвести 4–5 пропиток, что можно связать с разницей значений объемной пористости и также с разницей размеров поперечных сечений поровых каналов в исследованных образцах, что сказалось на способности к насыщению данных объемов при пропитке.

7. Окончательная плотность образцов после операции силицирования была недостаточна как на образцах «50 мкм», так и на образцах «30 мкм». Максимальная плотность составила 2,88 г/см³. Образцы, которые пропитывались 1 раз, показали наименьший результат по плотности после силицирования (2,62–2,8 г/см³) по сравнению с другими образцами. Для достижения максимальной плотности для образцов «50 мкм» требуется 4–5 пропиток, а для образцов «30 мкм» – 2–3 пропитки.

8. Опыт показал, что образцы, полученные методом СЛС, после силицирования без предварительной пропитки имеют меньшую плотность (2,52–2,65 г/см³), чем с пропиткой. В раннем опыте с пропиткой плотность образцов составляла 2,62–2,88 г/см³, при этом обнаруживались видимые пустоты и расслоения. На данных же образцах видимые расслоения и крупные поры не наблюдаются.

Список литературы / References

- Бубненко Б.Б., Жармухамбетов А.С., Иванов И.А., Юдин А.В., Такташов А.Е., Старков А.М., Шаропов И.С., Алексеева Е.М. Исследование влияния технологических параметров на свойства образцов из SiC, получаемых методом селективного лазерного спекания. Часть 1. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2024;18(3):71–84. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-3-71-84>
 Bubnenkov B.B., Zharmukhambetov A.S., Ivanov I.A., Yudin A.V., Taktashov A.E., Starkov A.M., Sharapov I.S., Alekseeva E.M. Investigation of influence of technological parameters on the properties of SiC samples fabricated by selective laser sintering. Part 1. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(3):71–84. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-3-71-84>
- Бубненко Б.Б., Жармухамбетов А.С., Иванов И.А. Методы аддитивных технологий для изготовления изделий из карбида кремния. Часть 1. *Тяжелое машиностроение*. 2024;(10):2–9.
 Bubnenkov B.B., Zharmukhambetov A.S., Ivanov I.A. Methods of additive technologies for the manufacture of silicon carbide products. Part 1. *Tyazheloe mashinostroyeniye*. 2024;(10):2–9. (In Russ.).
- Бубненко Б.Б., Жармухамбетов А.С., Иванов И.А. Методы аддитивных технологий для изготовления изделий из карбида кремния. Часть 2. *Тяжелое машиностроение*. 2024;(11–12):2–11.
 Bubnenkov B.B., Zharmukhambetov A.S., Ivanov I.A. Methods of additive technologies for the manufacture of silicon carbide products. Part 2. *Tyazheloe mashinostroyeniye*. 2024;(11–12):2–11. (In Russ.).
- Hutchins O. Method of producing silicon-carbide articles: Patent 1266478 (USA). 1918.
- Popper P., Davies D.G.S. The preparation and properties of self-bonded silicon carbide. *Powder Metallurgy*. 1961;4(8):113–127. <https://doi.org/10.1179/pom.1961.4.8.009>
- Terrani K., Jolly B., Trammell M. 3D printing of high-purity silicon carbide. *Journal of the American Ceramic Society*. 2020;103(3):1575–1581. <https://doi.org/10.1111/JACE.16888>
- Faes M., Valkenaers H., Vogeler F., Vleugels J., Ferraris E. Extrusion-based 3D printing of ceramic components. *Procedia CIRP*. 2015;28:76–81. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2015.04.028>
- Baux A., Goillot A., Jacques S., Heisel C., Rochais D., Charpentier L., David P., Piquero T., Chartier T., Chollon G. Synthesis and properties of macroporous SiC ceramics synthesized by 3D printing and chemical vapor infiltration/deposition. *Journal of the European Ceramic Society*. 2020;40(8):2834–2854. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.03.001>
- Baumann H.N. The relationship of alpha and beta silicon carbide. *Journal of the Electrochemical Society*. 1952;99(3):109. <https://doi.org/10.1149/1.2779671>
- Seo Y.K., Eom J.H., Kim Y.W. Process-tolerant pressureless-sintered silicon carbide ceramics with alumina-yttrium-calcia-strontia. *Journal of the European Ceramic Society*. 2018;38(2):445–452. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.09.011>
- Oh J.-W., Park J., Nahm S., Choi H. SiC–Si composite part fabrication via SiC powder binder jetting additive manufacturing and molten-Si infiltration. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2021;101:105686. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2021.105686>
- Logan R.A., Bond W.L. Density change in silicon upon melting. *Journal of Applied Physics*. 1959;30(3):322. <https://doi.org/10.1063/1.1735159>
- Zhou H., Singh R.N. Kinetics model for the growth of silicon carbide by the reaction of liquid silicon with carbon. *Journal of the American Ceramic Society*. 1995;78(9):2456–2462. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08685.x>
- Марков М.А., Красиков А.В., Кравченко И.Н., Ерофеев М.Н., Быкова А.Д., Беляков А.Н. Разработка новых конструкционных керамических материалов на основе карбида кремния для изделий сложной геометрии. *Проблемы машиностроения и надежности машин*. 2021;(2):81–87. <https://doi.org/10.31857/S0235711921020097>
 Markov M.A., Krasikov A.V., Kravchenko I.N., Erofeev M.N., Bykova A.D., Belyakov A.N. Development of new structural ceramic materials based on silicon carbide for products with complex geometry. *Problemy mashinostroyeniya i nadezhnosti mashin*. 2021;(2):81–87. (In Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0235711921020097>
- Xu H., Liu Y., Che Y., Chen Z. Combination of direct ink writing and reaction bonded for rapid fabrication of SiC_w/SiC composites. *Ceramics International*. 2023;49(1):392–402. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.09.002>
- Cramer C.L., Elliott A.M., Lara-Curzio E., Flores-Betancourt A., Lance M.J., Han L., Blacker J., Trofimov A.A., Wang H., Cakmak E., Nawaz K. Properties of SiC–Si made via binder jet 3D printing of SiC powder, carbon addition, and silicon melt infiltration. *Journal of the American Ceramic Society*. 2021;104(11):5467–5478. <https://doi.org/10.1111/JACE.17933>

17. Hozer L., Lee J.-R., Chiang Y.-M. Reaction-infiltrated, net-shape SiC composites. *Materials Science and Engineering: A*. 1995;195:131–143.
[https://doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)06512-8](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)06512-8)
18. Narayan J., Raghunathan R., Chowdhury R., Jagannadham K. Mechanism of combustion synthesis of silicon carbide. *Journal of Applied Physics*. 1994;75:7252–7257.
<https://doi.org/10.1063/1.356660>
19. Tang J., Liu M., Wei Y., Yang Y., Huang Z. An efficient and low-cost liquid silicon infiltration method to prepare SiC-coated carbon short fiber for fiber protection of C/SiC ceramic matrix composites. *Ceramics International*. 2021;47(9):13235–13241.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.115>
20. Lu Z., Xia Y., Miao K., Li S., Zhu L., Nan H., Cao J., Li D. Microstructure control of highly oriented short carbon fibres in SiC matrix composites fabricated by direct ink writing. *Ceramics International*. 2019;45(14):17262–17267.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.283>
21. Zhang H., Yang Y., Liu B., Huang Z. The preparation of SiC-based ceramics by one novel strategy combined 3D printing technology and liquid silicon infiltration process. *Ceramics International*. 2019;45(8):10800–10804.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.02.154>
22. Hu S., Feng K., Wang Q., Sun J., Yuan J., Mao Y., Cai D., Jiang W., Ye C., Wei Q. Lightweight C/SiC composites with high fiber content fabricated by binder jetting additive manufacturing and liquid silicon infiltration. *Additive Manufacturing Frontiers*. 2024;3(1):200116.
<https://doi.org/10.1016/j.amf.2024.200116>
23. Zocca A., Lima P., Diener S., Katsikis N., Günster J. Additive manufacturing of SiSiC by layerwise slurry deposition and binder jetting (LSD-print). *Journal of the European Ceramic Society*. 2019;39(13):3527–3533.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.05.009>

Сведения об авторах



Богдан Борисович Бубненко – науч. сотрудник Института металлургии и машиностроения (ИМиМ) АО «НПО «Центральный научно-исследовательский институт технологии машиностроения (ЦНИИТМАШ)»

 **ORCID:** 0009-0001-4963-4229

 **E-mail:** bogis13@yandex.ru

Алпс Савырович Жармухамбетов – зав. лабораторией аддитивных технологий ИМиМ, АО «НПО ЦНИИТМАШ»

 **ORCID:** 0009-0002-1977-2492

 **E-mail:** alps98@mail.ru

Иван Алексеевич Иванов – к.ф.-м.н., доцент, директор ИМиМ, зам. генерального директора АО «НПО ЦНИИТМАШ»

 **ORCID:** 0000-0001-9083-1059

 **E-mail:** ivalivanov@rosatom.ru

Илья Сергеевич Шарапов – зам. директора отделения АО «НИИ НПО «ЛУЧ»

 **ORCID:** 0009-0005-7449-6517

 **E-mail:** SharapovIS@sialuch.ru

Сергей Николаевич Веселков – вед. инженер АО «НИИ НПО «ЛУЧ»

 **ORCID:** 0009-0003-3567-7644

 **E-mail:** VeselkovSN@sialuch.ru

Information about the Authors

Bogdan B. Bubnenkov – Research Scientist, Institute of Metallurgy and Mechanical Engineering (IMME), JSC “SPA “Central Research Institute of Mechanical Engineering Technology (CRIMET)”

 **ORCID:** 0009-0001-4963-4229

 **E-mail:** bogis13@yandex.ru

Alps S. Zharmukhambetov – Head of the Laboratory of Additive Technologies, IMME of JSC “SPA “CRIMET”

 **ORCID:** 0009-0002-1977-2492

 **E-mail:** alps98@mail.ru

Ivan A. Ivanov – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Director of IMME, Deputy General Director of JSC “SPA “CRIMET”

 **ORCID:** 0000-0001-9083-1059

 **E-mail:** ivalivanov@rosatom.ru

Ilya S. Sharapov – Deputy Director of the Department, JSC “SRI SPA “LUCH”

 **ORCID:** 0009-0005-7449-6517

 **E-mail:** SharapovIS@sialuch.ru

Sergey N. Veselkov – Leading Engineer, JSC “SRI SPA “LUCH”

 **ORCID:** 0009-0003-3567-7644

 **E-mail:** VeselkovSN@sialuch.ru

Вклад авторов



Б. Б. Бубненко – проведение экспериментов и исследований, обработка результатов, написание статьи.

А. С. Жармухамбетов – проведение экспериментов и исследований, обработка результатов, написание статьи.

И. А. Иванов – определение цели работы, курирование исследований, участие в обсуждении результатов.

И. С. Шарапов – определение цели работы, курирование исследований, участие в обсуждении результатов.

С. Н. Веселков – проведение экспериментов и исследований, обработка результатов, написание статьи.

Contribution of the Authors

B. B. Bubnenkov – conducted experiments and investigations, processed the results, and wrote the manuscript.

A. S. Zharmukhambetov – conducted experiments and investigations, processed the results, and wrote the manuscript.

I. A. Ivanov – defined the research objectives, supervised the study, and participated in the discussion of the results.

I. S. Sharapov – defined the research objectives, supervised the study, and participated in the discussion of the results.

S. N. Veselkov – conducted experiments and investigations, processed the results, and wrote the manuscript.

Статья поступила 25.02.2025 г.
Доработана 22.04.2025 г.
Принята к публикации 24.04.2025 г.

Received 25.02.2025
Revised 22.04.2025
Accepted 24.04.2025

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

**МИСИС**
УНИВЕРСИТЕТ

ПОРТАЛ НАУЧНЫХ ЖУРНАЛОВ
Университета науки и технологий МИСИС

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



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, обзоры публикации.
- Индексируется в РИНЦ, Scopus, GeoRef, Dimensions, электронной базе Реферативных журналов ВИНТИ РАН.
- Включен в международные Базы данных: CAS, EBSCO, J-Gate, Jisc Library Hub Discover, Ulrich's Periodicals Directory.



<https://mst.misis.ru/>

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 ВИНТИ.



<https://fermet.misis.ru/>

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, профессорско-преподавательский состав вузов, соискатели ученых степеней, другие специалисты России, стран СНГ и зарубежных стран.
- Журнал индексируется в Scopus, RSCI, РИНЦ, БД/РЖ ВИНТИ.
- Включен в Перечень ВАК (категория K1)



<https://powder.misis.ru/>

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



- Основан в 1958 г.
- 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 ВИНТИ.
- Включен в Перечень ВАК (категория K1).



<https://cvmet.misis.ru/>

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники



- Основан в 1998 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 нанoeлектроники.
- 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 ВИНТИ.
- Включен в Перечень ВАК (категория K2).



<https://met.misis.ru/>

Экономика промышленности / Russian Journal of Industrial Economics

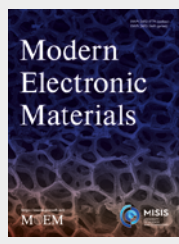


- Основан в 2008 г.
- Учредители журнала: НИТУ «МИСИС», ОМК.
- Журнал сфокусирован на инновационном развитии индустрии производственно-потребительского цикла. Представляет собой дискуссионную площадку для обсуждения новейших достижений экономической науки, практики реализации передовых технологий и индустриального 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 ВИНТИ.
- Включен в Перечень ВАК (категория K2).



<https://ecoprom.misis.ru/>

Modern Electronic Materials



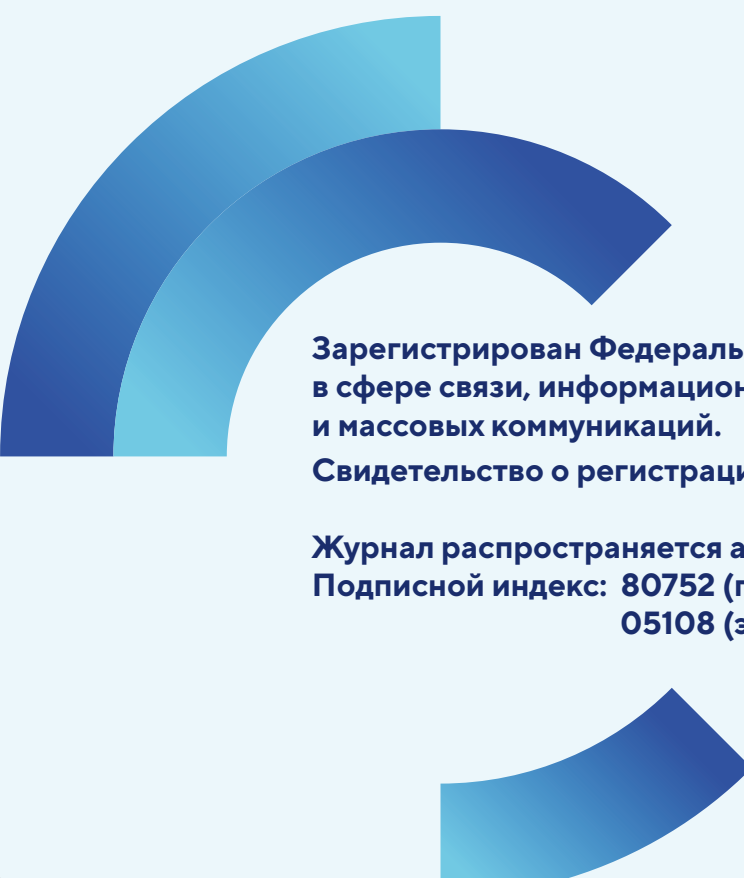
- Основан в 2015 г.
- Учредитель журнала: НИТУ МИСИС.
- Язык публикаций: английский.
- Размещается на издательской платформе ARPHA (PenSoft, Болгария).
- Журнал освещает фундаментальные и практические вопросы в области материалов для микро- и нанoeлектроники, изучения их структуры и свойств.
- В журнале 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/>

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

Рады видеть вас в числе авторов наших журналов!

The page features decorative elements consisting of two large, overlapping blue curved shapes on the left side, resembling stylized parentheses or brackets. A smaller, similar blue curved shape is located at the bottom center of the page.

**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)**