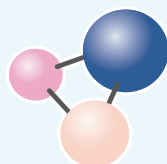


ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ



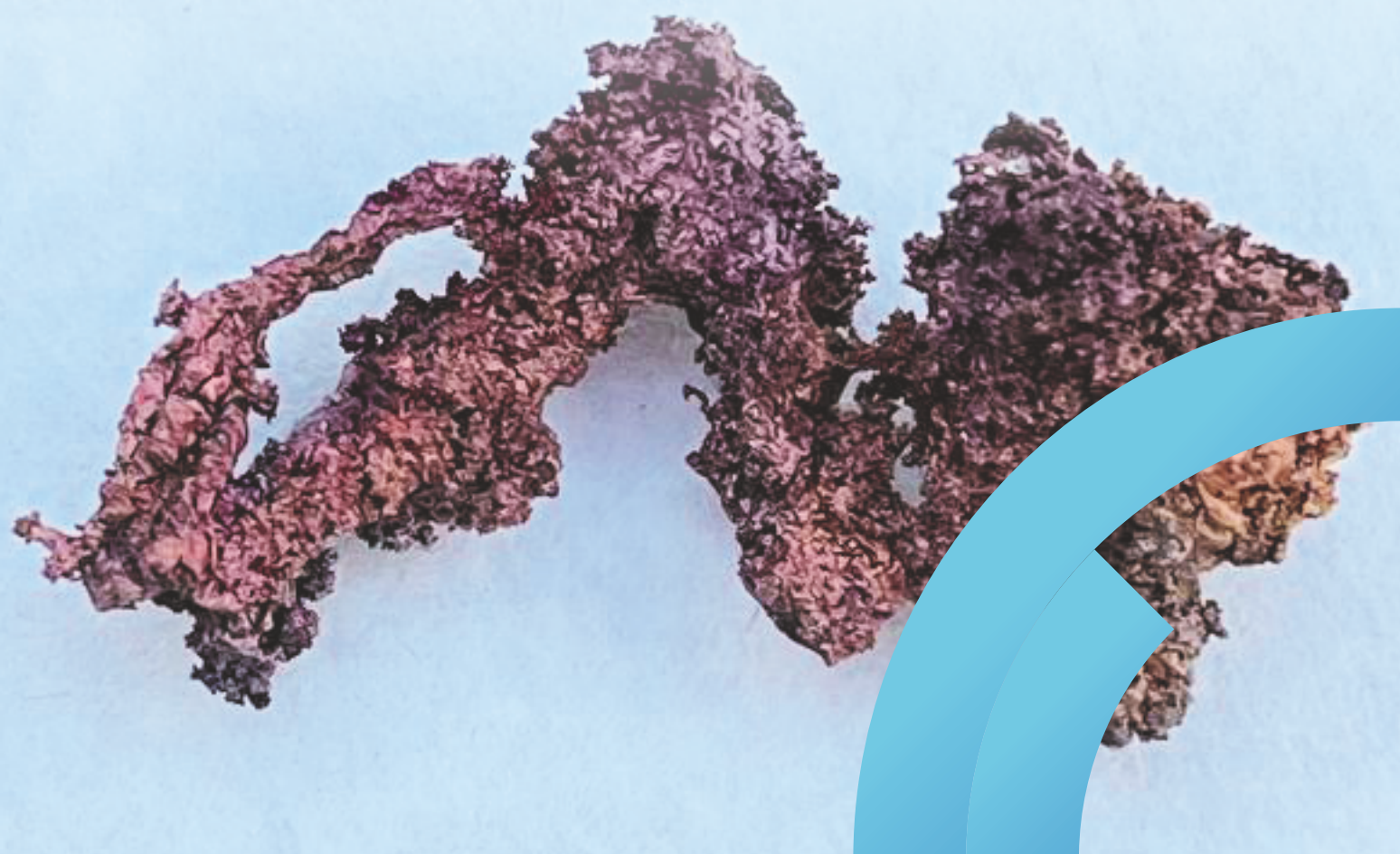
**ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ
И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ**

**POWDER METALLURGY
AND FUNCTIONAL COATINGS**

2025

Том 19 № 6
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 № 6
Vol. 19 No. 6

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. Ильющенко – д.т.н., акад. НАН Беларуси, проф.,
ГНПО ПМ НАН Беларуси, г. Минск
Д. Ю. Ковалев – д.ф.-м.н., ИСМАН, г. Черноголовка
Ю. Р. Колобов – д.ф.-м.н., проф., ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка
В. С. Комлев – д.т.н., чл.-корр. РАН, проф., ИМЕТ РАН, г. Москва
Ю. М. Королев – д.т.н., проф., НТА «Порошковая металлургия»,
г. Москва
В. П. Кузнецов – д.т.н., проф., УрФУ, г. Екатеринбург
С. В. Кузьмин – д.т.н., чл.-корр. РАН, проф., ВолгГТУ, г. Волгоград
Ю. В. Левинский – д.т.н., проф., ИСМАН, г. Черноголовка
А. Е. Лигачев – д.ф.-м.н., проф., ИОФ РАН, г. Москва
А. А. Лозован – д.т.н., проф., МАИ (НИУ), г. Москва
В. Ю. Лопатин – к.т.н., доц., НИТУ МИСИС, г. Москва
В. И. Лысак – д.т.н., акад. РАН, проф., ВолгГТУ, г. Волгоград
А. В. Макаров – д.т.н., 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: О.В. Соснина
Выпускающий редактор: А.А. Кудинова
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. 10,25
Заказ 23819. 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. Kulinich – Assoc. Prof., PhD (Chem.), Tokai University, Hiratsuka, Kanagawa, Japan
S. V. Kuzmin – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Corresponding Member of the RAS, Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia
V. P. Kuznetsov – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia
Yu. V. Levinsky – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Sciences of the RAS, Chernogolovka, Russia
A. E. Ligachyov – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prokhorov General Physics Institute of the RAS, Moscow, Russia
V. Yu. Lopatin – Cand. Sci., NUST MISIS, Moscow, Russia
A. A. Lozovan – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Moscow Aviation Institute (NRU), Moscow, Russia

V. I. Lysak – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Acad. of the RAS, Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia
A. V. Makarov – Dr. Sci. (Eng.), Acad. of the RAS, M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the RAS, Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia
L. L. Mishnaevsky – Dr. Habil. (Eng.), Technical University of Denmark, Roskilde, Denmark
A. S. Mukasyan – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), University of Notre Dame, Notre Dame, USA
S. A. Oglezneva – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Perm National Research Polytechnical University, Perm, Russia
R. Orrù – Prof., Dr. Sci. (Eng.), University of Cagliari, Cagliari, Italy
I. B. Panteleev – Prof., Dr. Sci. (Eng.), St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), St. Petersburg, Russia
F. Peizhong – Prof., Dr. Sci., China University of Mining and Technology, Xuzhou, P.R. China
C. Pengwan – Prof., Dr. Sci., Beijing Institute of Technology, Beijing, P.R. China
M. I. Petrzhik – Dr. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia
Yu. S. Pogozhev – Assoc. Prof., Cand. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia
V. V. Polyakov – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Altai State University, Barnaul, Russia
A. A. Popovich – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Corresp. Member of the 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: O.V. Sosnina
Executive Editor: A.A. Kudinova
Layout Designer: V.V. Rasenets

Signed print 21.10.2025. Format 60×90 1/8
Offset paper No. 1. Digital printing. Quires 10.25

Order 23819. 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

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

**Рогачев А.С., Бобожанов А.Р.,
Кочетов Н.А., Ковалев Д.Ю., Вадченко С.Г.,
Боярченко О.Д., Кочетков Р.А.**
Самораспространяющийся высокотемпературный
синтез кермета TiC–CoCrNi: закономерности
горения и структурообразования 5

Богатов Ю.В., Щербakov В.А.
Влияние механической активации титана и бора
на уплотнение и горение смесей Ti + 2B 16

**Умеров Э.Р., Кадямов Ш.А.,
Давыдов Д.М., Латухин Е.И., Амосов А.П.**
Влияние Si, Al, Cu, Cr и TiSi₂ на получение MAX-фазы
Ti₃SiC₂ методом самораспространяющегося
высокотемпературного синтеза на воздухе 27

Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы

**Супрунчук В.Е., Кравцов А.А.,
Лапин В.А., Малявин Ф.Ф., Бедраков Д.П.**
Получение оптически прозрачного граната YAG:Ru 36

Кузьмин М.П., Кузьмина М.Ю., Кузьмина А.С.
Получение алюмоматричных композитов Al–SiO₂
с использованием аморфного микрокремнезема 44

**Каракич Е.А., Умеров Э.Р., Новиков В.А.,
Кичаев П.Е., Амосов А.П.**
Влияние добавки Cu и давления прессования
СВС-шихты на инфильтрацию термитной меди
и макроструктуру синтезированных керметов TiC–Cu 52

Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия

Юдин П.Е., Ложкомоев А.С.
Механизмы разрушения антикоррозионных
полимерных покрытий на металлических
поверхностях нефтепромысловых трубопроводов:
обзор 65

Self-Propagating High-Temperature Synthesis

**Rogachev A.S., Bobozhanov A.R.,
Kochetov N.A., Kovalev D.Yu., Vadchenko S.G.,
Boyarchenko O.D., Kochetkov R.A.**
Self-propagating high-temperature synthesis
of TiC–CoCrNi cermet: Behavior and microstructure
formation 5

Bogatov Yu.V., Scherbakov V.A.
Influence of mechanical activation of titanium
and boron on the densification and combustion
of Ti + 2B powder mixtures 16

**Umerov E.R., Kadyamov S.A.,
Davydov D.M., Latukhin E.I., Amosov A.P.**
Effect of Si, Al, Cu, Cr, and TiSi₂ on the formation
of the Ti₃SiC₂ MAX phase during self-propagating
high-temperature synthesis in air 27

Refractory, Ceramic, and Composite Materials

**Suprunchuk V.E., Kravtsov A.A.,
Lapin V.A., Malyavin F.F., Bedrakov D.P.**
Synthesis of optically transparent YAG:Ru ceramics 36

Kuz'min M.P., Kuz'mina M.Yu., Kuz'mina A.S.
Aluminum matrix composites Al–SiO₂
produced using amorphous microsilica 44

**Karakich E.A., Umerov E.R.,
Novikov V.A., Kichaev P.E., Amosov A.P.**
Effect of Cu additions and SHS charge compaction
pressure on thermite-copper infiltration and
the macrostructure of synthesized TiC–Cu cermets 52

Nanostructured Materials and Functional Coatings

Yudin P.E., Lozhkomoev A.S.
Mechanisms of failure in anti-corrosion
polymer coatings on metallic surfaces of oilfield
pipelines: Review 65



УДК 621.762

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-6-5-15>

Научная статья

Research article



Самораспространяющийся высокотемпературный синтез кермета TiC–CoCrNi: закономерности горения и структурообразования

А. С. Рогачев[✉], А. Р. Бобожанов, Н. А. Кочетов, Д. Ю. Ковалев,
С. Г. Вадченко, О. Д. Боярченко, Р. А. Кочетков

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

✉ rogachev@ism.ac.ru

Аннотация. Керамико-металлические композиты (керметы) на основе многокомпонентных фаз являются новейшим направлением исследований в области высоко- и среднеэнтропийных материалов. Как и традиционные керметы, они состоят из керамических зерен и связки (чаще всего металлической), при этом хотя бы одна из этих фаз является высоко- или среднеэнтропийным твердым раствором 3 и более компонентов в сопоставимых концентрациях. В настоящей работе впервые исследована возможность получения кермета $(100 - x)\text{TiC} + x\text{CoCrNi}$ в диапазоне $x = 0 \div 60$ мас. % методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Показано, что размер частиц связки CoCrNi, которые добавляются в порошковую реакционную смесь, существенно влияет на закономерности горения и структурообразование материала. При использовании крупных гранул (~1,5 мм) скорость горения выше по сравнению с горением смесей с мелкой связкой при одинаковых химическом составе и температуре горения. Относительная разница в средней скорости горения возрастает от 30 до 100 % с увеличением содержания связки от 10 до 40 мас. %. Этот эффект возникает благодаря прохождению волны горения по реакционной смеси Ti + C между гранулами и находит объяснение в предположении тепловой микронеоднородности реагирующей среды. Использование более мелкого порошка CoCrNi (~0,2÷0,5 мм) позволяет получить однородную макроструктуру продуктов СВС без крупных трещин и сколов и более мелкозернистую микроструктуру. При этом наблюдается взаимодействие связки с формирующейся в волне СВС керамической фазой TiC, что выражается в зависимости параметра кристаллической ячейки карбидной фазы от содержания связки. Полученные результаты могут быть использованы для управления микроструктурой и фазовым составом многокомпонентных керметов, получаемых методом СВС.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), кермет, карбид титана, среднеэнтропийный сплав

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 25-13-00040.

Для цитирования: Рогачев А.С., Бобожанов А.Р., Кочетов Н.А., Ковалев Д.Ю., Вадченко С.Г., Боярченко О.Д., Кочетков Р.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез кермета TiC–CoCrNi: закономерности горения и структурообразования. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2025;19(6):5–15.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-6-5-15>

Self-propagating high-temperature synthesis of TiC–CoCrNi cermet: Behavior and microstructure formation

A. S. Rogachev[✉], A. R. Bobozhanov, N. A. Kochetov, D. Yu. Kovalev,
S. G. Vadchenko, O. D. Boyarchenko, R. A. Kochetkov

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

✉ rogachev@ism.ac.ru

Abstract. Ceramic-metal composites (cermets) based on multicomponent phases are the newest research direction in the field of high-entropy and medium-entropy materials. Like traditional cermets, they consist of ceramic grains and a metal binder, with at least one of these phases being a high- or medium-entropy solid solution of three or more components in comparable concentrations. In this work, the possibility of producing $(100 - x)\text{TiC} + x\text{CoCrNi}$ cermet in the range of $x = 0\div 60$ wt. % by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) is investigated for the first time. It is shown that the size of the CoCrNi binder particles added to the powder reaction mixture significantly affects the combustion patterns and the structure formation of the material. When using large granules (~ 1.5 mm), the combustion rate is higher compared to the combustion of mixtures with a fine binder, while the chemical compositions and combustion temperatures are similar. The relative difference in the average combustion rate increases from 30 % to two times with an increase in the binder content from 10 to 40 wt. %. This effect occurs due to the combustion wave “slippage” between the granules and is explained by the assumption of thermal micro-heterogeneity of the reacting medium. The use of a finer CoCrNi powder ($\sim 0.2\div 0.5$ mm) allows obtaining homogeneous macrostructure of SHS products without large cracks and chips, and a finer-grained microstructure. In this case, the interaction of the binder with the TiC ceramic phase that is forming in the SHS wave is observed, which is expressed in the dependence of the crystal cell parameter of the carbide phase on the binder content. The results can be used to control the microstructure and phase composition of multicomponent cermets obtained by the SHS method.

Keywords: self-propagating high temperature synthesis (SHS), cermet, titanium carbide, medium-entropy alloy

Acknowledgements: This research was supported by the Russian Science Foundation, project No. 25-13-00040.

For citation: Rogachev A.S., Bobozhanov A.R., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu., Vadchenko S.G., Boyarchenko O.D., Kochetkov R.A. Self-propagating high-temperature synthesis of TiC–CoCrNi cermet: Behavior and microstructure formation. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2025;19(6):5–15. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-6-5-15>

Введение

Высокоэнтروпийные материалы в течение последних двух десятилетий привлекают внимание материаловедов во всем мире благодаря уникальному сочетанию механических, электрических, магнитных и других свойств [1–3]. Высокоэнтропийными называют материалы, основу которых составляют однофазные разупорядоченные твердые растворы 5 и более элементов, присутствующих в растворе в равных или в сопоставимых концентрациях [1]. Это обеспечивает высокую конфигурационную энтропию (энтропию смешения), которая, как предполагается, стабилизирует твердый раствор [1; 2]. Несмотря на то что стабилизирующая роль энтропии не была строго доказана, вследствие чего термин «высокоэнтропийный» подвергается критике, он остается удобным обозначением нового класса материалов [1; 3]. Название «высокоэнтропийные» отличает эти материалы от традиционных многокомпонентных сплавов, в которых основой являются 1–2 элемента, а остальные элементы присутствуют

в качестве легирующих добавок в небольших количествах. В последние годы было обнаружено, что сплавы, содержащие 3–4 основных элемента (например, CoCrFeNi или CoCrNi) могут превосходить по механическим свойствам материалы, в составе которых 5 и более элементов [4; 5]. Такие композиции, в которых используется принцип построения высокоэнтропийного материала (сочетание близких концентраций разных атомов в одной фазе), но число элементов от 3 до 4, получили название «среднеэнтропийные». Особое внимание исследователей привлек сплав CoCrNi, который обладает наивысшей ударной вязкостью при криогенных температурах среди всех известных на Земле материалов [5–7]. При комнатной температуре его предел прочности при растяжении достиг 1000 МПа, деформация при разрушении составила 70 %, допустимая вязкость разрушения при росте трещины (*crack-initiation fracture toughness*) K_{JIC} превысила 200 МПа·м^{1/2}, а при криогенной температуре механические свойства только улучшились: предел прочности превысил 1,3 ГПа при деформации 90 % и $K_{JIC} = 275$ МПа·м^{1/2} [5].

Керамико-металлические композиты (керметы, порошковые твердые сплавы) на основе многокомпонентных фаз являются относительно новым направлением исследований в области высокоэнтروпийных материалов. Как и традиционные керметы, они состоят из керамических зерен и металлической связки, при этом высокоэнтропийными (или среднеэнтропийными) могут быть либо керамическая фаза, либо металлическое связующее, либо обе эти микроструктурные составляющие. В качестве примера первого подхода можно привести кермет $(\text{Ti}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Mo}_{0,2})\text{C}_{0,8}\text{--Co}$, в котором керамическая фаза представляет собой высокоэнтропийное соединение – твердый раствор 5 металлических карбидов, взятых в равных мольных долях [8]. Однокомпонентная металлическая связка (Co) добавлялась в количестве 7,7–15,0 об. %, что позволило увеличить вязкость разрушения материала (K_{Ic}) до $5,35 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ при сохранении высокой твердости $21,05 \pm 0,72 \text{ ГПа}$ и сделать этот материал пригодным для изготовления режущего инструмента. Также было исследовано влияние разных металлических связок (Co, Ni, FeNi) на свойства кермета на основе $(\text{Ta}, \text{Nb}, \text{Ti}, \text{V}, \text{W})\text{C}$ и показано, что эти материалы конкурируют по свойствам со спеченными твердыми сплавами на основе WC [9].

Примером использования второго подхода является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) кермета TiC--CoCrFeNiMe , где $\text{Me} = \text{Mn}$, Ti или Al [10]. Содержание пластичной высокоэнтропийной связки достигало 50 мас. %¹, а твердость варьировалась в диапазоне от 10 до 17 ГПа. Методами порошковой металлургии получены следующие керамико-металлические материалы со связками из высокоэнтропийных сплавов: WC--CoCrFeNiMn [11], $\text{Ti(C,N)--CoCrFeNiAl}$ [12; 13], $\text{TiB}_2\text{--CoCrFeNiTiAl}$ [14; 15], $\text{TiB}_2\text{--CoCrFeNiAl}$ [16], $\text{TiB}_2\text{--TiC--CoCrFeNiTiAl}$ [17] и др. В настоящее время такие материалы характеризуются как новый класс керметов [18].

Наконец, в соответствии с третьим из упомянутых подходов был получен материал $(\text{TiTaNbZr})\text{C--TiTaNbZr}$, в котором многокомпонентными являются как керамическая фаза (карбид), так и металлическая связка. Он обладает превосходной комбинацией механических свойств: прочность на изгиб при комнатной температуре – 541 МПа, прочность на сжатие при $t = 1300 \text{ }^\circ\text{C}$ – 275 МПа, трещиностойкость – $6,93 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ и др. [19].

Целью данной работы являлось исследование возможности получения кермета TiC--CoCrNi методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Материалы и методы

Для исследования были приготовлены смеси $(100 - x)(\text{Ti} + \text{C}) + x(\text{CoCrNi})$ с разным содержанием связки $x = 0, 10, 20, 30, 40, 50$ и 60 %. Использовались следующие промышленные порошки: титана марки ПТМ-1 (средний размер частиц $d = 55 \text{ мкм}$); углерода (сажи) П-804 ($d = 1 \div 2 \text{ мкм}$); никеля НПЭ-1 ($d = 150 \text{ мкм}$); кобальта ПК-1у ($d < 71 \text{ мкм}$); хрома ПХ-1М ($d < 125 \text{ мкм}$). Связка добавлялась в виде порошкового сплава CoCrNi . Для его приготовления эквиатомная смесь порошков 34,7 % Co + 30,7 % Cr + 34,6 % Ni загружалась в барабаны планетарной мельницы Активатор 2S (Россия) вместе с измельчающими стальными шарами диаметром 6 мм в массовом соотношении 20:1 (200 г шаров на 10 г смеси). Барабаны мельницы герметично закрывались крышками, оснащенными клапанами для откачки и напуска газа. Сначала проводилось вакуумирование до остаточного давления 0,01 Па, после чего барабаны заполнялись аргоном до 0,6 МПа. Смесь порошков подвергалась высокоэнергетическому шаровому размолу в течение 60 мин при скорости вращения мельницы 694 об/мин в атмосфере аргона и отношении скоростей вращения размольного барабана и ведущего диска $K = 2$. В результате механического сплавления образовывался однофазный сплав с ГЦК-структурой в виде порошка (рис. 1, а) и параметром элементарной ячейки $a = 3,5697 \pm 0,0017 \text{ \AA}$. Его внешний вид представлен на рис. 1, б.

Порошок среднеэнтропийного сплава подвергался гранулированию, для чего его смешивали с жидким связующим компонентом, в качестве которого использовался 4 %-ный раствор поливинилбутираля в этиловом спирте. Полученную пастообразную массу протирали через лабораторное сито с ячейкой 1,6 мм. Далее гранулы высушивали на воздухе в течение 10–12 ч и просеивали на вибросите. В работе исследовали 2 фракции гранул. Крупную фракцию с размером частиц 0,6–1,6 мм (рис. 1, в) использовали без дальнейшей обработки, а мелкую, состоящую из частиц менее 0,6 мм, дополнительно перетирали в ступке, так что ее морфология практически совпадала с морфологией порошка, полученного непосредственно после механического сплавления (рис. 1, б). Такая процедура позволяла получить 2 порошка, существенно различающиеся по размеру частиц, но с одинаковым содержанием основной фазы CoCrNi и газифицирующейся добавки – поливинилбутираля (0,6–0,7 %).

Реакционные смеси готовились механическим смешением порошков Ti , C и CoCrNi (мелкой или крупной фракции) без растирания, чтобы сохранить размеры гранул. Из них методом двухстороннего холодного прессования в разборных стальных пресс-

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

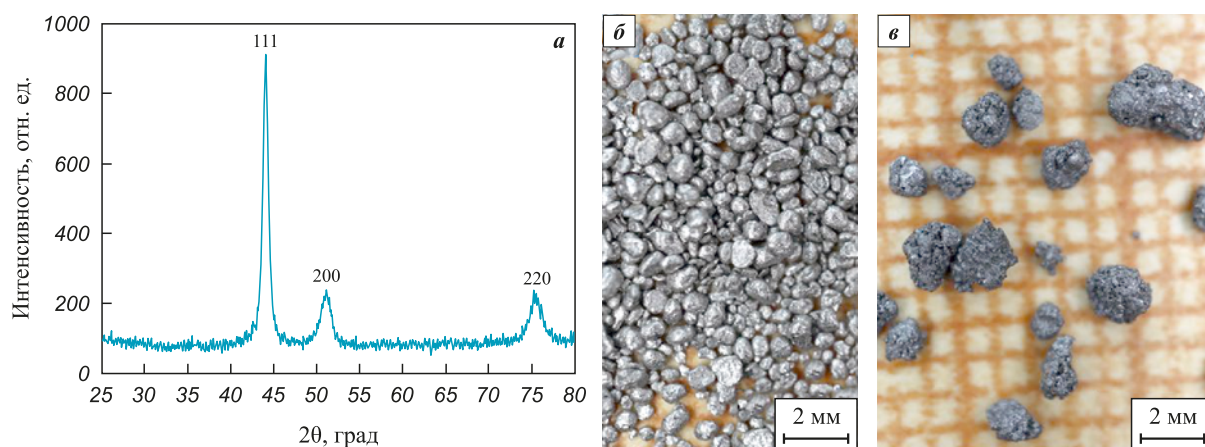


Рис. 1. Рентгенограмма порошка после механического сплавления (а), его макрофотография (б) и внешний вид крупной фракции гранулированного порошка (в)

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of the CoCrNi powder after mechanical alloying (a), its macroimage (b), and the appearance of the coarse granulated fraction (c)

формах при давлении 120 кг/см² изготавливались образцы цилиндрической формы высотой 1,4–1,8 см, диаметром 1 см, массой 2,5–4,0 г и пористостью 40–45 %.

Процесс горения осуществлялся в камере постоянного давления в среде аргона при $P = 1$ атм. Образец устанавливался на керамическую подставку из нитрида бора (BN) и сверху фиксировался кольцевой шайбой из BN, которая не позволяла образцам удлиняться в ходе горения. Процесс СВС инициировался нагретой вольфрамовой спиралью через поджигающую таблетку состава Ti + 2B с верхнего торца образца (для обеспечения стабильных условий зажигания). Видеозапись процесса осуществлялась через смотровое окно. Средняя линейная скорость горения определялась путем покадрового просмотра видеозаписей. Температуру горения (T_r) измеряли вольфрам-рениевой термопарой BP5/BP20 с толщиной спая 0,2 мм, которая вставлялась с нижнего торца по оси образца на глубину 5 мм.

Для исследования фазового состава и кристаллической структуры применяли рентгеновские дифрактометры ДРОН-3М («Буревестник», Россия), микроструктуру изучали на сканирующем электронном микроскопе Ultra+ (Carl Zeiss, Германия) в режимах вторичных и обратнорассеянных электронов.

Результаты экспериментов

На рис. 2 представлены фотографии образцов TiC – исходного и после сгорания в режиме СВС. Видно, что образцы, изготовленные из реакционных смесей с добавкой более мелкого порошка связки CoCrNi, в процессе СВС слегка деформируются, но их поверхность остается относительно однородной (рис. 2, б–ж). Исключение составляет обра-

зец с минимальным содержанием связки (10 %), на поверхности которого видны крупные раковины. На образце с 60 % связки наблюдается спиралеобразный след, характерный для горения в так называемом спиновом режиме [20]. Образцы с добавлением крупного гранулированного порошка связки, напротив, все растрескались, на их поверхности образовались крупные раковины и трещины длиной до нескольких миллиметров, направленные вдоль оси образца (рис. 2, и–м). Образец с 60 % крупногранулированной связки сгорел на половину высоты, и горение затухло. Различие в макроструктуре поверхности образцов становится особенно наглядным при большем увеличении (рис. 3).

Зависимости средней линейной скорости горения от содержания связки, представленные на рис. 4, также оказались различными для мелких и крупных порошков CoCrNi. Составы, в которые связка добавлена в виде крупных гранул, горят заметно быстрее, причем относительная разница в средней скорости горения возрастает от 30 до 100 % с увеличением содержания связки от 10 до 40 %. Экспериментально измеренная максимальная температура продуктов сгорания зависит от количества связки, но практически не зависит от размера ее частиц, добавленных в реакционную смесь до горения. Эта температура несколько ниже расчетной адиабатической температуры горения, что естественно объяснить теплотеперьями в окружающую среду, учитывая относительно небольшие размеры образцов. Пределом горения по концентрации инертной в тепловом отношении связки является добавка 50 % крупных гранул и 60 % более мелкого порошка. При большем ее содержании происходило погасание либо горение не удавалось инициировать. Зависимости скорости горения от максимальной температуры далеки от

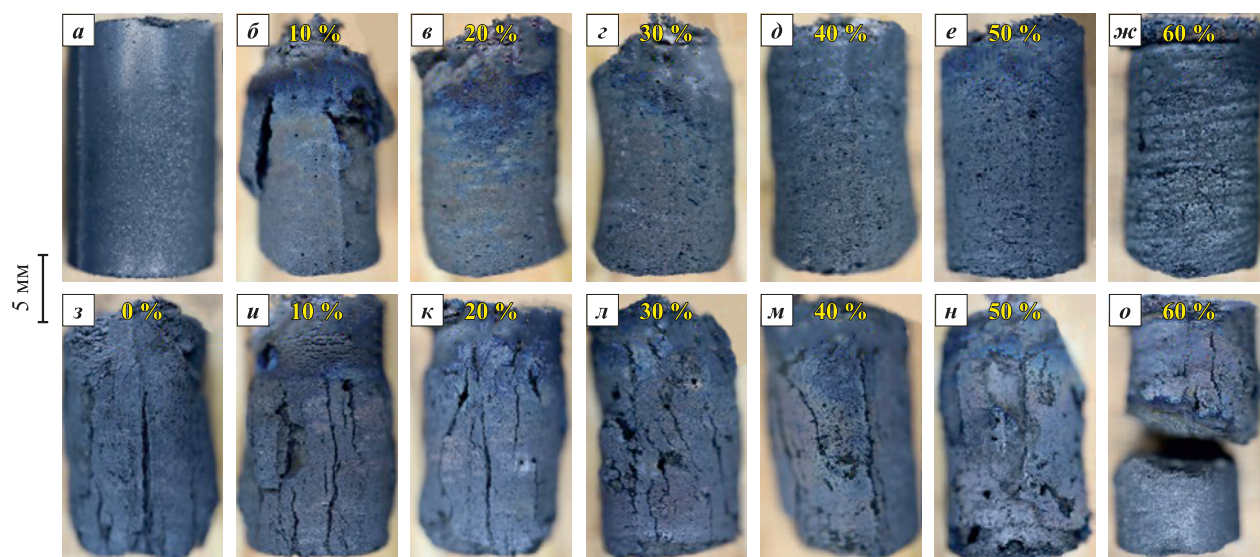


Рис. 2. Фотографии образцов TiC – исходного (а) и после сгорания (б–о): TiC без связки (з), составы с мелкодисперсной (б–ж) и крупнодисперсной (и–о) связкой

Fig. 2. Photographs of TiC samples before (a) and after SHS (б–о): TiC without binder (з); compositions with fine (б–ж) and coarse (и–о) binder powders

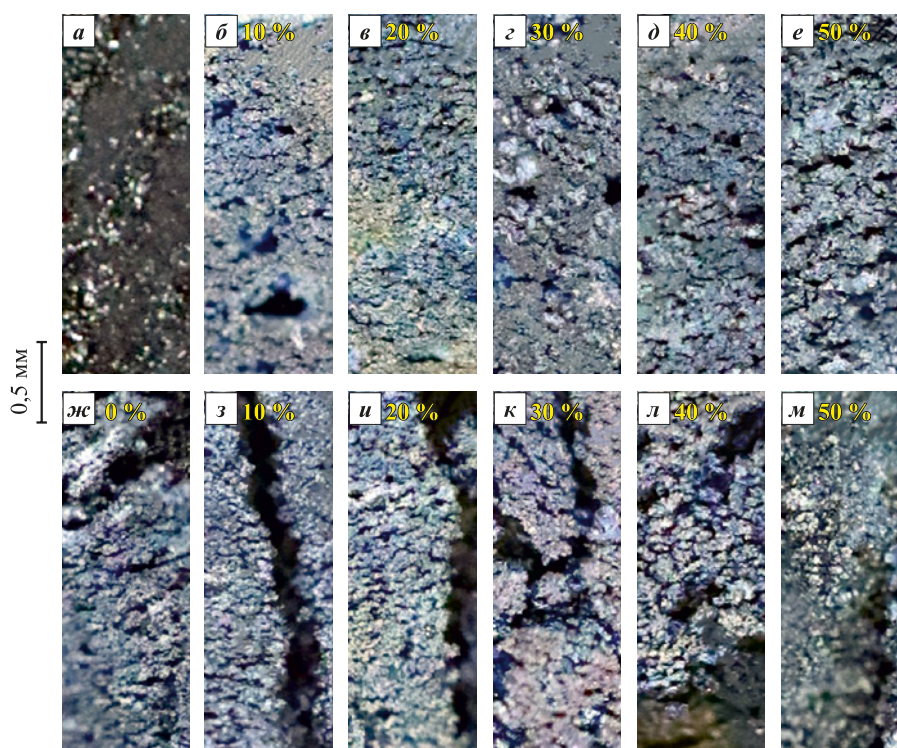


Рис. 3. Фотографии поверхности образцов TiC – исходного (а) и после сгорания (б–м): TiC без связки (ж), составы с мелкодисперсной (б–е) и крупнодисперсной (з–м) связкой

Fig. 3. Surface morphology of TiC samples before (a) and after SHS (б–м): TiC without binder (ж), compositions with fine (б–е) and coarse (з–м) binder powders

теоретически предсказанных экспоненциальных кривых (рис. 4, б). Если все же применить формальный расчет энергии активации по зависимости логарифма скорости горения от обратной температуры горения, получаем для мелкого порошка сплава

CoCrNi значение $E_a = 106 \pm 14$ кДж/моль и для крупного – 23 ± 8 кДж/моль.

Фронт горения для смесей с грубодисперсной связкой имел более искривленную форму по сравнению со смесями с мелким порошком (рис. 5).

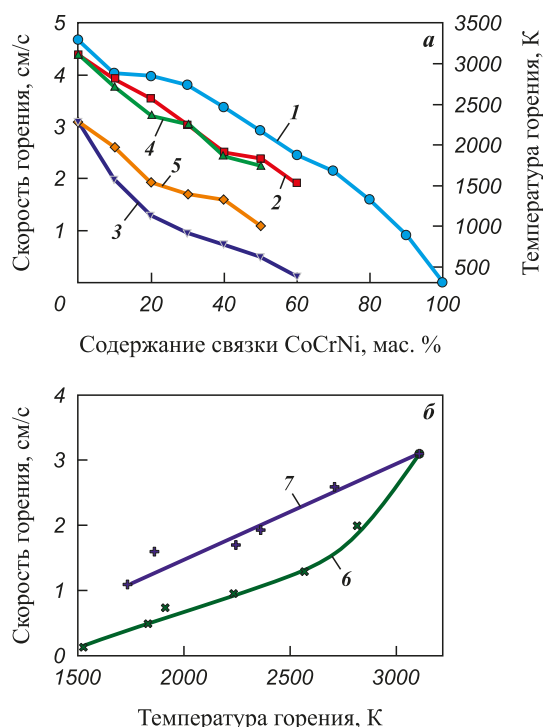


Рис. 4. Зависимости скорости и температуры горения от содержания связки (а) и скорости горения от температуры процесса (б)

1 – расчетная адиабатическая температура горения;
2 и 4 – измеренные термопарой температуры горения смеси с мелкой (2) и крупной (4) связкой; 3 и 5 – скорости горения смеси с мелкой (3) и крупной (5) связкой; 6 и 7 – скорости горения смеси с мелкой (6) и крупной (7) связкой как функция температуры

Fig 4. Dependences of combustion velocity and temperature on binder content (a) and combustion velocity on combustion temperature (b)

1 – calculated adiabatic combustion temperature;
2 and 4 – measured combustion temperatures for fine (2) and coarse (4) binders; 3 and 5 – combustion velocities for fine (3) and coarse (5) binders; 6 and 7 – combustion velocity of mixture with fine binder as a function of temperature; (7) – combustion velocities for fine (6) and coarse (7) binders as a function of temperature

Следует, однако, заметить, что искривления фронта и яркие локальные очаги реакции наблюдались для всех составов.

Рентгенофазовый анализ сгоревших образцов показал, что продукт СВС состоит из 2 фаз: карбида титана (ГЦК) и твердого раствора с ГЦК-структурой, которая, очевидно, является связкой кермета (рис. 6). В образцах, синтезированных из смесей с мелким порошком сплава CoCrNi, интенсивность дифракционных пиков связки монотонно возрастает относительно пиков TiC с увеличением содержания связки в материале. В образцах с большим содержанием связки наблюдались следы третьей фазы, предположительно карбида хрома (рис. 6, а). В образцах, приготовленных с использованием крупных гранул, наблюдается большой разброс результатов: некоторые пробы почти не дали рефлексов от связки,

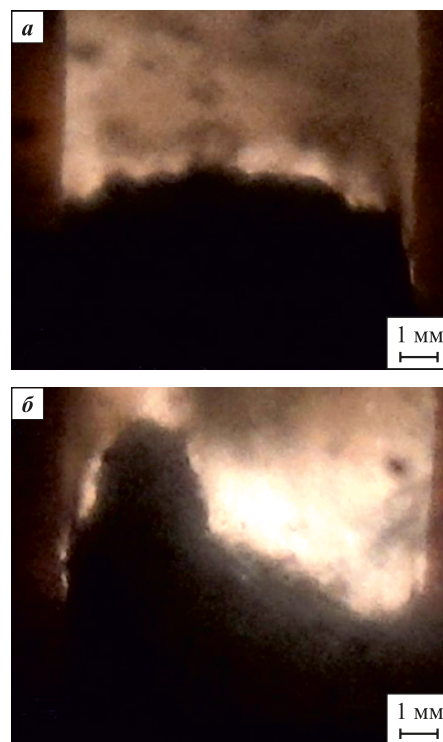


Рис. 5. Видеокадры волны горения смеси с мелкой (а) и крупной (б) связкой

Fig. 5. Video frames of the combustion front for mixtures containing fine (a) and coarse (b) binder

а другие характеризуются сильными дифракционными рефлексами этой фазы. Неожиданно оказалось, что параметр элементарной ячейки карбида титана зависит от того, в каком виде (мелкий или крупный) порошок CoCrNi добавляется в реакционную смесь (рис. 7, а). Этот результат определенно указывает на то, что металлическая связка взаимодействует с керамической фазой в процессе СВС. Для параметра элементарной ячейки металлической фазы, несмотря на некоторый разброс результатов, значимой зависимости от количества связки не обнаружено (рис. 7, б).

Микроструктуры синтезированных керметов (изломы) представлены на рис. 8 на примере состава 60 % TiC + 40 % CoCrNi. Образцы, полученные с использованием мелкого порошка среднеэнтропийного сплава, состоят из зерен TiC размером 2–3 мкм. Пространство между ними заполнено связкой (на изображениях в обратнорассеянных электронах фаза связки выглядит белой, а карбидные зерна – темными вследствие контраста по среднему атомному номеру). В целом структура этих образцов довольно однородна. Образцы, полученные с использованием крупных гранул, содержат области с резко различающимися размерами зерен TiC. Наряду с относительно мелкозернистыми участками присутствуют обособленные микроструктурные области, в которых размеры зерна составляют 5–10 мкм. Прослойки метал-

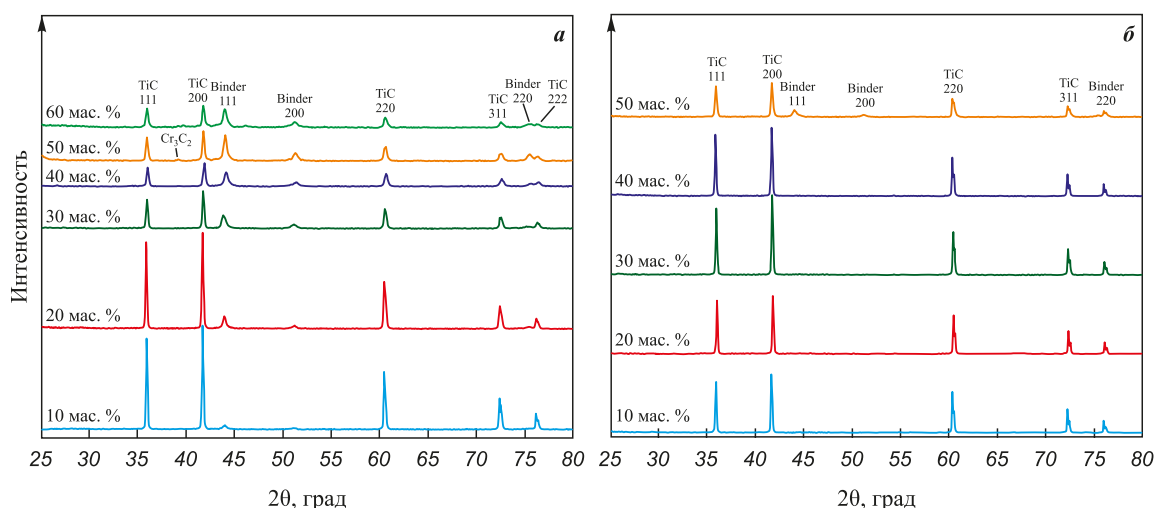


Рис. 6. Дифрактограммы продуктов СВС с разным содержанием связки, добавленной в виде мелких (а) и крупных (б) гранул

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of SHS products with different binder contents introduced as fine (a) and coarse (b) granules

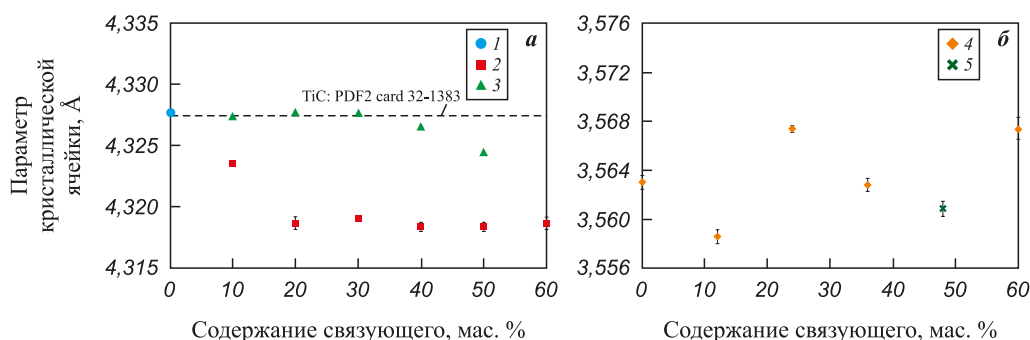


Рис. 7. Зависимость параметров кристаллической решетки от содержания связки для карбида титана (а) и металлической связки (б)

1 – TiC без связки; 2–5 – связка вводилась в виде мелкого порошка (2, 4) и крупных гранул (3, 5)

Fig. 7. Dependence of lattice parameters on binder content for titanium carbide (a) and metallic binder (b)

1 – TiC without binder; 2–5 – compositions with fine (2, 4) and coarse (3, 5) binder powders

лической связки в этих областях более тонкие, причем чем крупнее зерно, тем они тоньше, а иногда и вовсе отсутствуют. Так как составы обоих рассмотренных керметов одинаковы, наблюдаемые различия микро-структуры связаны, очевидно, с различием процессов горения и формирования структуры кермета непосредственно за фронтом волны горения.

Обсуждение результатов

Все полученные экспериментальные результаты находят объяснение, если допустить тепловую микрон неоднородность реагирующей в режиме СВС среды, состоящей из экзотермического состава (Ti + C) и инертного разбавителя (связка CoCrNi). Зависимость их горения от дисперсности инертного разбавителя была теоретически предсказана в работе [21] и экспериментально подтверждена авторами [22]. Кратко объяснение этих зависимостей

сводилось к следующему. Частицы тонкодисперсной добавки полностью прогреваются во фронте волны горения (в зоне прогрева и зоне реакции) и оказывают сильное влияние на скорость ее распространения. Происходит горение с тепловой гомогенизацией. Крупные частицы разбавителя не полностью прогреваются в волне горения и оказывают относительно слабое воздействие на зону реакции. Можно сказать, что волна горения проходит между крупными частицами, «не замечая» их присутствия, поэтому средняя скорость горения в таких системах выше. Исследовалось, в частности, горение состава Ti + C, разбавленного химически инертной добавкой TiC с размером частиц от 50 мкм до 2,5 мм [22]. Горение состава 70 % (Ti + C) + 30 % TiC происходило в двух режимах в зависимости от дисперсности разбавителя: при размере частиц TiC $d < 240$ мкм скорость горения составляла 0,75 см/с, затем она возрастала и при $d > 750\div 800$ мкм достигала нового постоян-

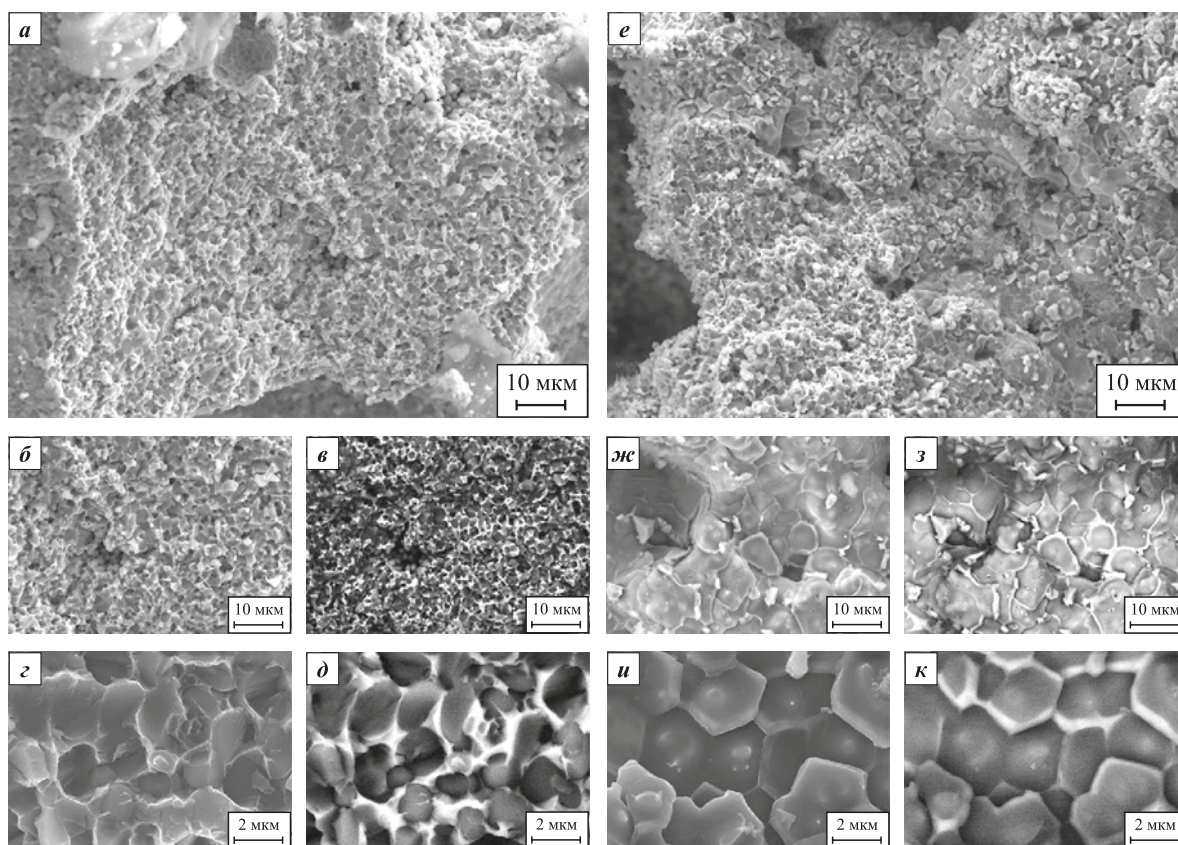


Рис. 8. Микроструктуры керметов, полученных методом СВС из реакционных составов (60 % TiC + 40 % CoCrNi) с мелким (а–д) и крупным (е–к) порошком связки

а, б, г, з, е, ж, и – изображения во вторичных электронах, в, д, з, к – в обратнорассеянных электронах с контрастом по атомному номеру

Fig. 8. Microstructures of cermets produced by SHS from reactive mixtures (60 % TiC + 40 % CoCrNi) with fine (a–d) and coarse (e–k) CoCrNi binder powder

а, б, г, з, е, ж, и – secondary electron images; в, д, з, к – backscattered electron images with atomic number contrast

ного значения 2,4 см/с. Полученные в нашей работе зависимости (рис. 4) согласуются с этими данными. Существенное различие состоит в том, что в нашем случае частицы разбавителя плавятся в волне горения и могут впитываться в поры между зернами карбида титана.

Влияние гранулирования на скорость горения составов Ti + C и (Ti + C) + 20 % Si исследовалось в работе [23]. Было показано, что скорость горения гранулированных смесей с размером гранул 0,6 мм выше, чем у порошковых композиций без гранулирования, а составы из гранул размером 1,7 мм горят еще быстрее. Объяснение данного эффекта в работе [23] основано на предположении, что примесные газы тормозят распространение волны горения. В настоящей работе гранулированию подвергалась не вся реакционная смесь, как в [23], а только инертная добавка, поэтому обоснованием повышенной скорости горения смесей с крупнозернистым разбавителем в нашем случае является объяснение на основе работ [21] и [22], т.е. тепловая микрон неоднородность. Заметим также, что в наших экспериментах

добавка инертного разбавителя приводила к монотонному уменьшению температуры и скорости горения (рис. 4) в отличие от результатов работы [23], где введение 20 % Si приводило к увеличению скорости горения по сравнению с неразбавленным составом Ti + C.

Плавление частиц и растекание расплавов во многом определяют макро- и микроструктуру продуктов СВС. Удлинение образцов в процессе горения и формирование макроскопических трещин происходят под действием давления примесных газов, в основном водорода, которые выделяются при горении «безгазовых» составов типа Ti + C [24–26]. Силы поверхностного натяжения (капиллярные силы) могут уравновесить газовое давление, при этом образец не будет расширяться и растрескиваться, а в некоторых случаях может наблюдаться даже его усадка после СВС. При горении состава Ti + C плавится только титан, причем расплав существует в узкой зоне во фронте горения и быстро расходуется в ходе реакции с образованием твердых зерен TiC [26], а расширение твердого продукта приводит

к растрескиванию (рис. 2, з и 3, ж). При введении мелкого порошка металлической связки он также плавится во фронте волны горения, но расплав сохраняется за ним достаточно долго, и примесные газы успевают покинуть образец через мелкие поры. В результате образец не растрескивается (рис. 2, в–е и 3, в–е). Если же связка добавляется в виде крупных гранул, то они не успевают расплавиться и растечься в зоне горения, поэтому волна горения проходит между гранулами по составу $Ti + C$, и образуются трещины (рис. 2, и–н и 3, з–м).

Зависимость микроструктуры и кристаллической структуры продукта от размера частиц разбавителя также связана с особенностями плавления и растекания металлических компонентов. Как известно, в керметных системах размер зерен карбидной фазы определяется их быстрым ростом за фронтом волны горения, т.е. в зоне вторичного структурообразования [27–29]. В неразбавленной системе $Ti + C$ скорость роста зерен TiC выше по сравнению с системами $Ti + C +$ металлическая связка, так как диффузия углерода в Ti -расплаве происходит быстрее, чем в расплавах $Ti-Ni$ и т.п. (см., например, [27], рис. 2.20, с. 80). Так как плавление крупных гранул связки происходит медленно, в некоторых областях между ними состав $Ti + C$ успевает прореагировать и образовать относительно крупные карбидные зерна до того, как в эти области проникнет расплав $CoCrNi$. Поэтому такие области наблюдаются в микроструктуре продуктов горения смесей с крупными гранулами связки (рис. 8, е–к).

Сформировавшиеся зерна карбида титана слабо взаимодействуют со связкой, поэтому параметр его элементарной ячейки при добавлении до 30–40 % крупных гранул связки практически не изменяется и близок к параметру ячейки TiC , синтезированного без добавления связки ($4,3276 \pm 0,0008 \text{ \AA}$). Если же связка вводится в виде мелких гранул, которые плавятся уже в зоне реакции, то зарождение и рост карбидных зерен происходят в ванне расплава $Ti-Co-Cr-Ni$, что влечет за собой не только более мелкую микроструктуру (рис. 8, а–д), но и образование твердого раствора $(Ti,Cr)C$ с измененным параметром ячейки (рис. 7, а). Кроме этого, часть углерода может прореагировать с хромом (см. следы Cr_3C_2 на рис. 6, а), что приведет к уменьшению концентрации углерода в основной карбидной фазе и соответствующему уменьшению параметра ячейки этой фазы.

Закключение

Впервые исследованы закономерности СВС керметов $(100 - x)TiC + xCoCrNi$ в диапазоне $x = 0 \div 60 \%$. Показано, что размер частиц связки $CoCrNi$ существ-

венно влияет на горение и структурообразование материала. При использовании крупных гранул ($\sim 1,5 \text{ мм}$) скорость горения выше благодаря «проскальзыванию» волны горения между гранулами, а размер зерен керамической фазы больше вследствие более быстрого роста зерен за фронтом волны горения.

Использование мелкого порошка ($\sim 0,2 \div 0,5 \text{ мм}$) позволяет получить более однородную макроструктуру продуктов СВС без крупных трещин и сколов, с более мелкозернистой микроструктурой. При этом наблюдается взаимодействие связки с формирующейся в волне СВС керамической фазой. Полученным экспериментально закономерностям дано объяснение на основе тепловой микрон неоднородности реагирующей среды. Результаты могут быть использованы для управления микроструктурой и фазовым составом многокомпонентных керметов, получаемых методом СВС.

Список литературы / References

1. 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>
2. Zhang Y. High-entropy materials. A brief introduction. Singapore: Springer Nature, 2019. 159 p.
<https://doi.org/10.1007/978-981-13-8526-1>
3. Cantor B. Multicomponent high-entropy Cantor alloys. *Progress in Materials Science*. 2021;120:1–36.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100754>
4. Gali A., George E.P. Tensile properties of high- and medium-entropy alloys. *Intermetallics*. 2013;39:74–78.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.03.018>
5. Gludovatz B., Hohenwarter A., Thurston K.V.S., Bei H., Wu Z., George E.P., Ritchie R.O. Exceptional damage-tolerance of a medium-entropy alloy $CrCoNi$ at cryogenic temperatures, nature. *Communications*. 2016;7:1–8.
<https://doi.org/10.1038/ncomms10602>
6. Laplanche G., Kostka A., Reinhart C., Hunfeld J., Eggele G., George E. Reasons for the superior mechanical properties of mediumentropy $CrCoNi$ compared to high-entropy $CrMnFeCoNi$. *Acta Materialia*. 2017;128:292–303.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.02.036>
7. Xu D., Wang M., Li T., Wei X., Lu Y. A critical review of the mechanical properties of $CoCrNi$ -based medium-entropy alloys. *Microstructures*. 2022;2:1–32.
<https://doi.org/10.20517/microstructures.2021.10>
8. Luo S.-C., Guo W.-M., Lin H.-T. High-entropy carbide-based ceramic cutting tools. *Journal of the American Ceramic Society*. 2023;106:933–940.
<https://doi.org/10.1111/jace.18852>
9. Potschke J., Vornberger A., Gestrich T., Berger L.-M., Michaelis A. Influence of different binder metals in high entropy carbide based hardmetals. *Powder Metallurgy*. 2022;65(5):373–381.
<https://doi.org/10.1080/00325899.2022.2076311>

10. Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu., Kovalev I.D., Shchukin A.S., Gryadunov A.N., Baras F., Politano O. Combustion synthesis of TiC-based ceramic-metal composites with high entropy alloy binder. *Journal of the European Ceramic Society*. 2020;40(7):2527–2532.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.059>
11. Velo I.L., Gotor F.J., Alcalá M.D., Real C., Córdoba J.M. Fabrication and characterization of WC-HEA cemented carbide based on the CoCrFeNiMn high entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018;746:1–8.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.292>
12. Zhu G., Liu Y., Ye J., Fabrication and properties of Ti(C,N)-based cermets with multi-component AlCoCrFeNi high-entropy alloys binder. *Materials Letters*. 2013;113:80–82.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.08.087>
13. Zhu G., Liu Y., Ye J. Early high-temperature oxidation behavior of Ti(C,N)-based cermets with multi-component AlCoCrFeNi high-entropy alloy binder. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2014; 44:35–41. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.01.005>
14. Ji W., Zhang J., Wang W., Wang H., Zhang F., Wang Y., Fu Zh. Fabrication and properties of TiB₂-based cermets by spark plasma sintering with CoCrFeNiTiAl high-entropy alloy as sintering aid. *Journal of the European Ceramic Society*. 2015;35(3):879–886.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.10.024>
15. Fu Zh., Koc R.. Ultrafine TiB₂–TiNiFeCrCoAl high-entropy alloy composite with enhanced mechanical properties. *Materials Science and Engineering: A*. 2017;702: 184–188. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.07.008>
16. Zhang Sh., Sun Y., Ke B., Li Y., Ji W., Wang W., Fu Z. Preparation and characterization of TiB₂–(Supra-Nano-Dual-Phase) high-entropy alloy cermet by spark plasma sintering. *Metals*. 2018;8:1–10.
<https://doi.org/10.3390/met8010058>
17. Fu Z., Koc R.. TiNiFeCrCoAl high-entropy alloys as novel metallic binders for TiB₂–TiC based composites. *Materials Science and Engineering: A*. 2018;735:302–309.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.08.058>
18. A.G. de la Obra, Aviles M.A., Torres Y., Chicardi E., Gotor F.J. A new family of cermets: Chemically complex but microstructurally simple. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2017; 63:17–25.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2016.04.011>
19. Chen X., Wang F., Zhang X., Hu S., Liu X., Humphry-Baker S., Gao M. C., He L., Lu Y., Cui B. Novel refractory high-entropy metal-ceramic composites with superior mechanical properties. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2024;119:106524.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2023.106524>
20. Максимов Ю.М., Пак А.Т., Лавренчук Н.В., Найборденко Ю.С., Мержанов А.Г. Спиновое горение безгазовых систем. *Физика горения и взрыва*. 1979;15:156–159. Maksimov Yu.M., Pak A.T., Lavrenchuk N.V., Naiborodenko Yu.S., Merzhanov A.G. Spin combustion of gasless systems. *Fizika gorenija i vzryva*. 1979;15:156–159. (In Russ.).
21. Шкадинский К.Г., Кришеник П.М. Стационарный фронт горения в смеси горючего с инертном. *Физика горения и взрыва*. 1985;21(2):52–57. Shkadinsky K.G., Krishenik P.M. Stationary combustion front in a mixture of fuel and inert. *Fizika gorenija i vzryva*. 1985;21(2):52–57. (In Russ.).
22. Маслов В.М. Воюев С.И., Боровинская И.П. Мержанов А.Г. О роли дисперсности инертных разбавителей в процессах безгазового горения. *Физика горения и взрыва*. 1990;26(4):74–80. Maslov V.M., Voyuev S.I., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G. On the role of dispersion of inert diluents in gasless combustion processes. *Fizika gorenija i vzryva*. 1990;26(4):74–80. (In Russ.).
23. Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лисина Т.Г., Васильев Д.С., Причина увеличения скорости горения порошковой смеси Ti + C при разбавлении медью. *Физика горения и взрыва*. 2023;59(3):100–108. Seplyarsky B.S., Kochetkov R.A., Lisina T.G., Vasiliev D.S. Reason for the Increasing Burning Rate of a Ti + C Powder Mixture Diluted with Copper. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 2023;59(3):344–352.
<https://doi.org/10.1134/S0010508223030097>
24. Мержанов А.Г., Рогачев А.С., Умаров Л.М., Кирьяков Н.В. Экспериментальное исследование газовой фазы, образующейся в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. *Физика горения и взрыва*. 1997;33(4):55–64. Merzhanov A.G., Rogachev A.S., Umarov L.M., Kiryakov N.V. Experimental study of the gas phase formed in the processes of self-propagating high-temperature synthesis. *Fizika gorenija i vzryva*. 1997;33(4):55–64. (In Russ.).
25. Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Varma A. Microscopic mechanisms of pulsating combustion in gasless systems. *AIChE Journal*. 1999;45(12):2580–2585.
<https://doi.org/10.1002/aic.690451214>
26. Камынина О.К., Рогачев А.С., Умаров Л.М. Динамика деформации реагирующей среды при безгазовом горении. *Физика горения и взрыва*. 2003;39(5):69–73. Kamynina O.K., Rogachev A.S., Umarov L.M. Deformation dynamics of a reactive medium during gasless combustion. *Combustion, Explosion and Shock Waves*. 2003;39(5):548–551.
<https://doi.org/10.1023/A:1026161818701>
27. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: Учеб. пос. М.: ИД МИСИС, 2011. 378 с.
28. Рогачев А.С., Мукасян А.С. Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику (монография). М.: Физматлит, 2012. 398 с.
29. Borovinskaya I.P., Gromov A.A., Levashov E.A., Maksimov Yu.M., Mukasyan A.S., Rogachev A.S. (eds.). Concise encyclopedia of SHS. Netherlands, Amsterdam: Elsevier, 2017. 438 p.

Сведения об авторах



Александр Сергеевич Рогачев – д.ф.-м.н., проф., гл. науч. сотрудник лаборатории динамики микрогетерогенных процессов, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерзханова Российской академии наук (ИСМАН)

 **ORCID:** 0000-0003-1554-0803

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

Анис Рахмонович Бобожанов – аспирант, мл. науч. сотрудник лаборатории динамики микрогетерогенных процессов, ИСМАН

 **ORCID:** 0009-0008-7021-7156

 **E-mail:** bobozhanov.anis@mail.ru

Николай Александрович Кочетов – к.ф.-м.н., ст. науч. сотрудник лаборатории динамики микрогетерогенных процессов, ИСМАН

 **ORCID:** 0000-0002-1497-6624

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

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

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

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

Сергей Георгиевич Вадченко – к.ф.-м.н., вед. науч. сотрудник лаборатории динамики микрогетерогенных процессов, ИСМАН

 **ORCID:** 0000-0002-2360-2114

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

Ольга Дмитриевна Боярченко – к.ф.-м.н., науч. сотрудник лаборатории физического материаловедения, ИСМАН

 **ORCID:** 0000-0002-7543-7608

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

Роман Александрович Кочетков – к.ф.-м.н., ст. науч. сотрудник лаборатории горения дисперсных систем, ИСМАН

 **ORCID:** 0000-0003-4364-7464

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

Information about the Authors

Alexander S. Rogachev – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Chief Researcher, Laboratory of Microheterogeneous Process Dynamics, Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences (ISMAN)

 **ORCID:** 0000-0003-1554-0803


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

Anis R. Bobozhanov – Postgraduate Student, Junior Researcher, Laboratory of Microheterogeneous Process Dynamics, ISMAN

 **ORCID:** 0009-0008-7021-7156

 **E-mail:** bobozhanov.anis@mail.ru

Nikolai A. Kochetov – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Laboratory of Microheterogeneous Process Dynamics, ISMAN

 **ORCID:** 0000-0002-1497-6624


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

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

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

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

Sergey G. Vadchenko – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Leading Researcher, Laboratory of Microheterogeneous Process Dynamics, ISMAN

 **ORCID:** 0000-0002-2360-2114

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

Olga D. Boyarchenko – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Researcher, Laboratory of Physical Materials Science, ISMAN

 **ORCID:** 0000-0002-7543-7608

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

Roman A. Kochetkov – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Laboratory of Combustion of Disperse Systems, ISMAN

 **ORCID:** 0000-0003-4364-7464

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

Вклад авторов



А. С. Рогачев – определение цели и концепции работы, анализ источников, написание и корректировка текста статьи.

А. Р. Бобожанов – поиск литературных источников по теме, их анализ, участие в получении сплава, написание части текста.

Н. А. Кочетов – проведение экспериментов по СВС смеси Ti + C + (CoCrNi), получение продуктов горения, измерение скорости и максимальных температур синтеза.

Д. Ю. Ковалев – выполнение рентгеноструктурного анализа, обработка результатов, редактирование текста.

С. Г. Вадченко – расчет термодинамических параметров процесса горения и состава продуктов.

О. Д. Боярченко – анализ микроструктуры (СЭМ) и элементного состава (ЭДА) образцов сплава, участие в правках текста статьи.

Р. А. Кочетков – подготовка и гранулирование исходных механически активированных смесей.

Contribution of the Authors

A. S. Rogachev – defining the aim and concept of the study, literature analysis, writing and revising the manuscript.

A. R. Bobozhanov – searching and analyzing literature sources, participation in alloy preparation, writing part of the manuscript.

N. A. Kochetov – conducting SHS experiments with Ti + C + (CoCrNi) mixtures, obtaining combustion products, measuring combustion velocity and maximum synthesis temperatures.

D. Yu. Kovalev – performing X-ray diffraction analysis, processing the results, and editing the manuscript.

S. G. Vadchenko – calculating thermodynamic parameters of the combustion process and the composition of the products.

O. D. Boyarchenko – analyzing the microstructure (SEM) and elemental composition (EDS) of alloy samples, participation in manuscript revision.

R. A. Kochetkov – preparing and granulating the initial mechanically activated mixtures.

Статья поступила 29.08.2025 г.
Доработана 08.09.2025 г.
Принята к публикации 11.09.2025 г.

Received 29.08.2025
Revised 08.09.2025
Accepted 11.09.2025



УДК 621.762 : 621.777 + 620.178.15 + 544.45

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-6-16-26>

Научная статья

Research article



Влияние механической активации титана и бора на уплотнение и горение смесей Ti + 2B

Ю. В. Богатов[✉], В. А. Щербаков

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

✉ xxbroddy@gmail.com

Аннотация. В работе исследовано влияние механической активации (МА) порошков титана и бора в шаровой мельнице на процесс горения в композиции Ti + 2B. Получены экспериментальные зависимости температуры и скорости горения шихтовых образцов, спрессованных из исходных и активированных реагентов. Показано, что зависимости этих параметров от плотности спрессованных образцов имеют ярко выраженный максимум. Установлено, что с ростом плотности шихтовых прессовок повышение температуры горения обусловлено увеличением площади контакта между частицами титана и бора (Ti–B), а ее снижение – с увеличением площади контакта между частицами титана (Ti–Ti). Установлено, что МА оказывает разнонаправленное действие на реагенты: она снижает удельную поверхность порошка Ti, уменьшая площадь контакта Ti–B, но одновременно разрушает аморфную структуру бора, диспергируя его агломераты, что увеличивает реакционную поверхность. Результирующим эффектом является повышение максимальной температуры горения до 2900 °С. Экспериментально обнаружено, что при уплотнении выше давления 30 МПа порошок бора после МА способен проявлять пластические свойства, что позволило консолидировать порошковые смеси Ti + 2B до плотности 0,7–0,8. Обнаружена корреляция между уровнем электрического сопротивления и температурой горения: максимальные значения температуры горения соответствовали уровню удельного электросопротивления шихтовых прессовок $R \approx 10^{5,0} - 10^{5,5}$ Ом·см, ниже которого температура горения снижалась, что связано с увеличением площади контактной поверхности между частицами титана.

Ключевые слова: механическая активация, свойства порошков титана и бора, прессование, реакционная смесь Ti + 2B, температура и скорость горения

Для цитирования: Богатов Ю.В., Щербаков В.А. Влияние механической активации титана и бора на уплотнение и горение смесей Ti + 2B. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2025;19(6):16–26.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-6-16-26>

Influence of mechanical activation of titanium and boron on the densification and combustion of Ti + 2B powder mixtures

Yu. V. Bogatov[✉], V. A. Scherbakov

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

✉ xxbroddy@gmail.com

Abstract. The influence of mechanical activation (MA) of titanium and boron powders in a ball mill on the combustion behavior of Ti + 2B mixtures has been investigated. Experimental dependences of the combustion temperature and combustion-wave velocity on the density of compacts prepared from starting and mechanically activated powders were obtained. It was shown that the dependences of these parameters on the compact density exhibit pronounced maxima. With increasing density, the rise in combustion temperature is governed by the growth of the Ti–B reaction-interface area, whereas its subsequent decrease is associated with

an increase in the Ti–Ti contact area. Mechanical activation exerts opposite effects on the reactants: it reduces the specific surface area of titanium powder, thereby decreasing the Ti–B contact area, but at the same time destroys the arch-like structure of amorphous boron and disperses its agglomerates, which increases the reaction-interface area. The overall result is an increase in the maximum combustion temperature to 2900 °C. It was experimentally established that, at compaction pressures above 30 MPa, mechanically activated boron exhibits limited plasticity, enabling consolidation of Ti + 2B mixtures to relative densities of 0.7–0.8. A correlation was found between electrical resistivity and combustion temperature: the highest combustion temperatures correspond to a resistivity range of $R \approx 10^{5.0} - 10^{5.5} \Omega \cdot \text{cm}$, while a further decrease in resistivity – related to the growth of the Ti–Ti contact area – leads to a reduction in the combustion temperature.

Keywords: mechanical activation, titanium and boron powders, powder properties, compaction, Ti + 2B reactive mixture, combustion temperature, combustion-wave velocity

For citation: Bogatov Yu.V., Scherbakov V.A. Influence of mechanical activation of titanium and boron on the densification and combustion of Ti + 2B powder mixtures. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2025;19(6):16–26.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-6-16-26>

Введение

Диборид титана благодаря своим уникальным свойствам (тугоплавкость, высокая твердость, способность к поглощению нейтронов и т.д.) широко применяется в машиностроении, металлургии, атомной промышленности [1–7]. Перспективным способом получения плотных образцов TiB_2 является СВС-компактирование (СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез) [8; 9]. Однако получение плотной керамики TiB_2 этим методом затруднено из-за недостаточной проработки стадии подготовки реакционных смесей к синтезу. Ранние работы по синтезу плотного TiB_2 посвящены в основном изучению процессов горения [10–15] и прессования горячих продуктов реакции [16; 17]. Предварительной подготовке реакционных смесей уделялось недостаточно внимания, несмотря на существенное влияние этой стадии технологического процесса на параметры горения, морфологию, структуру и свойства керамики [18; 19].

Авторами [20] установлено, что механическая активация (МА) реагентов увеличивает температуру горения, повышает связность структуры, снижает остаточную пористость и размер зерен диборида титана. В наших ранних работах [18; 19] показана возможность повышения температуры горения (T_r) смесей Ti + 2B до уровня адиабатической (3190 °C [20]) за счет увеличения реакционной поверхности между частицами титана и бора. Основными технологическими приемами повышения T_r являлись подбор исходного порошка титана с высокой удельной

поверхностью (1,0–1,5 м²/г) [18] и механическая активация реагентов в процессе смешения [19].

Несмотря на получение положительных результатов, ряд вопросов, касающихся условий подготовки реакционных смесей к синтезу и механизма их влияния на закономерности горения, остается невыясненным. Изменение характеристик реагентов при механической обработке в шаровой мельнице, а также в процессе прессования и влияние этих изменений на параметры горения изучены недостаточно подробно.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния механоактивации исходных реагентов (титана и бора) на физические и технологические свойства и закономерности горения порошковых смесей Ti + 2B.

Методика эксперимента

В экспериментах использовали порошки титана марки ПТМ (ТУ 14-22-57-92) и бора аморфного (ТУ 113-12-132-83). Их характеристики: содержания основных компонентов, кислорода и водорода, насыпная плотность (Θ_o), плотность утряски (Θ_y), дисперсный состав (d), представлены в табл. 1.

Механическую активацию исходных порошков проводили в шаровой мельнице объемом 2,5 л при скорости вращения барабана 60 об/мин при соотношении масс шихты и шаров $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1:15$ (материал шаров – сталь ШХ15, диаметр – 25 мм). Порошки титана и бора смешивали в мольном соотношении Ti + 2B, что соответствовало их массовому содержанию в смесях:

Таблица 1. Характеристики порошковых реагентов

Table 1. Characteristics of the powder reactants

| Реагент | Содержание, мас. % | | | Насыпная плотность, Θ_o , отн. ед. | Плотность утряски, Θ_y , отн. ед. | d , мкм |
|---------|--------------------|-----|-----|---|--|-----------|
| | Основной компонент | [O] | [H] | | | |
| Ti | 97 | 0,6 | 0,3 | 0,32 | 0,35 | <50,0 |
| B | 93 | 4,1 | 0,6 | 0,14 | 0,21 | <0,2 |

Ti – 69 %, В – 31 %. Для приготовления смесей использовали как исходные ($Ti_{исх}$ и $B_{исх}$), так и предварительно механически обработанные в шаровой мельнице порошки титана в течение 40 ч ($Ti_{МА}$) и бора – 30 ч ($B_{МА}$).

Чтобы не внести дополнительные неконтролируемые изменения в характеристики используемых порошков в процессе смешивания, все смеси готовили ручным перемешиванием в керамической ступке. Таким образом получили 4 образца: 1 – ($Ti_{исх} + 2B_{исх}$), 2 – ($Ti_{МА} + 2B_{исх}$), 3 – ($Ti_{исх} + 2B_{МА}$) и 4 – ($Ti_{МА} + 2B_{МА}$).

Насыпную плотность порошков (Θ_o) определяли в соответствии с ГОСТ 19440-94 (ИСО 3923-1-79), а плотность утряски (Θ_y) – по ГОСТ 25279-93 (ИСО 3953-85). Полученные значения усредняли по результатам 3–5 проб. Изменение плотности при утряске определяли по формуле

$$\Delta\Theta_y = \frac{\Theta_y - \Theta_o}{\Theta_o} \cdot 100 \, \%.$$

Относительную плотность смеси рассчитывали, используя значения плотности титана ($4,5 \text{ г/см}^3$), аморфного бора ($1,8 \text{ г/см}^3$) и теоретической плотности смеси Ti + 2В ($3,08 \text{ г/см}^3$).

Удельную поверхность порошков оценивали методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ). Относительная погрешность не превышала 6 %. Порошки титана (25 г), бора (15 г) и их реакционные смеси (20 г) прессовали в пресс-форме диаметром 30 мм под давлением 5–170 МПа до относительной плотности 0,50–0,88. Величину упругого последействия в осевом направлении после снятия давления определяли в соответствии с ГОСТ 29012-91 (ИСО 4492-85).

Электросопротивление (R) исходных образцов диаметром 30 мм и толщиной 10–15 мм измеряли

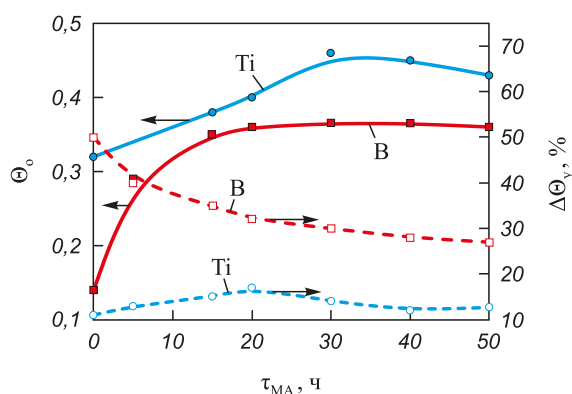


Рис. 1. Зависимости насыпной плотности и изменение плотности при утряске от времени МА для порошков Ti и B

Fig. 1. Dependence of bulk density and change in tap density on mechanical activation time for Ti and B powders

2-контактным методом с помощью цифрового вольтметра В7-40/4. При этом базой для измерения являлась толщина прессованных образцов.

Максимальную температуру (T_{max}) и среднюю скорость горения (U_r) определяли с использованием вольфрам-рениевых термопар диаметром 200 мкм по методике, описанной в [18]. Сигналы термопар с помощью аналого-цифрового преобразователя (АЦП) регистрировали и сохраняли в памяти компьютера. Частота регистрации – 1 кГц. Полученные значения скорости и температуры горения усреднялись по результатам 3 экспериментов. Ошибка измерений не превышала 3 %.

Экспериментальные результаты

Механическая активация порошков титана и бора

Важными характеристиками порошков являются насыпная плотность и плотность утряски, которые связаны с межчастичным трением, зависящим от формы и шероховатости частиц [21]. На рис. 1 представлены зависимости их изменения от времени МА.

Изначально частицы титана имеют дендритную, губчатую форму с наличием сквозных и закрытых пор (рис. 3, а) при насыпной плотности $\Theta_o = 0,32$. Гладкая поверхность частиц обеспечивает минимальное изменение плотности при утряске ($\Delta\Theta_y = 11 \, \%$). В ходе обработки размольными телами происходят дробление и сглаживание формы Ti-частиц. На первой стадии МА (до 20 ч) одновременно протекают процессы размола-дробления крупных губчатых частиц титана и округление его дендритных частиц. Первый процесс приводит к равномерному распределению образовавшихся мелких частиц между крупными, увеличению насыпной плотности и удельной поверхности титанового порошка (рис. 2). Образующиеся в результате дробления частицы осколочной формы обладают более дефектной поверхностью по сравнению с исходными, что увеличивает значение $\Delta\Theta_y$ до 17 %. Второй процесс – округление Ti-частиц, приводит к увеличению насыпной плотности, но уменьшает площадь удельной поверхности частиц. В результате на первой стадии (0–20 ч МА) величина $S_{уд}$ практически не изменяется, а значения Θ_o и $\Delta\Theta_y$ возрастают (рис. 1).

На рис. 2 также представлена зависимость изменения удельного электросопротивления ($\lg R$) порошка титана насыпной плотности от времени МА. У исходного порошка титана более высокое значение R связано с наличием оксидной пленки на поверхности Ti-частиц ($R \sim 10^{8,5} \text{ Ом} \cdot \text{см}$). В течение 5–15 ч МА она разрушается, что обеспечивает увеличение контактной поверхности между частицами титана и сни-

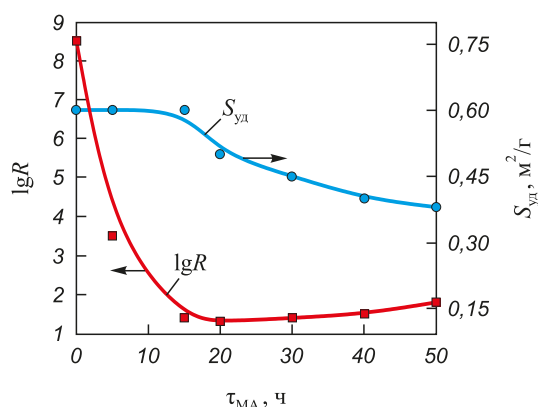


Рис. 2. Зависимости удельной поверхности и удельного электросопротивления порошка титана от времени МА

Fig. 2. Dependence of specific surface area and electrical resistivity of titanium powder on mechanical activation time

жение электросопротивления до $R \sim 10^{1.5} \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Дробление крупных губчатых Ti-частиц завершается за 20–30 ч МА. Округление частиц титана и сглаживание их формы продолжают одновременно

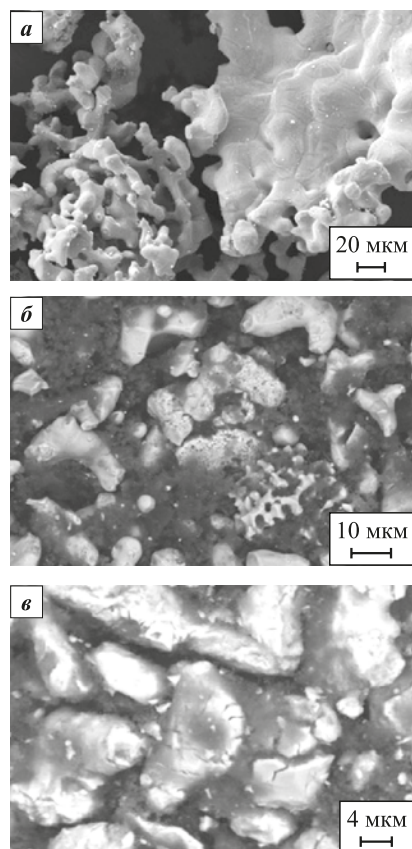


Рис. 3. Микрофотографии исходного порошка титана (а) и после МА 20 ч (б) и 50 ч (в)

Fig. 3. Micrographs of the starting titanium powder (a) and after 20 h (b) and 50 h (c) of mechanical activation

с интенсивным увеличением количества поверхностных дефектов (рис. 3, в). При этом характеристики порошков снижаются: Θ_0 от 0,46 до 0,43, $\Delta\Theta_y$ – до 13 %, $S_{уд}$ – до 0,35 $\text{м}^2/\text{г}$, а величина R увеличивается до $\sim 10^{1.9} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ на участке 20–50 ч МА (рис. 2), что обусловлено уменьшением площади контакта между частицами титана (рис. 1) за счет увеличения количества дефектов на поверхности частиц (рис. 3, в).

Исходный порошок бора в насыпке образует арочную структуру, которая легко разрушается при утряске. Арочный эффект связан с образованием в порошке насыпной плотности пор, превышающих по размеру наиболее крупные частицы порошка. Арочная структура обеспечивает низкую насыпную плотность бора ($\Theta_0 = 0,14$) и высокое значение изменения плотности в процессе утряски ($\Delta\Theta_y = 50 \%$) (см. рис. 1). Исходный порошок содержит агломераты размером 1–2 мкм, состоящие из частиц бора размером 0,1–0,3 мкм (рис. 4, а). Удельная поверхность, как показали наши исследования, в процессе взаимодействия со стальными шарами практически не изменяется и составляет 8–9 $\text{м}^2/\text{г}$. Однако склонность к образованию арочных структур уменьшается, и агломераты из частиц бора разрушаются (рис. 4, б), что приводит к уменьшению $\Delta\Theta_y$ до 27 % и увеличению Θ_0 до 0,37 (рис. 1). На рис. 4, б видны отдельные частицы бора размерами 0,2–0,3 мкм.

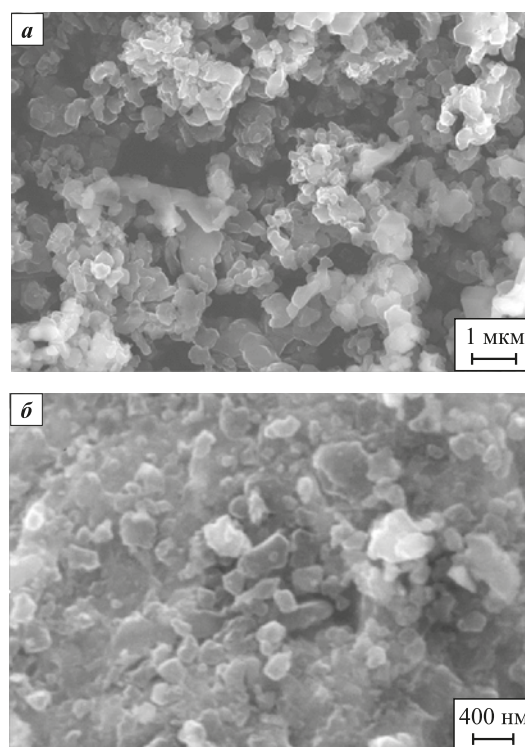


Рис. 4. Микрофотографии исходного порошка бора (а) и после МА (б)

Fig. 4. Micrographs of the starting boron powder (a) and after mechanical activation (b)

Прессование элементных порошков и их смесей

Уплотнение порошков можно разделить на 3 стадии [21; 22]: структурная, упругая и пластическая деформации. Такое разделение для реальных порошковых систем является весьма условным, и на практике в большинстве случаев мы наблюдаем плавный переход от структурной деформации к упруго-пластической. На рис. 5 представлены результаты изменения плотности, упругого последействия в осевом направлении и удельного электросопротивления для прессовок из порошка титана в зависимости от давления прессования. Кривая уплотнения для титана после МА расположена выше кривой для исходного титана (рис. 5, а). Это связано с тем, что насыпная плотность $Ti_{МА}$ больше ($\Theta_0 = 0,45$), чем у $Ti_{исх}$ ($\Theta_0 = 0,32$).

Одним из методов, позволяющих определить начало стадии пластической деформации, является построение вместе с кривой прессования зависи-

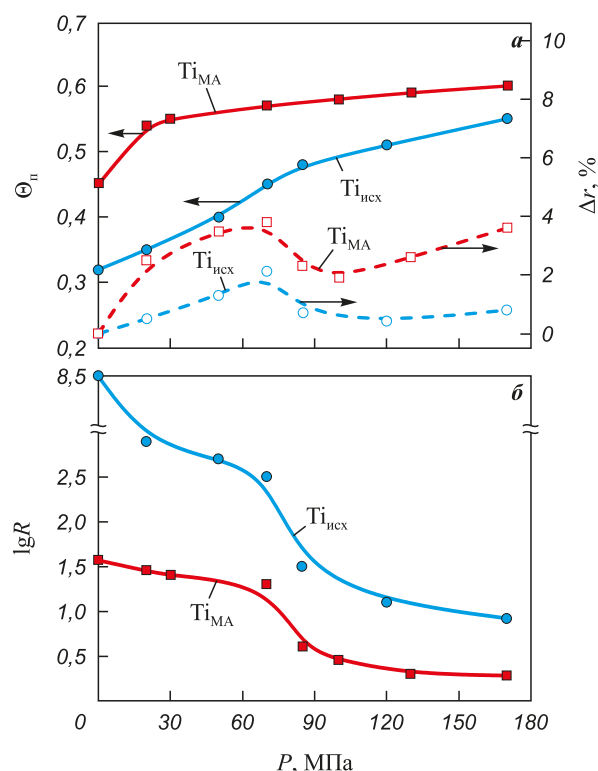


Рис. 5. Зависимости относительной плотности, упругого последействия (а) и удельного электросопротивления (б) от давления прессования порошков исходного титана и после МА

Fig. 5. Dependence of relative density and axial elastic springback (a), and specific electrical resistivity (b), on the compaction pressure for the starting and mechanically activated titanium powders

мости величины упругого последействия (Δr) в осевом направлении от давления прессования. Появление упругого последействия при повышении давления прессования можно связать с окончанием этапа структурной деформации и переходом к упругопластической деформации. Начальный рост параметра Δr вызван накоплением упругих напряжений на контактах, где прочность связи между частицами еще невелика. При увеличении давления прессования и превышения предела текучести начинается стадия пластической деформации частиц титана, на которой упругое последействие снижается. Это связано с тем, что скорость нарастания прочности между частицами оказывается выше таковой упругих напряжений. При дальнейшем повышении давления величина Δr возрастает, поскольку скорость нарастания упругих напряжений на контактах снова оказывается выше скорости нарастания прочности связи между частицами [21].

На рис. 5, а показаны зависимости величины упругого последействия в осевом направлении от давления прессования порошков исходного титана и после МА. Видно, что стадия пластической деформации, связанная со снижением Δr , начинается выше давления 85 МПа. Более высокая контактная поверхность между частицами $Ti_{МА}$ (по сравнению с $Ti_{исх}$) является причиной более высоких упругих напряжений (упругого последействия). Величина Δr определяется площадью контактной поверхности между частицами титана, на которой формируются эти напряжения. Чем она выше, тем больше Δr при одинаковом давлении прессования [21].

Площадь контактной поверхности между частицами определяет электропроводность порошков титана. В исследуемом диапазоне давлений электросопротивление прессовок из $Ti_{МА}$ ниже, чем из $Ti_{исх}$ (рис. 5, б), за счет округления частиц в процессе МА и увеличения контактной поверхности между ними. В начале стадии пластической деформации (от $P = 85$ МПа) наблюдается интенсивное снижение lgR , что связано с ускоренным ростом контактной поверхности между частицами титана (рис. 5, б).

На рис. 6 представлены зависимости относительной плотности и упругого последействия в осевом направлении от давления прессования порошков исходного бора и после МА. Видно, что уплотняемость $B_{МА}$ выше по сравнению с $B_{исх}$. Форма кривой Δr для $B_{МА}$ соответствует кривым, характерным для пластичных материалов, например титанового порошка (см. рис. 5, а). В интервале $P = 30 \div 50$ МПа для $B_{МА}$ наблюдается снижение величины Δr , и начинается стадия пластической деформации. При увеличении давления выше 60 МПа, так же как и в случае с порошками Ti, величина упругого последействия для $B_{МА}$ снова возрастает.

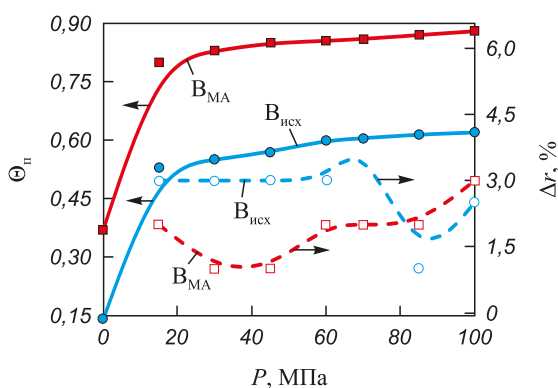


Рис. 6. Зависимости относительной плотности прессовок и упругого последействия от давления прессования исходного порошка бора и после МА

Fig. 6. Dependence of relative density and axial elastic springback on the compaction pressure for the starting and mechanically activated boron powders

Кривая упругого последействия для $B_{исх}$ располагается выше кривой для $B_{МА}$. Это связано с тем, что упругие свойства при прессовании $B_{исх}$ проявляются сильнее по сравнению с $B_{МА}$. Энергия прессования до давления 85 МПа (рис. 6) расходуется на разрушение арок и агломератов, которые определяют структуру исходного порошка бора. Поэтому стадия пластической деформации для $B_{исх}$ начинается позже по сравнению с $B_{МА}$ при $P > 85$ МПа.

Прессование смесей Ti + 2B

Для приготовления смесей использовались порошки титана и бора – исходных и после 40 ч МА ($Ti_{МА}$) и 30 ч ($B_{МА}$). Поскольку при смешивании в шаровой мельнице можно внести дополнительные неконтролируемые изменения в их характеристики, то для чистоты экспериментов этот процесс проводили вручную в керамической ступке.

На рис. 7 представлены зависимости изменения относительной плотности прессовок ($\Theta_{п}$) и величины их упругого последействия (Δr) в осевом направлении из смесей 1–4 от давления прессования.

Таблица 2. Характеристики смесей 1–4

Table 2. Characteristics of mixtures 1–4

| № смеси | Состав | Θ_{Ti} , г/см ³ | Θ_B , г/см ³ | V_B/V_{Ti} | B/Ti, об. % |
|---------|-----------------------|-----------------------------------|--------------------------------|--------------|-------------|
| 1 | $Ti_{исх} + 2B_{исх}$ | 1,44 | 0,25 | 2,6 | 72/28 |
| 2 | $Ti_{МА} + 2B_{исх}$ | 2,03 | 0,25 | 3,6 | 78/22 |
| 3 | $Ti_{исх} + 2B_{МА}$ | 1,44 | 0,67 | 1,0 | 50/50 |
| 4 | $Ti_{МА} + 2B_{МА}$ | 2,03 | 0,67 | 1,4 | 58/42 |

В образцах 1 и 2 с использованием $B_{исх}$ загрузочный объем бора в 2,6 и 3,6 раза превышает объем титана (табл. 2), поэтому кривые 1, 2 и 5, 6 в этих случаях определяются в основном упругими свойствами исходного порошка бора. С уменьшением объемного содержания бора в смесях 3 и 4 (50/50 и 58/42 соответственно) их удается консолидировать до более высоких значений $\Theta_{п} = 0,8$.

Расчет соотношений загрузочных объемов компонентов в исходных смесях на примере смеси 1 приведен ниже:

- масса порошка титана в 100 г смеси – 69 г;
- насыпная плотность для $Ti_{исх}$ (Θ_{Ti}) – $0,32 \cdot 4,5 = 1,44$ г/см³ (где 4,5 г/см³ – плотность Ti);
- объем титана (V_{Ti}) в 100 г смеси – 69 г/1,44 г/см³ = 47,9 см³;
- масса порошка бора в 100 г смеси ($Ti + 2B$) – 31 г;
- насыпная плотность $B_{исх}$ (Θ_B) – $0,14 \cdot 1,8$ г/см³ = 0,25 г/см³ (где 1,8 г/см³ – плотность аморфного бора);
- объем порошка бора (V_B) в 100 г смеси 1 – 31 г/0,25 г/см³ = 124 см³;
- отношение объемов Ti и B в 100 г смеси: $V_B/V_{Ti} = 124/47,9 \sim 2,6$;
- соотношение объемных долей компонентов (B/Ti) в смеси, % – 72/28.

Результаты аналогичных расчетов для смесей 2–4 сведены в табл. 2.

Форма кривых упругого последействия для порошковых смесей 1 и 2 (рис. 7), где одной из составляющих является $B_{исх}$ (кр. 5, 6), свидетельствует о том, что во всем интервале давлений наблю-

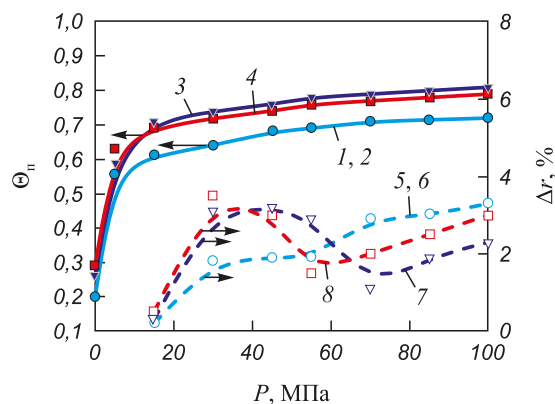


Рис. 7. Зависимости относительной плотности (1–4) и упругого последействия (5–8) для прессовок из смесей Ti + 2B от давления прессования

1, 5 – $Ti_{исх} + 2B_{исх}$; 2, 6 – $Ti_{МА} + 2B_{исх}$;
3, 7 – $Ti_{исх} + 2B_{МА}$; 4, 8 – $Ti_{МА} + 2B_{МА}$

Fig. 7. Dependence of relative density (1–4) and axial elastic springback (5–8)

on the compaction pressure for Ti + 2B mixtures

1, 5 – $Ti_{исх} + 2B_{исх}$; 2, 6 – $Ti_{МА} + 2B_{исх}$;
3, 7 – $Ti_{исх} + 2B_{МА}$; 4, 8 – $Ti_{МА} + 2B_{МА}$

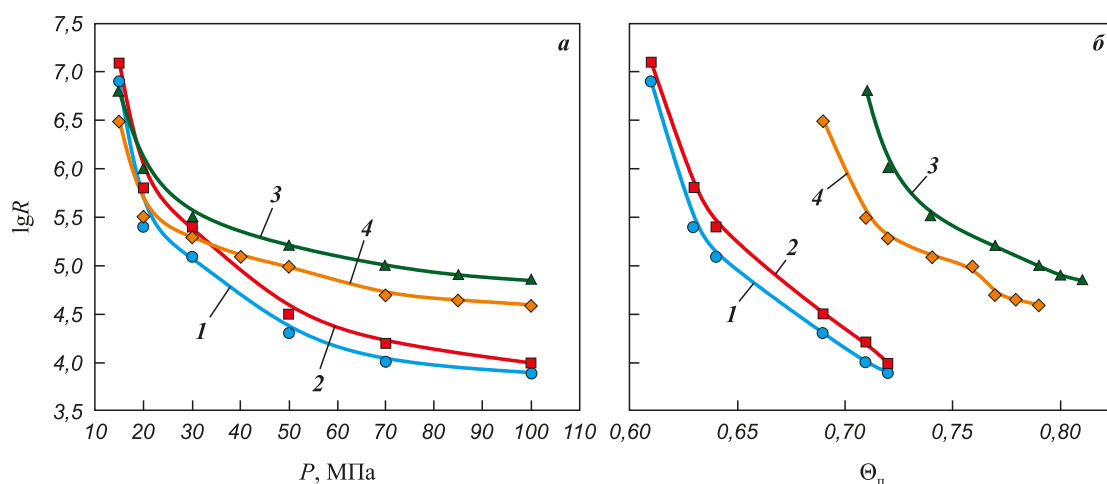


Рис. 8. Зависимости удельного электросопротивления от давления прессования (а) и относительной плотности смесей Ti + 2B 1–4 (б)

Fig. 8. Dependence of specific electrical resistivity on compaction pressure (a) and relative density of Ti + 2B mixtures 1–4 (b)

дается упругая деформация, а стадия пластической деформации практически отсутствует. При использовании в смесях B_{MA} наблюдалось снижение величины Δr в диапазоне $P = 50 \div 70$ МПа (рис. 7), которое можно интерпретировать как начало стадии пластической деформации. В этом интервале давлений она может реализоваться только за счет частиц бора, поскольку предел текучести титана находится выше 85 МПа (рис. 5). Частицы B_{MA} под давлением выше 30 МПа (рис. 6), проявляя свойства пластичности, могут играть роль смазки при уплотнении более крупных частиц титана. Смесей Ti с B_{MA} способны уплотняться до более высоких значений $\Theta_{\Pi} = 0,7 \div 0,8$ (рис. 7). Это подтверждается результатами измерения электросопротивления. Из рис. 8, б видно, что при более высокой плотности образцы, спрессованные из смесей 3 и 4, обладают более высоким электросопротивлением, чем полученные из смесей 1 и 2. Причиной этого, вероятно, является способность бора, за счет приобретенных в результате МА свойств пластичности при увеличении давления выше 30 МПа, «растекаться» между частицами титана, препятствуя росту контактной поверхности Ti–Ti.

Горение смесей Ti + 2B

В работах [12; 13] было показано, что температура горения смесей Ti + 2B зависит от площади реакционной поверхности исходных компонентов Ti и B. Чем больше контактная поверхность реагентов, тем выше температура в волне горения. Величина контактной поверхности ограничивается сверху удельной поверхностью более крупных частиц, в нашем случае – порошка титана ($S_{уд} = 0,4 \div 0,6$ м²/г). Поэтому чем выше удельная поверхность порошка

Ti, тем больше контактная поверхность Ti–B и тем выше температура в волне горения. Также площадь реакционной поверхности зависит от плотности прессованных смесей. Однако, как показано в работах [12; 13], ее повышение может стимулировать рост температуры горения только до того момента, пока не начинается интенсивный рост контактной поверхности между частицами титана, что может увеличивать теплоотвод из зоны реакции и уменьшать температуру горения.

На рис. 9 представлены зависимости температуры и скорости горения от относительной плотности (Θ_{Π}) образцов, спрессованных из смесей 1–4. Видно, что образцы 3 и 4, где использовали B_{MA} , горят при более высоких температурах ($T_{max} \approx 2800 \div 2900$ °C) по сравнению со смесями 1 и 2, которые содержат $B_{исх}$ ($T_{max} \approx 2550 \div 2650$ °C). Максимумы T_r для смесей с B_{MA} (кр. 3 и 4) находятся при более высокой плотности ($\Theta_{\Pi} = 0,72$ и $0,74$) по сравнению со смесями с добавкой $B_{исх}$ ($\Theta_{\Pi} = 0,64$, кр. 1 и 2). Увеличение T_r до максимальных значений обеспечивается ростом контактной поверхности между реагентами (Ti–B) при повышении плотности. Уменьшение T_r от максимума сопровождается для всех смесей снижением электросопротивления ниже уровня $R \sim 10^5$ Ом·см, что свидетельствует об интенсивном росте контактной поверхности между частицами титана (см. рис. 8). Максимальные температуры горения смесей 1–4 соответствуют уровню удельного электросопротивления $\lg R \sim 5,0 \div 5,5$. При меньших его значениях величина T_r снижается.

На рис. 9, б представлены результаты измерения скорости горения исследуемых прессовок. Видно, что максимальные значения T_r и U_r для образцов смесей 3 и 4 находятся при разных величинах плот-

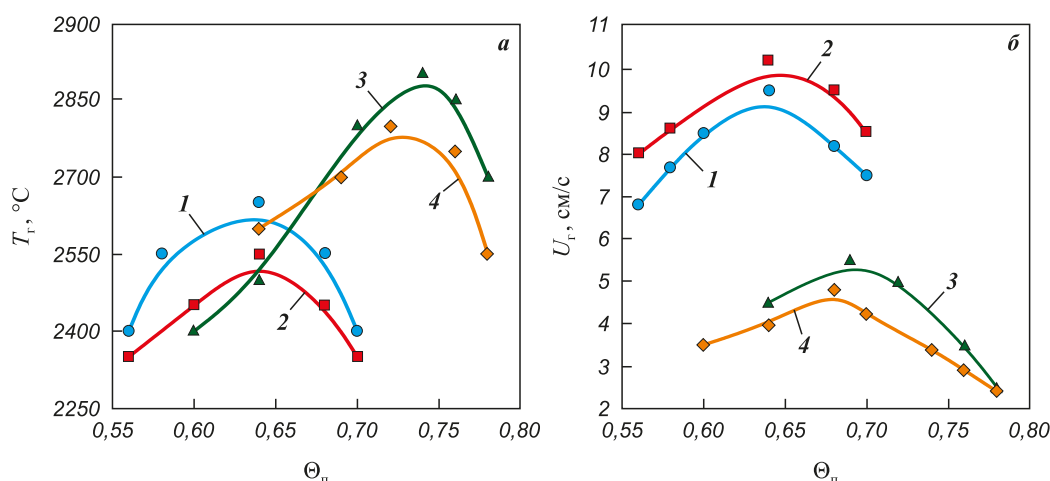


Рис. 9. Зависимости температуры и скорости горения (а) от относительной плотности образцов, спрессованных из смесей 1–4 (б)

Fig. 9. Dependence of combustion temperature and combustion-wave velocity (a) on the relative density of samples compacted from mixtures 1–4 (b)

ности, а для смесей 1 и 2 – при одинаковой – 0,64. Прессовки 1 и 2 в диапазоне $\Theta_n = 0,56 \div 0,70$ горят с более высокой скоростью (9,5–10,0 см/с) по сравнению со смесями 3 и 4 (4,8–5,5 см/с), для которых интервал Θ_n выше (0,6–0,78).

На скорость горения существенное влияние оказывают условия отвода примесных газов, выделяющихся в волне горения. Увеличение плотности прессовок затрудняет отвод примесных газов и снижает скорость горения.

Обсуждение результатов

Результаты исследований демонстрируют существенную зависимость параметров горения порошковых прессовок состава $\text{Ti} + 2\text{B}$ от условий подготовки шихты. Температура и скорость горения являются критически важными характеристиками для управления процессом СВС-компактирования, что в конечном счете детерминирует формирование микроструктуры и свойств получаемой керамики. Чем выше T_r и, соответственно, температура горячего прессования, тем с более плотной и совершенной структурой может быть получен керамический материал из TiB_2 . Максимально возможная площадь реакционной поверхности между частицами титана и бора, определяющая T_r , зависит в первую очередь от удельной поверхности используемого титанового порошка. Чем она больше, тем более высокие реакционную поверхность и температуру горения можно реализовать в процессе синтеза.

Механоактивация титанового порошка в шаровой мельнице, как показано выше (рис. 2), уменьшая удельную поверхность, может только снижать величину T_r . Поэтому для обеспечения условий синтеза

с максимальной температурой горения смешение порошков титана и бора в шаровой мельнице должно происходить в «мягких» условиях, при минимальном взаимодействии титана с размольными телами, обеспечивающими равномерное распределение компонентов по объему смеси.

Процесс МА порошка бора, напротив, приводит к разрушению арочной структуры, дроблению агломератов, более равномерному распределению частиц бора между частицами титана (см. результаты по измерению электропроводности, рис. 8) и увеличению контактной поверхности между реагентами. При прессовании смесей частицы $\text{B}_{\text{МА}}$ играют роль смазки, которая позволяет повысить относительную плотность шихтовых образцов до 0,70–0,75 без значительного увеличения контактной поверхности между частицами титана ($\lg R \sim 5,0 \div 5,5$). Поэтому предварительная обработка (МА) порошка бора перед смешиванием с порошком титана приводит к положительному результату, позволяя повысить величину T_r .

Зависимости температуры и скорости горения от плотности (рис. 9) имеют ярко выраженные максимумы. Максимальные значения T_r для образцов, спрессованных из смесей 1 и 2 с $\text{B}_{\text{исх}}$, достигаются при $\Theta_n = 0,64$, а для образцов смесей 3 и 4 – при 0,72–0,74. Электросопротивление шихтовых образцов, характеризующееся площадью контакта между частицами титана, при максимальных температурах горения составляет $\lg R \sim 5,0 \div 5,5$ (рис. 8 и 9). Прессовки из смесей 3 и 4 при одинаковой с образцами 1 и 2 площади контактной поверхности Ti-Ti (исходя из значений $\lg R \sim 5,0 \div 5,5$) при более высокой плотности, вероятно, обладают более высокой контактной поверхностью между реагентами Ti-B . Таким образом, максимальные значения T_r реализуются при повышенной кон-

тактной поверхности Ti–B и минимальной площади контактов между частицами титана. При увеличении контактной поверхности (Ti–Ti) и снижении удельного электросопротивления ниже 10^5 Ом·см температура горения снижается (рис. 9, а). Причиной этого могут быть улучшение теплоотвода из зоны реакции, а также затруднение отвода примесных газов из объема прессовок при повышении их плотности и образовании закрытой пористости.

Скорость горения является важным технологическим параметром в процессе СВС-компактирования, определяющим интервал времени для начала горячего прессования. В работе [23] было показано, что U_r – это характеристика, которая в основном зависит от условий отвода примесных газов и слабо зависит от T_r (рис. 9). Результаты, полученные в данной работе, подтверждают эти выводы. При более высокой температуре горения смесей 3 и 4 ($T_r^{\max} \approx 2800$ и 2900 °C) их максимальные скорости горения ($U_r^{\max} \approx 4,8$ и $5,5$ см/с) ниже, чем у образцов смесей 1 и 2 ($U_r^{\max} \approx 9,5$ и $10,2$ см/с при $T_r^{\max} \approx 2650$ и 2550 °C). Вероятно, причиной этого является более высокая плотность прессовок, при которой затрудняется отвод примесных газов, что и снижает скорость горения. Критической плотностью оказалось значение 0,8. Прессованные смеси 3 и 4 с плотностью 0,8 и выше поджечь не удалось.

Выводы

1. Показано, что предварительная МА порошков титана и бора оказывает существенное влияние на процесс уплотнения и закономерности горения приготовленных из них смесей. Установлено, что в процессе МА удельная поверхность порошка титана снижается. Это приводит к уменьшению реакционной поверхности Ti–B и снижению температуры горения.

2. Выявлено, что в процессе МА порошка бора его арочная структура разрушается, а агломераты диспергируются, что влечет за собой увеличение реакционной контактной поверхности (Ti–B) и повышение температуры в волне горения.

3. Установлено, что при уплотнении выше 30 МПа V_{MA} способен проявлять пластические свойства, что позволило консолидировать порошковые смеси Ti + 2B до относительной плотности 0,7–0,8. Использование механически активированных частиц бора в реакционных смесях с титаном позволило повысить температуру горения до 2900 °C.

4. Показано, что зависимости скорости и температуры горения от плотности имеют максимум. Максимальные значения U_r и T_r для смесей с $V_{исх}$ достигались при относительной плотности 0,64. Для смесей с $V_{МА}$ максимумы T_r были зафиксированы при $\Theta_0 = 0,72 \div 0,74$, а U_r – при 0,68.

5. Установлено отсутствие прямой корреляции между температурой и скоростью горения. Смесей с $V_{МА}$ горят с более высокой температурой ≈ 2900 °C и меньшей скоростью горения – 5,5 см/с, по сравнению со смесями с $V_{исх}$, у которых $T_r^{\max} \approx 2650$ °C при $U_r^{\max} \approx 10,2$ см/с. Вероятной причиной снижения скорости горения у смесей с $V_{МА}$ является затруднение фильтрации и отвода примесных газов при увеличении плотности шихтовых прессовок.

6. Обнаружена корреляция между уровнем электрического сопротивления и температурой горения: максимальные значения T_r соответствуют диапазону удельного электросопротивления шихтовых прессовок $R \sim 10^{5,0} - 10^{5,5}$ Ом·см. Снижение электросопротивления ниже этого уровня, связанное с увеличением площади контакта между частицами титана, приводит к уменьшению температуры горения.

Список литературы / References

1. Munro R.G., Material properties of titanium diboride. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*. 2000;105(5):709–720. <https://doi.org/10.6028/jres.105.057>
2. Murthy T.S.R.Ch., Sonber J.K., Sairam K., Bedse R., Chakravarty J. Development of refractory and rare earth metal borides & carbides for high temperature applications. *Materials Today: Proceedings*. 2016;3(9B):3104–3113. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.09.026>
3. Raju G.B., Basu B., Development of high temperature TiB₂-based ceramics. *Key Engineering Materials*. 2008;395:89–124. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.395.89>
4. Mukhopadhyay A., Raju G.B., Basu B., Suri A.K., Correlation between phase evolution, mechanical properties and instrumented indentation response of TiB₂-based ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2009;29(3):505–516. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.06.030>
5. Wang W., Fu Z., Wang H., Yuan R. Influence of hot-pressing sintering temperature and time on microstructure and mechanical properties of TiB₂ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2002;22(7):1045–1049. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00424-1](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00424-1)
6. Mroz C. Titanium diboride. *American Ceramic Society Bulletin*. 1995;74(6):158–159.
7. Cheloui H., Zhang Z., Shen X., Wang F., Lee S. Microstructure and mechanical properties of TiB–TiB₂ ceramic matrix composites fabricated by spark plasma sintering. *Materials Science and Engineering: A*. 2011;528(10–11):3849–3853. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.01.096>
8. Мержанов А.Г. Твердопламенное горение. Черноголовка: ИСМАН, 2000. 224 с.
9. Питюлин А.Н. Силовое компактирование в СВС процессах. В сб. науч. статей: *Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: Теория и практика*. Черноголовка: Территория, 2001. С. 333–353.


10. Акопян А.Г., Долуханян С.К., Боровинская И.П. Взаимодействие титана, бора и углерода в режиме горения. *Физика горения и взрыва*. 1978;(3):70–75.
Akopyan A.G., Dolukhanyan S.K., Borovinskaya I.P. Interaction of titanium, boron and carbon in the combustion mode. *Fizika goreniya i vzryva*. 1978;(3):70–75. (In Russ.).
11. Азатян Т.С., Мальцев В.М., Мержанов А.Г., Селезнев В.А. О механизме распространения волны горения в смесях титана с бором. *Физика горения и взрыва*. 1980;16(2):37–42.
Azatyan T.S., Maltsev V.M., Merzhanov A.G., Seleznev V.A. On the mechanism of propagation of the combustion wave in mixtures of titanium with boron. *Fizika goreniya i vzryva*. 1980;16(2):37–42. (In Russ.).
12. Лепакова О.К., Расколенко Л.Г., Максимов Ю.М. Исследование боридных фаз титана, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. *Неорганические материалы*. 2000;36(6):690–697.
Lepakova O.K., Raskolenko L.G., Maksimov Yu.M. Investigation of titanium boride phases obtained by self-propagating high-temperature synthesis. *Neorganicheskie materialy*. 2000;36(6):690–697. (In Russ.).
13. Пономарев М.А., Щербаков В.А., Штейнберг А.С. Закономерности горения тонких слоев порошковой смеси титан–бор. *Доклады АН СССР*. 1995;340(5):642–645.
Ponomarev M.A., Shcherbakov V.A., Shteinberg A.S. Regularities of combustion of thin layers of titanium–boron powder mixture. *Doklady AS USSR*. 1995;340(5):642–645. (In Russ.).
14. Tavazde G.F., Shteinberg A.S. Production of advanced materials by methods of self-propagating high-temperature synthesis. Berlin, Heidelberg: Springer, 2013. 156 p.
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-35205-8>
15. Vadchenko S.G., Boyarchenko O.D. Burning velocity of double-layer Ti + 2B strips: Influence of clearance space. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2018;27(2):103–106.
<https://doi.org/10.3103/S1061386218020164>
16. Богатов Ю.В., Левашов Е.А., Блинова Т.В., Питюлин А.Н. Технологические аспекты получения компактного диборида титана методом СВС. *Известия вузов. Черная металлургия*. 1994;(3):51–55.
Bogatov Yu.V., Levashov E.A., Blinova T.V., Pityulin A.N. Technological aspects of obtaining compact titanium diboride by SHS. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1994;(3):51–55. (In Russ.).
17. Щербаков В.А., Гряднов А.Н., Сачкова Н.В., Самохин А.В. СВС-компактирование керамических композитов на основе боридов титана и хрома. *Письма о материалах*. 2015;5(1):20–23.
<https://doi.org/10.22226/2410-3535-2015-1-20-23>
Shcherbakov V.A., Gryadnov A.N., Sachkova N.V., Samokhin A.V. SHS-compacting of ceramic composites based on titanium and chromium borides. *Pis'ma o materialakh*. 2015;5(1):20–23. (In Russ.).
<https://doi.org/10.22226/2410-3535-2015-1-20-23>
18. Богатов Ю.В., Баринов В.Ю., Щербаков В.А. Влияние морфологии порошков титана на параметры СВС и структуру компактного диборида титана. *Перспективные материалы*. 2020;(3):50–60.
<https://doi.org/10.30791/1028-978X-2020-3-50-60>
Bogatov Yu.V., Barinov V.Yu., Shcherbakov V.A. Influence of titanium powder morphology on SHS parameters and structure of compact titanium diboride. *Perspektivnye materialy*. 2020;(3):50–60. (In Russ.).
<https://doi.org/10.30791/1028-978X-2020-3-50-60>
19. Богатов Ю.В., Щербаков В.А., Боярченко О.Д. Получение плотного TiB₂ методом силового СВС-компактирования с использованием механической активации реагентов. *Неорганические материалы*. 2021;57(10):1122–1127.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21100018>
Bogatov Yu.V., Shcherbakov V.A., Boyarchenko O.D. Preparation of dense TiB₂ by forced self-propagating high-temperature synthesis compaction with mechanical activation of reagents. *Inorganic Materials*. 2021;57(10):1061–1066.
<https://doi.org/10.1134/S0020168521100010>
20. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина М., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: Изд. дом МИСИС, 2011. 378 с.
21. Кипарисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия. М.: Металлургия. 1991. 432 с.
22. Цеменко В.Н. Деформирование порошковых сред. СПб: Изд. СПбГТУ, 2001. 104 с.
23. Богатов Ю.В., Щербаков В.А. Конвективное горение механоактивированной смеси Ti + C в условиях силового СВС-компактирования. *Физика горения и взрыва*. 2023;59(3):109–117.
Bogatov Yu.V., Shcherbakov V.A. Convective combustion of a mechanically activated Ti + C mixture under forced SHS compaction. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 2023;59(3):353–361.
<https://doi.org/10.1134/S0010508223030103>

Сведения об авторах



Information about the Authors

Юрий Владимирович Богатов – к.т.н., ст. науч. сотрудник лаборатории энергетического стимулирования физико-химических процессов, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук (ИСМАН)

 **ORCID:** 0000-0002-7329-2898

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

Yuri V. Bogatov – Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Laboratory of Energy-Assisted Physicochemical Processes, Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences (ISMAN)

 **ORCID:** 0000-0002-7329-2898


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

Владимир Андреевич Щербаков – д.ф.-м.н., зав. лабораторией энергетического стимулирования физико-химических процессов, ИСМАН

 **ORCID:** 0000-0001-5682-3792

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

Vladimir A. Shcherbakov – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Head of the Laboratory of Energy-Assisted Physicochemical Processes, ISMAN

 **ORCID:** 0000-0001-5682-3792

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

Вклад авторов



Contribution of the Authors

Ю. В. Богатов – определение цели работы, проведение экспериментов, написание статьи.

В. А. Щербаков – участие в обсуждении результатов и написание статьи.

Yu. V. Bogatov – conceptualization, experimental work, data analysis, writing and preparation of the manuscript.

V. A. Shcherbakov – discussion of the results, contribution to manuscript writing.

Статья поступила 01.03.2025 г.
Доработана 20.05.2025 г.
Принята к публикации 23.05.2025 г.

Received 01.03.2025
Revised 20.05.2025
Accepted 23.05.2025



УДК 621.762

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-6-27-35>

Научная статья

Research article



Влияние Si, Al, Cu, Cr и TiSi₂ на получение МАХ-фазы Ti₃SiC₂ методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза на воздухе

Э. Р. Умеров[✉], Ш. А. Кадямов, Д. М. Давыдов,
Е. И. Латухин, А. П. Амосов

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

✉ umeroff2017@yandex.ru

Аннотация. В работе рассмотрено влияние добавок порошков Si, Al, Cu и Cr к стехиометрическому составу шихты 3Ti–Si–2C (ат. %) при получении МАХ-фазы Ti₃SiC₂ в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) на воздухе в засыпке из песка без применения закрытого реактора и специальной атмосферы или вакуума. Показано влияние частичной или полной замены элементных порошков шихты Ti и Si на TiSi₂ на выход Ti₃SiC₂. Проведен анализ микроструктуры полученных СВС-продуктов с помощью растрового электронного микроскопа с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии. Исследованы качественный и количественный фазовые составы порошковых СВС-продуктов с помощью рентгеновского дифрактометра. Установлено, что добавка 0,1 моль порошка кремния к стехиометрическому составу шихты увеличивает количество МАХ-фазы Ti₃SiC₂ в продукте до 70 % от объема. Введение 0,1 моль Al-порошка в исходную шихту приводит к уменьшению количества Ti₃SiC₂ до 39 % от объема и появлению новой фазы TiAl. При этом совместный избыток кремния вместе с добавкой 0,1 моль Al в системе 3Ti–1,25Si–2C + 0,1Al существенно повышают содержание Ti₃SiC₂ до ~89 об. %. Установлено, что при синтезе в системе TiSi₂–C в продуктах реакции доля МАХ-фазы уменьшается, а количество побочных фаз возрастает. Максимальное содержание Ti₃SiC₂ в продукте при синтезе в системе TiSi₂–C достигает 56 % от общего объема. При увеличении количества TiSi₂ до полной замены элементного кремния в исходной шихте 2,5Ti–0,5TiSi₂–2C доля МАХ-фазы Ti₃SiC₂ в продукте падает до 20 %.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), безреакторный синтез, МАХ-фаза Ti₃SiC₂, порошки, структура, рентгенофазовый анализ

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

Для цитирования: Умеров Э.Р., Кадямов Ш.А., Давыдов Д.М., Латухин Е.И., Амосов А.П. Влияние Si, Al, Cu, Cr и TiSi₂ на получение МАХ-фазы Ti₃SiC₂ методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза на воздухе. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2025;19(6):27–35. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-6-27-35>

Effect of Si, Al, Cu, Cr, and TiSi₂ on the formation of the Ti₃SiC₂ MAX phase during self-propagating high-temperature synthesis in air

E. R. Umerov[✉], S. A. Kadyamov, D. M. Davydov,

E. I. Latukhin, A. P. Amosov

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

✉ umeroff2017@yandex.ru

Abstract. This study examines how additions of Si, Al, Cu, and Cr powders to the stoichiometric 3Ti–Si–2C (at. %) charge influence the formation of the Ti₃SiC₂ MAX phase during self-propagating high-temperature synthesis (SHS) performed in air within a sand bed, without a sealed reactor or controlled atmosphere. The effect of partially or fully substituting elemental Ti and Si powders with TiSi₂ on the Ti₃SiC₂ yield is also assessed. Microstructural characterization of the SHS products was conducted using scanning electron microscopy equipped with energy-dispersive spectroscopy, and the phase composition was quantified by X-ray diffraction. An addition of 0.1 mol Si to the stoichiometric mixture increases the Ti₃SiC₂ content in the product to approximately 70 vol. %. Incorporating 0.1 mol Al decreases the Ti₃SiC₂ fraction to 39 vol. % and results in the formation of TiAl. In contrast, combining a silicon excess with 0.1 mol Al in the 3Ti–1.25Si–2C + 0.1Al system markedly enhances the Ti₃SiC₂ yield, reaching ~89 vol. %. For synthesis in the TiSi₂–C system, the share of the MAX phase decreases while secondary phases become more prevalent; the maximum Ti₃SiC₂ content in this system is 56 vol. %. When TiSi₂ fully replaces elemental silicon in the 2.5Ti–0.5TiSi₂–2C mixture, the Ti₃SiC₂ fraction drops to 20 vol. %.

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis (SHS), reactorless SHS, Ti₃SiC₂ MAX phase, powders, microstructure, X-ray diffraction

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

For citation: Umerov E.R., Kadyamov S.A., Davydov D.M., Latukhin E.I., Amosov A.P. Effect of Si, Al, Cu, Cr, and TiSi₂ on the formation of the Ti₃SiC₂ MAX phase during self-propagating high-temperature synthesis in air. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2025;19(6):27–35. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-6-27-35>

Введение

МАХ-фаза карбосилицида титана (Ti₃SiC₂) является альтернативным и относительно новым соединением, которое может в дальнейшем заменить традиционную керамику, так как обладает уникальным сочетанием керамических и металлических свойств, таких как стойкость к окислению, высокие тепло- и электропроводность, стойкость к термоударам, пластичность при высоких температурах, жаростойкость, низкие показатели плотности и хорошая обрабатываемость механическими способами [1; 2].

Многие исследователи проводят синтез с использованием дорогостоящего оборудования, долговременной выдержки в печах и защитных атмосфер, что значительно затрудняет и удорожает метод получения МАХ-фаз [3–6]. Высокоэкзотермичный и экономичный процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) порошковых шихт значительно упрощает технологию получения МАХ-фаз, не требует специального оборудования, и сам синтез протекает значительно быстрее, чем спекание

в печах [7; 8]. Недавно был предложен новый простой способ получения МАХ-керметов пропиткой расплавами металлов пористого каркаса Ti₃SiC₂, синтезированного методом СВС на воздухе [9]. В процессе синтеза Ti₃SiC₂ температура продукта реакции может достигать 2260 °C [10] при максимальной адиабатической температуре реакции горения 2735 °C [11].

Как известно, МАХ-фаза формируется в несколько стадий: на первой – образуются твердые частицы TiC и расплав системы Ti–Si, на второй – происходит растворение частиц TiC в расплаве Ti–Si, в результате которого наблюдается кристаллизация пластин МАХ-фаз Ti₃SiC₂ [12–14]. Быстротечность СВС, когда продолжительность первой стадии может быть менее 3–4 с, не позволяет управлять процессом после запуска реакции горения. Поэтому поиск оптимальных условий синтеза является важной задачей, направленной на получение Ti₃SiC₂ максимальной чистоты. К факторам, снижающим чистоту продукта СВС-реакции, относят нарушение стехиометрии шихты, недостаточную по времени выдержку при высокой температуре, связанную с быстрым остыва-

нием СВС-продукта. Это приводит к повышенному содержанию побочных продуктов TiC и TiSi₂.

Таким образом, можно отметить, что реакции образования TiC и расплава TiSi на первой стадии СВС конкурируют между собой, так как оба первичных продукта образуются одновременно в одной реакционной системе, распределяя между собой доступный объем титана. Очевидно, что при недостатке одного из промежуточных компонента и соответствующем избытке второго будет происходить снижение содержания Ti₃SiC₂ в конечном СВС-продукте.

В литературе чаще всего TiC наблюдается как основной побочный продукт при синтезе Ti₃SiC₂. Это указывает на недостаток расплава TiSi для структурообразования пластин Ti₃SiC₂ в реакционной системе. Поэтому во многих работах [15–22] синтез МАХ-фазы Ti₃SiC₂ осуществляют с участием не элементарных порошковых составляющих шихты, а химических соединений. Например, в реакционную шихту можно вводить химическое соединение – дисилицид титана TiSi₂, который имеет наименьшую температуру кристаллизации в системе Ti–Si (1330 °C).

Важно отметить, что расплав Ti–Si кристаллизуется в диапазоне температур 1480–1570 °C, при которых процесс синтеза Ti₃SiC₂ существенно замедляется. Известно, что, например, добавка алюминия позволяет снизить температуру кристаллизации расплава Ti–Si, что увеличивает время взаимодействия TiC и жидкого Ti–Si в процессе остывания после СВС. В системе 3Ti–Si–2C–0,1Al (ат. %) методом СВС в среде аргона с предварительной вакуумной сушкой шихты удалось получить продукт, содержащий 89 %¹ Ti₃SiC₂ [23]. Авторы отмечают, что добавление алюминия в стехиометрическую шихту 3Ti + Si + 2C подавляет реакцию образования TiC, а это повышает выход Ti₃SiC₂. В СВС-системе 3Ti + 1,2Si + 2C + 0,1Al был достигнут выход Ti₃SiC₂ около 83 % при 13 % TiC и 4 % Ti₅Si₃ [24]. Важность небольшого избытка кремния в реакционной системе отмечалась неоднократно в литературе [25–27], и это также может быть связано с температурой кристаллизации расплава Ti–Si [28–30].

Согласно фазовой диаграмме Ti–Si при содержании кремния 50 ат. % температура кристаллизации составляет 1570 °C, при незначительном его превышении более 50 ат. % Si она падает до 1480 °C, а при более 67 ат. % Si – до 1330 °C.

Добавление 5–10 % Cu к Ti и Si также снижает температуру плавления, согласно двойным фазовым диаграммам Ti–Cu [31] и Si–Cu [32], и вероятно, может снизить температуру кристаллизации рас-

плава Ti–Si–Cu, что также повлияет на повышение доли Ti₃SiC₂ в СВС-продукте. При этом известно, что взаимодействие Ti₃SiC₂ с Cu приводит к разложению МАХ-фазы через деинтеркаляцию кремния в расплав меди с образованием Cu(Si) и TiC_x [33; 34].

Добавление 10 ат. % Cr к Ti и Si приводит к снижению температуры плавления полученных соединений с 1670 до 1550 °C в первом случае [35] и с 1414 до 1305 °C во втором [36].

В литературе не найдены данные об особенностях взаимодействия расплава Cr с Ti₃SiC₂, что связано с высокой температурой плавления хрома (1856 °C), а Ti₃SiC₂ начинает разлагаться уже при 1450 °C [1].

Возможность управления механизмом образования Ti₃SiC₂ в условиях СВС позволяет подобрать наиболее оптимальные с точки зрения энергоэффективности и технологической простоты условия синтеза МАХ-фазы. Как правило, процесс СВС Ti₃SiC₂ проводят в закрытых реакторах в среде с защитной атмосферой либо в вакууме, что существенно повышает стоимость МАХ-фазы, делая ее массовое производство нерентабельным. Поэтому данная работа направлена на поиск более простого и доступного способа синтеза Ti₃SiC₂ с минимальным количеством побочных фаз, и ее целью является исследование влияния добавок Si, Al, Cu, Cr и TiSi₂ на образование МАХ-фазы Ti₃SiC₂ простым и энергоэффективным методом СВС на воздухе под слоем песка.

Методика проведения исследований

В качестве исходных реагентов для синтеза использовали порошки пористого титана марки ТПП-7 с крупным размером частиц ($d \sim 300$ мкм, чистота 98 %), технического углерода Т900 ($d \sim 0,15$ мкм, агломераты до 10 мкм, чистота 99,8 %), коллоидного графита С-2 ($d \sim 15$ мкм, чистота 98,5 %), кремния Кр0 ($d \sim 1\div 15$ мкм, чистота 98,8 %), алюминия ПА-4 ($d \sim 100$ мкм, чистота 98 %), меди ПМС-1 ($d \sim 100$ мкм, чистота 99,5 %), хрома Х99Н1 ($d \sim 100$ мкм, чистота 99,0 %) и силицида титана TiSi₂ ($d \sim 100$ мкм, чистота 99,0 %).

Исходные порошки взвешивали на лабораторных весах с точностью 0,01 г и смешивали в керамической ступке в течение 5 мин для получения однородной массы следующих систем 3Ti–Si–2C + 0,1Al, 3Ti–Si–2C + 0,1Cu и 3Ti–Si–2C + 0,1Cr, а также TiSi₂–C с заменой элементарного кремния и титана на TiSi₂ в количестве 15, 50 и 100 % (полной замены) в расчете на получение МАХ-фазы Ti₃SiC₂.

Из полученной шихты в пресс-форме односторонним прессованием при давлении 22,5 МПа формировали цилиндрические заготовки диаметром 23 мм. Масса каждой из них составляла 20 г. Реакцию

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

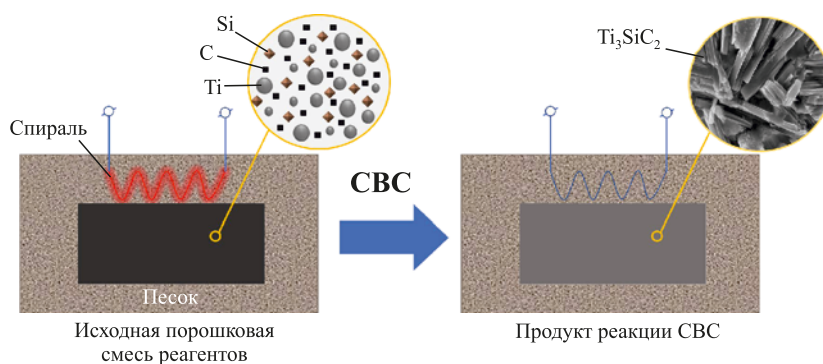


Рис. 1. Принципиальная схема синтеза Ti₃SiC₂ под слоем песка

Fig. 1. Scheme for SHS of Ti₃SiC₂ under a sand layer

СВС (горения) инициировали электрической Ni–Cr-спиралью накаливания. Образцы синтезировали сжиганием на воздухе под слоем песка, который уменьшает окисление продуктов горения [25]. Общая схема эксперимента представлена на рис. 1. Видно, что спрессованная смесь порошковых реагентов полностью изолирована песком от атмосферного воздуха с целью ограничения окисления продуктов реакции. После СВС вторичные реакции структурообразования Ti₃SiC₂ протекают в остывающем образце также под слоем песка.

Исследование микроструктуры и химический анализ образцов проводили посредством сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan Vega3 (Чехия) с приставкой энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) X-act. Фазовый состав определяли рентгенофазовым методом с помощью дифрактометра ARL X'trA-138 (Швейцария) с использованием CuK_α-излучения при непрерывном сканировании в интервале углов 2θ = 5÷80° со скоростью 2 град/мин. Количественное содержание фаз оценивали методом корундовых чисел (RIR).

Результаты и их обсуждение

В результате реакции СВС получается пористый образец (каркас), который неоднократно был описан в предыдущих работах [9; 12; 25]. После механического измельчения СВС-каркас приобретает вид мелкодисперсного порошка необходимой дисперсности, регулируемой с помощью сит с определенным размером ячейки.

Для исследования возможности повышения выхода целевой фазы Ti₃SiC₂ в режиме СВС на воздухе был проведен ряд экспериментов, в которых в шихту 3Ti–1Si–2C вводили по 10 % Si, Cr, Al и Cu.

Можно отметить, что в образце, полученном с добавкой избытка кремния (рис. 2, а), непрореагировавший карбид титана является нестехиометрическим и примерно соответствует TiC_{0,6}. Элементный

анализ области Ti–Si, имеющей более светлый оттенок, показал соотношение атомов Si:Ti = 60:40, что приблизительно соответствует фазе TiSi₂. Слоистая структура и соотношение элементов позволяют также идентифицировать области Ti₃SiC₂. Аналогичная картина наблюдается при добавке в систему 10 % Cr (рис. 2, б), однако в данном случае следы Ti₃SiC₂ практически отсутствуют, а хром сконцентрировался в области фазы TiSi₂. В образце с Cu (рис. 2, в) светло-серая область содержит преимущественно медь и кремний в соотношении около 50:15, а также до 10 ат. % углерода. MAX-фазы Ti₃SiC₂ не обнаружено, а нестехиометрический карбид титана соответствует TiC_{0,5}. Следует отметить присутствие значительного количества TiSi₂ в непосредственном контакте с TiC_{0,5}, однако структурообразования Ti₃SiC₂ не произошло. Можно заключить, что введение 10 % меди или хрома приводит к ингибированию реакции образования Ti₃SiC₂, однако механизм их влияния на формирование этой фазы в условиях СВС требует дальнейшего изучения. Это может быть связано с тем, что Cu и Cr не могут находиться на месте А-элемента в MAX-фазах, поэтому их добавки к расплаву Ti–Si затрудняют структурообразование Ti₃SiC₂.

В образце с добавкой алюминия (рис. 2, в) обнаружены тонкие области темно-серого цвета, окружающие пластины Ti₃SiC₂. Результаты МРСА позволяют предположить, что они представляет собой смесь фаз TiAl₂ + TiSi₂. Известно, что температура кристаллизации TiAl₂ составляет 1175 °С, что значительно ниже, чем у расплава Ti–Si (1330–1480 °С в зависимости от соотношения Ti и Si). Учитывая механизм образования MAX-фазы Ti₃SiC₂, из взаимодействия фаз – твердой TiC и жидкой Ti–Si, можно предположить, что добавка Al, снижая температуру кристаллизации Ti–Si, приводит к более длительному периоду времени, в течение которого расплав остается жидким в условиях СВС, что обеспечивает продолжение взаимодействия с TiC. В результате процесс структурообразования Ti₃SiC₂ может протекать

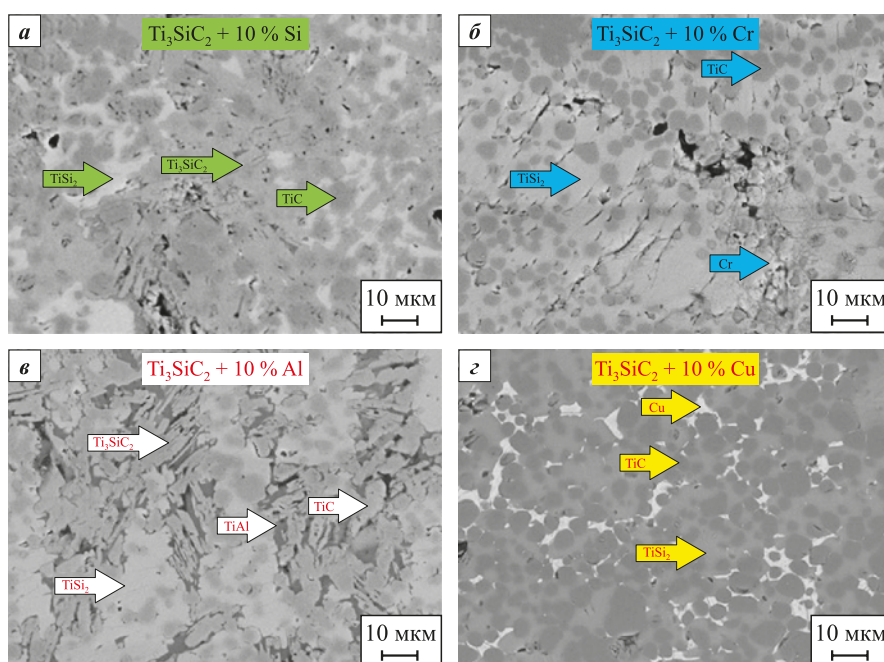


Рис. 2. Микроструктуры образцов после введения в систему 3Ti–1Si–2C по 10 % (0,1 моль) Si (а), Cr (б), Al (в) и Cu (г)

Fig. 2. Microstructures of the samples after introducing 10 % (0.1 mol) of Si (a), Cr (б), Al (в) and Cu (г) into the 3Ti–1Si–2C system

дольше в тех же условиях СВС, что в конечном счете приводит к более высокому содержанию МАХ-фазы в СВС-продукте.

Обнаруженный результат соответствует аналогичным данным, полученным в работе [25], где добавка Al способствует повышению содержания Ti₃SiC₂ в условиях реакторного СВС. Авторы показали, что суммарный избыток 20 % кремния и 10 % алюминия в системе Ti:Si:C:Al = 3:1,2:2:0,1 повышает выход Ti₃SiC₂ с 64 до 83 %.

Весьма вероятно, что дальнейшая оптимизация системы 3Ti–1xSi–2C–yAl по избыточному содержанию Si(x) и добавке Al(y) позволит достичь большего выхода Ti₃SiC₂ в условиях СВС на воздухе. С этой целью были исследованы различные составы СВС-шихт с избытком кремния и добавкой алюминия.

Содержание фаз в СВС-продукте системы 3Ti–xSi–2C + yAl

Phase composition of SHS products in the 3Ti–xSi–2C + yAl system

| CBC-система | Ti ₃ SiC ₂ , об. % | TiC, об. % |
|------------------------|--|------------|
| 3Ti–1,00Si–2C | 36 | 64 |
| 3Ti–1,15Si–2C + 0,1Al | 88 | 12 |
| 3Ti–1,20Si–2C + 0,1Al | 78 | 22 |
| 3Ti–1,25Si–2C + 0,1Al | 89 | 11 |
| 3Ti–1,00Si–2C + 0,05Al | 38 | 62 |
| 3Ti–1,00Si–2C + 0,08Al | 61 | 39 |
| 3Ti–1,00Si–2C + 0,12Al | 47 | 53 |

Результаты приведены в таблице. Видно, что избыток кремния в количестве 15–25 % вместе с добавкой 10 % Al существенно повышают содержание Ti₃SiC₂, достигая максимума ~89 об. % в системе 3Ti–1,25Si–2C + 0,1Al. Изменение массы алюминия, вводимого в систему без избытка кремния, не приводит к существенным колебаниям содержания Ti₃SiC₂, количество которого колеблется в пределах 38–47 об. %. Изображения микроструктуры образца с максимальным содержанием Ti₃SiC₂ представлены на рис. 3. Из его данных следует, что образец состоит преимущественно из характерных разноразмерных пластин Ti₃SiC₂, а поверхность пор покрыта тонким (10–15 мкм) слоем из плотно расположенных равноосных частиц TiC. Ширина большинства пластин Ti₃SiC₂ колеблется в пределах 2–5 мкм, а длина составляет от 10 до 50 мкм.

Дифрактограммы продукта СВС с наибольшим и наименьшим содержаниями МАХ-фазы представлены на рис. 4. Из его данных следует (рис. 4, а), что соотношение интенсивности основных пиков Ti₃SiC₂ (39,5 и 42,4°) и TiC (36,0 и 41,8°) соответствует содержанию Ti₃SiC₂ приблизительно 80 об. %. На рис. 4, б пики TiC существенно интенсивнее по сравнению с пиками Ti₃SiC₂, что подтверждает 30 %-ное содержание последнего. Кроме того, наблюдаются явные пики графита (около 26,5°) во всех образцах, представленных в таблице, что также видно из рис. 4, б. Это может указывать на то, что часть углеродной фазы не догорает в процессе СВС. Важно отметить, что изначально аморфная сажа, взятая в качестве

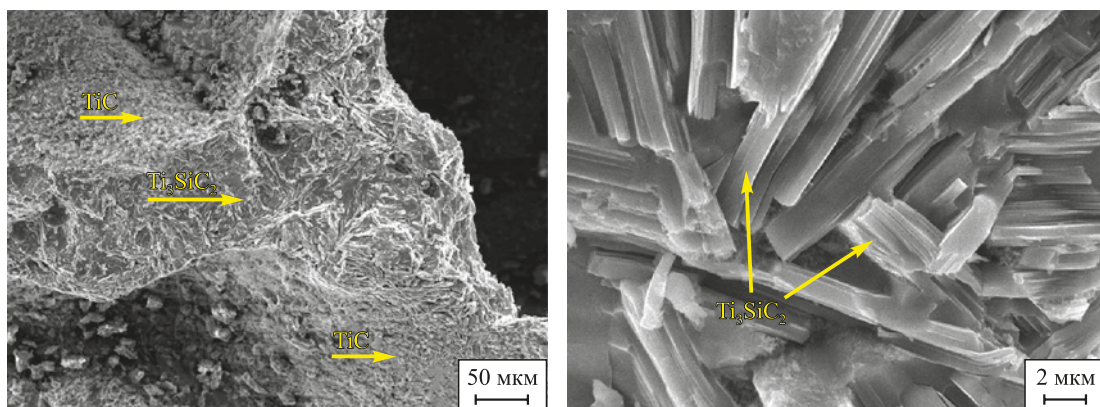


Рис. 3. СЭМ-изображения микроструктуры образца, синтезированного из системы 3Ti-1,25Si-2C + 0,1Al

Fig. 3. SEM images of the microstructure of the sample synthesized from the 3Ti-1.25Si-2C + 0.1Al system

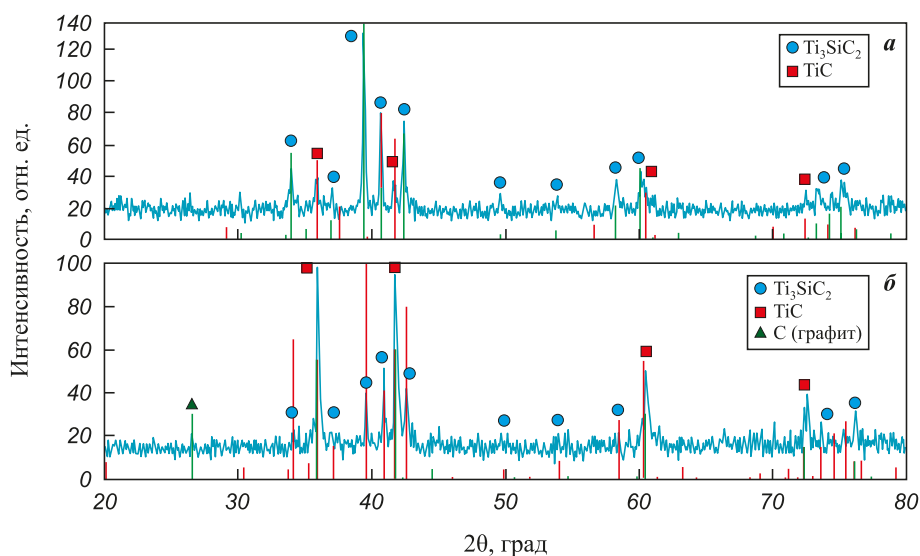


Рис. 4. Дифрактограммы систем 3Ti-1,25Si-2C + 0,1Al (а) и 3Ti-1,00Si-2C + 0,05Al (б)

Fig. 4. XRD patterns of the 3Ti-1.25Si-2C + 0.1Al (a) and 3Ti-1.00Si-2C + 0.05Al (b) systems

реагента в исходной СВС-шихте, приобретает структуру графита, т.е. графитизируется в ходе горения. Процесс графитизации аморфной сажи в СВС-системе Ti-C ранее описан в [37; 38]. Кроме того, некоторые пики Ti₃SiC₂ незначительно смещены, что может указывать на частичное вхождение атомов Al в структуру Ti₃SiC₂ в процессе СВС, что отражалось в литературе ранее [23].

Далее рассмотрено получение пористых образцов с использованием химических соединений в системе TiSi-C в количестве 10, 50 и 100 % взамен элементарных порошков Ti, Si. Анализ дифрактограмм полученных образцов показал, что такая замена приводит к увеличению содержания побочных фаз по сравнению с количеством МАХ-фазы (рис. 5). Также появляется новая побочная фаза SiC. Наибольшее содержание МАХ-фазы Ti₃SiC₂ в продукте достигает 56 % при замене кремния на TiSi₂ в количестве

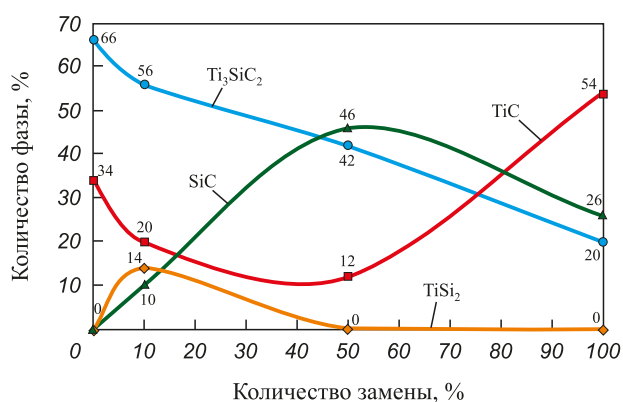


Рис. 5. Зависимость содержания фаз в продукте СВС от степени замещения Si и Ti на TiSi₂ в исходной шихтовой смеси 3Ti-1Si-2C

Fig. 5. Dependence of the phase composition of the SHS product on the degree of Si and Ti substitution by TiSi₂ in the 3Ti-1Si-2C green mixture

10 %. Однако при увеличении доли TiSi₂ до 100 % в исходной шихте содержание МАХ-фазы Ti₃SiC₂ в продукте уменьшается до 20 %. Для сравнения, при СВС образцов из элементных порошков Ti, Si и C в стехиометрическом соотношении максимальное содержание МАХ-фазы составляет 66 % [25]. Такой результат может быть связан с недостатком температуры в ходе СВС, из-за чего время существования расплава Ti–Si уменьшается, и процесс структурообразования Ti₃SiC₂ не успевает завершиться.

Выводы

1. Установлено, что совместные добавки Si и Al в системе 3Ti–1,25Si–2C + 0,1Al существенно повышают содержание Ti₃SiC₂, достигая ~89 об. % при СВС под слоем песка без использования реактора с защитной атмосферой.

2. Показано, что добавки Cu и Cr в системах 3Ti–1Si–2C + 0,1Cu и 3Ti–1Si–2C + 0,1Cr приводят к практически полному отсутствию Ti₃SiC₂ в СВС-продукте.

3. Выявлено, что частичная (10 и 50 %) и полная (100 %) замены элементных порошковых реагентов Ti, Si на соединение TiSi₂ приводят к значительному снижению выхода целевой МАХ-фазы в результате СВС на воздухе.

4. Вероятно, что с помощью дальнейшей оптимизации системы 3Ti–1,25Si–2C + 0,1Al по фракционному составу исходных порошковых реагентов, а также с учетом масштабного фактора можно будет добиться содержания Ti₃SiC₂ выше 90 % в условиях безреакторного СВС.

Список литературы / References

- Barsoum M.W. MAX phases: Properties of machinable ternary carbides and nitrides. Weinheim: Wiley-VCH, 2013. P.188–197. <https://doi.org/10.1002/9783527654581>
- Gonzalez-Julian J. Processing of MAX phases: From synthesis to applications. *Journal of the American Ceramic Society*. 2020;104:659–690. <https://doi.org/10.1111/jace.17544>
- Wu Q., Li C., Tang H. Surface characterization and growth mechanism of laminated Ti₃SiC₂ crystals fabricated by hot isostatic pressing. *Applied Surface Science*. 2010;256(23):6986–6990. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.05.012>
- Liu X., Zhang H., Jiang Y., He Y. Characterization and application of porous Ti₃SiC₂ ceramic prepared through reactive synthesis. *Materials and Design*. 2015;79:94–98. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.03.061>
- El-Raghy T., Wiederhorn S., Luecke W., Radovic M., Barsoum M. Effect of temperature, strain rate and grain size on the mechanical response of Ti₃SiC₂ in tension. *Acta Materialia*. 2002;50(6):1297–1306. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(01\)00424-4](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00424-4)
- He X., Bai Y., Li Y., Zhu C., Kong X. In situ synthesis and mechanical properties of bulk Ti₃SiC₂/TiC composites by SHS/PHIP. *Materials Science and Engineering A*. 2010;527(18–19):4554–4559. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.04.006>
- 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>
- Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: Учеб. пособие. Под ред. В.Н. Анциферова. М.: Машиностроение-1, 2007. 567 с.
- Umerov E.R., Latukhin E.I., Amosov A.P., Kichaev P.E. Preparation of Ti₃SiC₂–Sn(Pb) cermet by SHS of Ti₃SiC₂ porous skeleton with subsequent spontaneous infiltration with Sn–Pb melt. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2023;32(1):30–35. <https://doi.org/10.3103/S1061386223010089>
- Feng A., Orling T., Munir Z.A. Field-activated pressure-assisted combustion synthesis of polycrystalline Ti₃SiC₂. *Journal of Materials Research*. 1999;14(3):925–939. <https://doi.org/10.1557/JMR.1999.0124>
- Du Y., Schuster J.C., Seifert H.J., Aldinger F. Experimental investigation and thermodynamic calculation of the titanium–silicon–carbon system. *Journal of the American Ceramic Society*. 2000;83(1):197–203. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01170.x>
- Амосов А.П., Латухин Е.И., Рябов А.М. О применении процесса СВС для получения композита Ti₃SiC₂–Ni. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2018;(4):48–61. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2018-4-48-61>
Amosov A.P., Latukhin E.I., Ryabov A.M. SHS process application in Ti₃SiC₂–Ni composite fabrication. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2018;(4):48–61. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2018-4-48-61>
- Konovalikhin S.V., Kovalev D.Yu., Sytshev A.E., Vадченко S.G., Shchukin A.S. Formation of nanolaminate structures in the Ti–Si–C system: A crystallochemical study. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2014;23(4):216–220. <https://doi.org/10.3103/S1061386214040049>
- Каченюк М.Н. Формирование структуры и свойств керамических материалов на основе соединений титана, циркония, кремния при консолидации искровым плазменным спеканием. Дисс. д.т.н. Пермь: 2022. 283 с.
- Meng F., Liang B., Wang M. Investigation of formation mechanism of Ti₃SiC₂ by self-propagating high-temperature synthesis. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2013;41:152–161. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.03.005>
- Hwang S.S., Lee S.C., Han J., Lee D., Park S. Machinability of Ti₃SiC₂ with layered structure synthesized by hot pressing mixture of TiC_x and Si powder. *Journal of the European Ceramic Society*. 2012;32(12):3493–3500. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.021>

17. Yeh C.-L., Lai K.-L. Effects of TiC, Si, and Al on combustion synthesis of Ti₃SiC₂/TiC/Ti₃Si₂ composites. *Materials*. 2023;16(18):6142. <https://doi.org/10.3390/ma16186142>
18. Li S.-B., Xie J.-X., Zhang L.-T., Cheng L.-F. In situ synthesis of Ti₃SiC₂/SiC composite by displacement reaction of Si and TiC. *Materials Science and Engineering A*. 2004;381(1-2):51–56. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.03.046>
19. Zhang Z.F., Sun Z.M., Hashimoto H., Abe T. A new synthesis reaction of Ti₃SiC₂ through pulse discharge sintering Ti/SiC/TiC powder. *Scripta Materialia*. 2001;45(12):1461–1467. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(01\)01184-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(01)01184-8)
20. Yeh C.L., Shen Y.G. Effects of SiC addition on formation of Ti₃SiC₂ by self-propagating high-temperature synthesis. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008;461(1-2):654–660. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.07.088>
21. Yeh C.L., Shen Y.G. Effects of TiC addition on formation of Ti₃SiC₂ by self-propagating high-temperature synthesis. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008;458(1-2):286–291. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.04.225>
22. Sun Z.M., Murugaiah A., Zhen T., Zhou A., Barsoum M.W. Microstructure and mechanical properties of porous Ti₃SiC₂. *Acta Materialia*. 2005;53(16):4359–4366. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.05.034>
23. Gubarevich A.V., Tamura R., Maletaski J., Yoshida K., Yano T. Effect of aluminium addition on yield and microstructure of Ti₃SiC₂ prepared by combustion synthesis method. *Materials Today: Proceedings*. 2019;16:102–108. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.05.244>
24. Yeh C.L., Lai K.L. Effects of excess Si and Al on synthesis of Ti₃SiC₂ by self-sustaining combustion in the Ti–Si–C–Al system. *Journal of the Australian Ceramic Society*. 2024;60(3):959–969. <https://doi.org/10.1007/s41779-023-00947-y>
25. Davydov D.M., Umerov E.R., Amosov A.P., Latukhin E.I. Influence of starting reagents on the formation of Ti₃SiC₂ porous skeleton by SHS in air. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2024;33(1):26–32. <https://doi.org/10.3103/S1061386224010023>
26. Wakelkamp W.J.J., van Loo F.J.J., Metselaar R. Phase relations in the Ti–Si–C system. *Journal of the European Ceramic Society*. 1991;8(3):135–139. [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(91\)90067-A](https://doi.org/10.1016/0955-2219(91)90067-A)
27. Tabares E., Jiménez-Morales A., Tsipas S.A. Study of the synthesis of MAX phase Ti₃SiC₂ powders by pressureless sintering. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 2021;60(1):41–52. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2020.01.004>
28. Лепакова О.К., Итин В.И., Астафурова Е.Г., Еркаев П.А., Китлер В.Д., Афанасьев Н.И. Синтез, фазовый состав, структура и прочностные свойства пористых материалов на основе соединения Ti₃SiC₂. *Физическая мезомеханика*. 2016;19(2):108–113.
- Lepakova O.K., Itin V.I., Astafurova E.G., Erkaev P.A., Kitler V.D., Afanasyev N.I. Synthesis, phase composition, structure and strength properties of porous materials based on Ti₃SiC₂ compound. *Fizicheskaya mezhmekhanika*. 2016;19(2):108–113. (In Russ.).
29. Zhou C.L., Ngai T.W.L., Lu L., Li Y.Y. Fabrication and characterization of pure porous Ti₃SiC₂ with controlled porosity and pore features. *Materials Letters*. 2014;131:280–283. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.05.198>
30. El Saeed M.A., Deorsola F.A., Rashad R.M. Optimization of the Ti₃SiC₂ MAX phase synthesis. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2012;35:127–131. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.05.001>
31. Eremenko V.N., Buyanov Y.I., Prima S.B. Phase diagram of the system titanium–copper. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 1966;5(6):494–502. <https://doi.org/10.1007/BF00775543>
32. Olesinski R.W., Abbaschian G.J. The Cu–Si (copper–silicon) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1986;7(2):170–178. <https://doi.org/10.1007/BF02881559>
33. Zhou Y., Gu W. Chemical reaction and stability of Ti₃SiC₂ in Cu during high-temperature processing of Cu/Ti₃SiC₂ composites. *International Journal of Materials Research*. 2004;95(1):50–56. <https://doi.org/10.3139/146.017911>
34. Amosov A.P., Latukhin E.I., Ryabov A.M., Umerov E.R., Novikov V.A. Application of SHS process for fabrication of copper–titanium silicon carbide composite (Cu–Ti₃SiC₂). *Journal of Physics: Conference Series*. 2018;1115(4):042003. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1115/4/042003>
35. Murray J.L. The Cr–Ti (chromium–titanium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1981;2(2):174–181. <https://doi.org/10.1007/BF02881474>
36. Gokhale A.B., Abbaschian G.J. The Cr–Si (chromium–silicon) system. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 1987;8(5):474–484. <https://doi.org/10.1007/BF02893156>
37. Щербakov В.А., Грядуннов А.Н., Карпов А.В., Сачкова Н.В., Сычев А.Е. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композитов TiC + xC. *Неорганические материалы*. 2020;56(6):598–602. <https://doi.org/10.31857/s0002337x20060111>
- Shcherbakov V.A., Gryadunov A.N., Karpov A.V., Sachkova N.V., Sychev A.E. Self-propagating high-temperature synthesis of TiC + xC composites. *Inorganic Materials*. 2020;56(6):567–571. <https://doi.org/10.1134/S0020168520060102>
38. Umerov E.R., Amosov A.P., Latukhin E.I., Novikov V.A. SHS of TiC–graphite porous composites and carbon graphitization. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2025;34(1):42–49. <https://doi.org/10.3103/S1061386224700407>

Сведения об авторах



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

ORCID: 0000-0002-2050-6899

E-mail: umeroff2017@yandex.ru

Шамиль Акдасович Кадямов – аспирант кафедры МПМН, СамГТУ

ORCID: 0009-0005-6578-367X

E-mail: leader2310@mail.ru

Денис Михайлович Давыдов – к.т.н., мл. науч. сотрудник кафедры МПМН, СамГТУ

ORCID: 0000-0001-5469-8588

E-mail: davidov@npsamara.ru

Евгений Иванович Латухин – к.т.н., доцент кафедры МПМН, СамГТУ

ORCID: 0000-0002-2071-3521

E-mail: evgelat@yandex.ru

Александр Петрович Амосов – д.ф.-м.н., проф., зав. кафедрой МПМН, СамГТУ

ORCID: 0000-0003-1994-5672

E-mail: egundor@yandex.ru

Information about the Authors

Emil R. Umerov – Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher of the Department of metal science, powder metallurgy, nanomaterials (MPMN), Samara State Technical University (SamSTU)

ORCID: 0000-0002-2050-6899

E-mail: umeroff2017@yandex.ru

Shamil A. Kadyamov – Postgraduate Student of the Department of MPMN, SamSTU

ORCID: 0009-0005-6578-367X

E-mail: leader2310@mail.ru

Denis M. Davydov – Cand. Sci. (Eng.), Junior Researcher of the Department of MPMN, SamSTU

ORCID: 0000-0001-5469-8588

E-mail: davidov@npsamara.ru

Evgeny I. Latukhin – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department of MPMN, SamSTU

ORCID: 0000-0002-2071-3521

E-mail: evgelat@yandex.ru

Aleksandr P. Amosov – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Head of the Department of MPMN, SamSTU

ORCID: 0000-0003-1994-5672

E-mail: egundor@yandex.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

Э. Р. Умеров – определение задачи работы, проведение экспериментов, написание статьи.

Ш. А. Кадямов – подготовка шихтовых смесей и синтез образцов, участие в обсуждении результатов.

Д. М. Давыдов – исследование микроструктуры, фазовый анализ образцов, участие в обсуждении результатов.

Е. И. Латухин – участие в проведении экспериментов и обсуждении результатов, написание статьи.

А. П. Амосов – определение цели работы, участие в обсуждении результатов, редактирование статьи.

E. R. Umerov – formulation of the research problem, conducting experiments, writing the manuscript.

Sh. A. Kadyamov – preparation of charge mixtures and synthesis of samples, participation in the discussion of the results.

D. M. Davydov – microstructural examination and phase analysis of the samples, participation in the discussion of the results.

E. I. Latukhin – participation in the experiments and discussion of the results, writing the manuscript.

A. P. Amosov – definition of the aim of the study, participation in the discussion of the results, manuscript editing.

Статья поступила 21.04.2025 г.
Доработана 12.05.2025 г.
Принята к публикации 15.05.2025 г.

Received 21.04.2025
Revised 12.05.2025
Accepted 15.05.2025



УДК 666.3

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-6-36-43>

Научная статья

Research article



Получение оптически прозрачного граната YAG:Ru

В. Е. Супрунчук[✉], А. А. Кравцов, В. А. Лапин,
Ф. Ф. Малявин, Д. П. Бедраков

Северо-Кавказский федеральный университет
Россия, 355000, г. Ставрополь, ул. Пушкина, 1а

✉ vikasuprunchuk@gmail.com

Аннотация. В ходе работы осуществлен синтез керамики на основе иттрий-алюминиевого граната (YAG), легированного атомами рутения. Порошок-прекурсор получен методом соосаждения. Легирующий агент в виде хлорида рутения (III) вводили на разных технологических стадиях: в ходе синтеза порошков-прекурсоров и на этапе деагломерации керамического порошка, с формированием двух серий образцов. Методом рентгенофазного анализа изучали фазовый состав готовой керамики. Согласно полученным данным присутствие вторичных и примесных фаз не выявлено. С помощью дифференциально-термического анализа установлено снижение катионной однородности порошка-прекурсора. При введении рутения в структуру граната наблюдалось смещение экзотермического пика его кристаллизации в сторону больших температур. Спекание образцов керамики осуществляли при температуре 1815 °С в течение 20 ч с последующим отжигом на воздухе при $t = 1500$ °С, $\tau = 2$ ч. При определении оптических характеристик керамических материалов было установлено, что способ введения лигатуры приводит к изменению показателя светопропускания, а также снижению энергии запрещенной зоны. Показатель светопропускания керамики на длине волны 1100 нм для нелегированного иттрий-алюминиевого граната составил 77,04 %, а для керамических образцов, содержащих рутений, этот показатель снизился до 65,1 и 74,5 % в зависимости от способа введения примесных ионов. Энергию запрещенной зоны образцов рассчитывали из дифференциальных спектров поглощения: ширина запрещенной зоны для чистого граната составила 4,92 эВ, а для легированного – она снизилась до минимального значения 4,4 эВ.

Ключевые слова: YAG:Ru, керамика, оптические свойства, энергия запрещенной зоны, метод соосаждения, керамический порошок

Благодарности: Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда, проект № 24-73-00023 (<https://rscf.ru/project/24-73-00023>).

Для цитирования: Супрунчук В.Е., Кравцов А.А., Лапин В.А., Малявин Ф.Ф., Бедраков Д.П. Получение оптически прозрачного граната YAG:Ru. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2025;19(6):36–43. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-6-36-43>

Synthesis of optically transparent YAG:Ru ceramics

V. E. Suprunchuk, A. A. Kravtsov, V. A. Lapin,
F. F. Malyavin, D. P. Bedrakov

North-Caucasus Federal University
1a Pushkin Str., Stavropol 355000, Russia

✉ vikasuprunchuk@gmail.com

Abstract. Yttrium–aluminum garnet (YAG) ceramics doped with ruthenium atoms were synthesized in this study. The precursor powder was obtained by the coprecipitation method. The dopant, in the form of ruthenium (III) chloride, was introduced at different technological stages: during precursor powder synthesis and during deagglomeration of the ceramic powder, resulting in two series of samples. The phase composition of the sintered ceramics was examined by X-ray diffraction (XRD). According to the obtained

data, no secondary or impurity phases were detected. Differential thermal analysis (DTA) revealed a decrease in the cationic homogeneity of the precursor powder. Incorporation of ruthenium into the YAG structure led to a shift of the exothermic crystallization peak toward higher temperatures. The ceramic samples were sintered at 1815 °C for 20 h, followed by annealing in air at 1500 °C for 2 h. Optical characterization of the ceramics showed that the method of dopant introduction affected both the optical transmittance and the band gap energy. The transmittance at 1100 nm for undoped YAG ceramics was 77.04 %, while for the ruthenium-containing samples it decreased to 65.1 and 74.5 %, depending on the dopant incorporation route. The band gap energy was determined from differential absorption spectra: for pure YAG it was 4.92 eV, and for the Ru-doped ceramics it decreased to a minimum of 4.4 eV.

Keywords: YAG:Ru, ceramics, optical properties, band gap energy, coprecipitation method, ceramic powder

Acknowledgements: This study was supported by the Russian Science Foundation, Project No. 24-73-00023 (<https://rscf.ru/project/24-73-00023>).

For citation: Suprunchuk V.E., Kravtsov A.A., Lapin V.A., Malyavin F.F., Bedrakov D.P. Synthesis of optically transparent YAG:Ru ceramics. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2025;19(6):36–43. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-6-36-43>

Введение

Иттрий-алюминиевый гранат (YAG) представляет собой кристаллический материал с кубической структурой, который обладает высокими теплопроводностью и химической стабильностью, а также хорошими физическими и оптическими характеристиками. Эти свойства обеспечивают возможность его широкого применения в промышленности. Так, YAG используется в большинстве лазерных установок [1], светодиодах, оптических и электронных устройствах. Он может существовать в моно- или поликристаллической форме. Поликристаллические материалы, легированные редкоземельными металлами, набирают популярность и выступают в качестве альтернативы монокристаллам [2], при производстве которых возникают сложности достижения однородности легирования [3].

В отличие от монокристаллов технология изготовления керамики позволяет получить материал не только с равномерным атомарным распределением легирующего агента, но и заданных размеров и форм. В настоящее время большое внимание уделяется легированию иттрий-алюминиевого граната 3-валентными редкоземельными ионами [4]. Введение примесных ионов осуществляется в соответствии с критериями размера и заряда замещающих гранатообразующих ионов [5]. Известно, что легирование и вариация количественного содержания легирующего агента приводят к изменению оптических [6], механических и тепловых свойств материала [4; 7].

Рутений относится к 4d-катионам и является привлекательным легирующим агентом. Разнообразие его электронных состояний позволяет обеспечить матрице уникальные электронные, магнитные [8], фоторефрактивные и фотохромные свойства [9; 10]. Большинство исследований применения Ru направлены на разработку катализаторов [11; 12], металлических электропроводящих покрытий для электрохимических газовых сенсоров [13], хроматографи-

ческих детекторов [14]. В керамических материалах рутений водится в матрицу для повышения электронной проводимости [15; 16], диэлектрической проницаемости [17], изменения электрического сопротивления материала [18] и применяется при разработке и создании керамических среднетемпературных ионно-транспортных мембран [19].

Хорошо изучено поведение Ru в некоторых оксидных системах, например в структурах перовскита $A\text{A}'_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ [12; 16; 20]. Однако информации о создании оптически прозрачной керамики YAG:Ru в литературных источниках не найдено. Вероятно, что введение рутения в структуру граната позволит целенаправленно изменять оптические свойства матрицы YAG.

Целью данной работы являлось получение оптически прозрачной керамики YAG:Ru с подбором оптимального способа ее синтеза. Ранее нами была установлена возможность включения Ru в структуру граната при синтезе керамического порошка [21]. Дальнейшее изучение материала YAG:Ru позволит определить возможность его применения при производстве поликристаллических оптических изоляторов, поглотителей и светодиодов. В связи с этим в данной работе были синтезированы составы YAG:Ru при варьировании способа введения рутения в структуру граната и исследовано влияние его добавки на микроструктурные свойства и фазовые превращения порошков, а также фазовый состав и оптические свойства готовой керамики.

Материалы и методы исследования

Синтез керамических материалов осуществляли с использованием следующих реагентов:

- аммиак (25 %, ОЧ, SigmaTek, Россия);
- хлорид алюминия гексагидрат (99 %, Неваторг, Россия);
- хлорид рутения (III) (99 %, Anhui herman impex Co. ltd, Китай);

- хлорид иттрия гексагидрат (99,9 %, Неваторг, Россия);
- сульфат аммония (99 %, Ставреахим, Россия);
- изопропиловый спирт (99,7 %, ООО «Химпром», Россия);
- хлорид кальция (99 %, Вектон, Россия);
- хлорид магния (99,9 %, Интерхим, Россия).

Для приготовления растворов применяли деионизированную воду.

Для определения оптимального способа введения легирующего агента было получено 3 вида образцов: S_0 – чистый YAG; S_Ru представляет собой YAG:Ru, где легатура была введена на этапе получения порошков-прекурсоров; S_0 Ru–YAG:Ru, где легирование осуществлялось на этапе измельчения керамического порошка в шаровой мельнице.

Порошки-прекурсоры S_0 и S_Ru синтезировали методом осаждения. Для этого растворы солей (иттрия и алюминия для обр. S_0 и иттрия, алюминия и рутения для обр. S_Ru) добавляли по каплям к раствору осадителя (2,7 % аммиака) с помощью перистальтического насоса. Также в растворе солей содержался $\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2$ в концентрации 0,08 М. Полученный в результате синтеза осадок промывали раствором 0,045 М $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, затем изопропиловым спиртом и высушивали в сушильном шкафу при 60 °С в течение 15 ч. Высушенный осадок протирали через сито (200 меш), измельчали и вводили в него спекающие добавки. Измельчение осуществляли в планетарной шаровой мельнице Pulverisette 5 (Fritsch, Германия) с помощью корундовых шаров диаметром 2 мм в течение 30 мин со скоростью 150 об/мин. В качестве размольной среды использовали 0,2 М раствора $\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2$. Массовое соотношение размольной среды, размольных тел и порошка составляло 4,5:4,5:1,0. Спекающими добавками служили MgO и CaO в количестве по 0,1 ат. %. Полученные порошки отжигали на воздухе при температуре 1150 °С в течение 2 ч в высокотемпературной печи Nabertherm 40/17 (Германия).

Керамический порошок обр. S_0 делили на 2 части и в одну из них вводили заданное количество хлорида рутения. Все образцы порошков измельчали с применением корундовых шаров диаметром 1 мм на планетарной шаровой мельнице при массовом соотношении размольной среды размольных тел и керамического порошка 3,5:5,5:1,0. Измельчение осуществляли в течение 20 мин со скоростью 150 об/мин. Полученную суспензию высушивали и протирали через сито (200 меш), после чего порошки подвергали одноосному прессованию (50 МПа) и спекали в условиях вакуума при $t = 1815$ °С течение 20 ч. Образцы шлифовали до толщины $2 \pm 0,1$ мм, полировали с помощью установки QPol-250 и отжигали на воздухе при $t = 1500$ °С в течение 2 ч (Nabertherm 40/17).

Гранулометрический состав полученных порошков изучали методом лазерного дифракционного анализа (LDA) на анализаторе SALD-7500 nano (Shimadzu, Япония). Морфологию керамических образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) MIRA3–LMH (Tescan, Чехия) с системой определения элементного состава AZtecEnergy Standard/X-max 20. Удельную поверхность порошков определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) на анализаторе 3Flex (Micromeritics, США) по адсорбции азота при $T = 77$ К.

Термическое поведение исходных порошков исследовали с помощью дифференциального термического анализа (ДТА) и термогравиметрического анализа (ТГ) на приборе STA 449 F5 Jupiter (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Германия) в интервале температур 20–1300 °С в токе воздуха (25 °С/мин). Фазовый состав керамики оценивали с использованием рентгеновского дифрактометра TD-3700 (Tongda, Китай), оснащенного медным анодом ($\text{CuK}_\alpha = 1,5406$ Å).

Коэффициенты пропускания света в диапазоне длин волн $\lambda = 200\div1100$ нм регистрировали с помощью спектрофотометра СФ-56 (ОКБ-Спектр, Россия).

Результаты и их обсуждение

На первом этапе работы были синтезированы порошки-прекурсоры YAG и YAG:Ru и исследованы их дисперсные составы. На рис. 1 представлены кумулятивные кривые распределения частиц порошков по размерам. В обоих случаях наблюдалось мономодальное их распределение с близкими показателями. Так, значения d_{50} для порошков-прекурсоров S_0 и S_Ru составили 2,3 и 2,6 мкм соответственно, что свидетельствует о низком влиянии катионного состава порошков на их дисперсию.

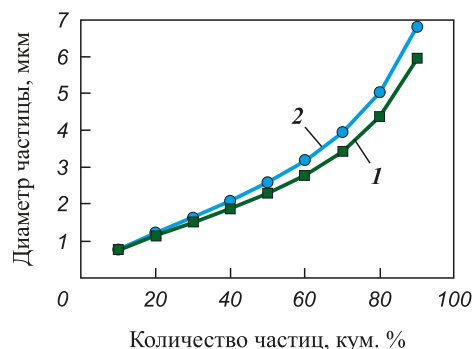


Рис. 1. Кумулятивные кривые распределения частиц порошков-прекурсоров образцов S_0 (1) и S_Ru (2)

Fig. 1. Cumulative particle-size distribution curves of precursor powders S_0 (1) and S_Ru (2)

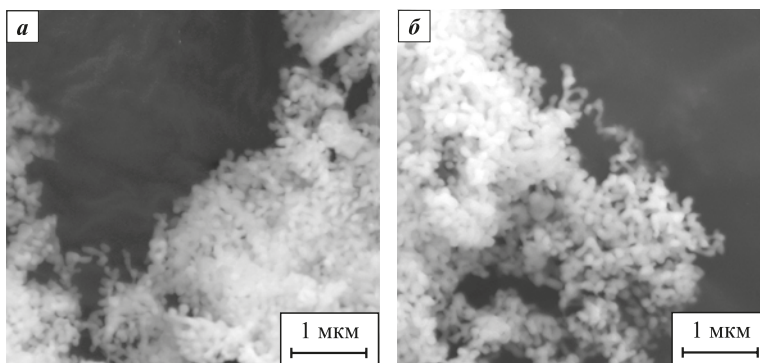


Рис. 2. СЭМ-изображения керамических порошков S_0 (а) и S_Ru (б)

Fig. 2. SEM images of ceramic powders S_0 (a) and S_Ru (b)

Морфологию керамических порошков YAG и YAG:Ru исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. Согласно полученным результатам (рис. 2) частицы порошков формируют неплотные крупные агломераты с детектируемыми отдельными частицами. Они имеют вытянутую форму и могут состоять из нескольких кристаллитов, связанных перешейками. Отмечено отсутствие различий в морфологии образцов S_0 и S_Ru.

Удельная площадь поверхности обоих образцов также имела схожие значения: 11,06 м²/г для YAG и 10,28 м²/г для YAG:Ru, что указывает на разветвленность их поверхности. Таким образом, добавка рутения не привела к изменению морфологических характеристик керамических порошков.

На рис. 3 представлены кривые термического анализа порошков-прекурсоров S_0 и S_Ru. В обоих случаях происходит значительное снижение массы образцов. Первая область критической потери массы

(около 30 %) наблюдается при $t = 100 \div 450$ °С, что может быть связано с удалением адсорбированной и молекулярно-связанной воды, аммиака, нитро-групп [22; 23], о чем свидетельствует эндотермический пик при 200 °С. Вторая область потери массы зафиксирована в диапазоне от 900 до 1100 °С, в котором находятся 2 эндотермических и 1 экзотермический пики. Эндотермические пики обусловлены разложением сульфатов, оксисульфатов и десорбцией сульфатных групп [24], а экзотермический пик при $t = 940$ °С связан с кристаллизацией YAG [25]. При введении рутения в структуру граната наблюдается его смещение в сторону больших температур. Повышение температуры кристаллизации Ru-содержащего образца может быть связано со снижением катионной однородности порошка-прекурсора. Уширение пика, в свою очередь, может свидетельствовать о формировании промежуточных фаз с последующей кристаллизацией YAG.

Фазовый состав керамики исследовали после вакуумного спекания керамических порошков S_0, S_Ru и S_0_Ru при $t = 1815$ °С в течение 20 ч. С помощью рентгенофазного анализа (рис. 4) установлено, что полученные материалы представляют собой однофазные твердые растворы со структурой граната без вторичных фаз. Присутствия Ru-содержащих примесных фаз, в том числе RuO₂, не обнаружено, что свидетельствует о идентичности структуры полученных гранатов независимо от способа введения рутения.

На следующем этапе работ исследовали оптические характеристики полученной керамики. Предварительно все образцы отжигали на воздухе в течение 2 ч при $t = 1500$ °С. Спектры их светопропускания измеряли в диапазоне 200–1100 нм (рис. 5, а). Показатели линейного светопропускания на длине волны 1100 нм составили 77,04 % для керамики YAG, 65,1 % для S_Ru и 74,5 % для S_0_Ru. Согласно полученным данным по коэффициенту светопропускания добавка рутения в структуру граната

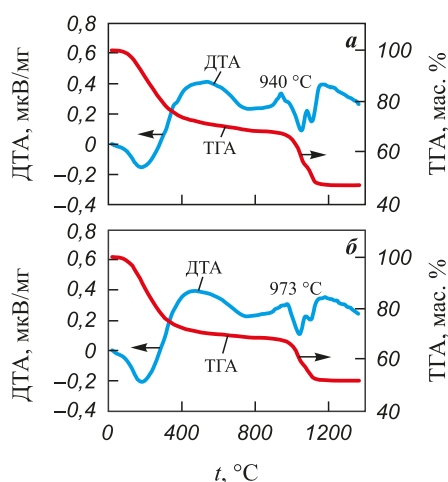


Рис. 3. Кривые термогравиметрического (ТГА) и дифференциального термического (ДТА) анализов порошков-прекурсоров S_0 и S_Ru

Fig. 3. Thermogravimetric (TGA) and differential thermal analysis (DTA) curves of precursor powders S_0 and S_Ru

приводит к снижению прозрачности материала, причем в большей степени – при введении рутения на стадии осаждения гидроксидов.

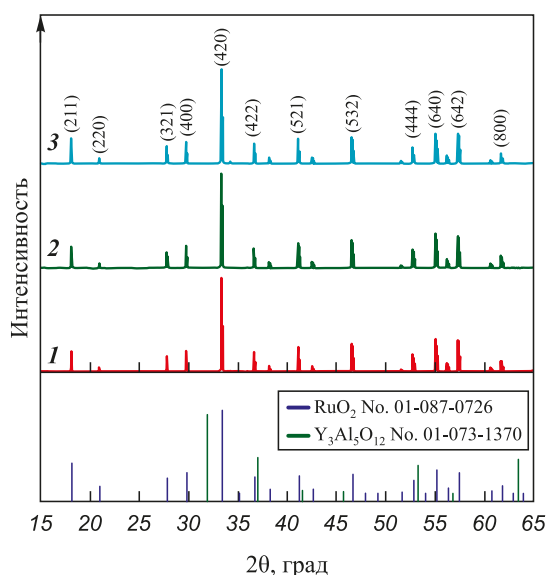


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы керамики S_0 (1), S_Ru (2) и S_0_Ru (3)

Fig. 4. XRD patterns of YAG ceramics S_0 (1), S_Ru (2), and S_0_Ru (3)

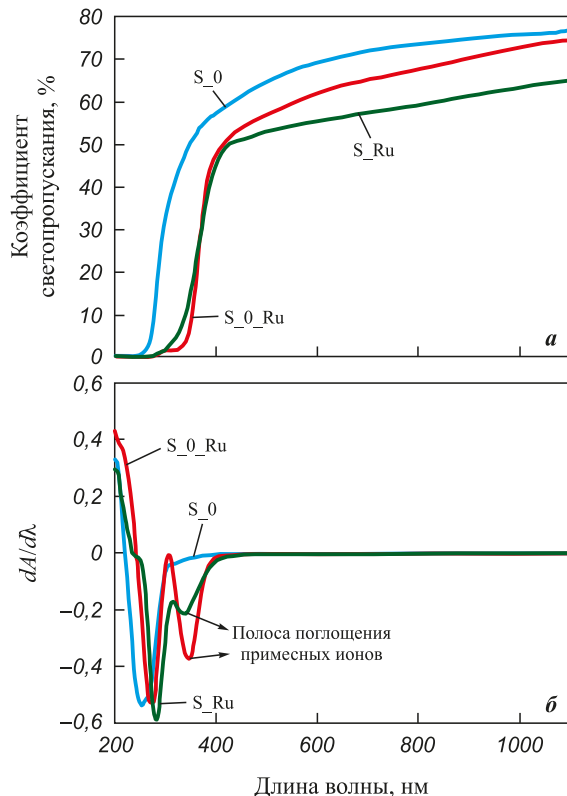


Рис. 5. Спектры светопропускания (а) и дифференциальный спектр поглощения (б)

Fig. 5. Optical transmittance spectra (a) and differential absorption spectrum (b) of YAG ceramics

Снижение светопропускания наблюдалось во всем исследуемом диапазоне длин волн ($\lambda = 200\div1100$ нм), что может быть связано с изменением окраски образцов в результате введения рутения в структуру граната (рис. 6). Серый цвет образцов, вероятно, обусловлен образованием кислородных вакансий, которые могут формировать центры окраски в результате ассоциации со свободными электронами и частично сохраняются после отжига на воздухе [26]. Поэтому изменение окраски в данном случае связано с вводимым примесным ионом.

Кроме того, установлено смещение края полосы поглощения, что может быть связано с разупорядочением структуры матрицы в результате легирования граната рутением и изменением энергии запрещенной зоны. Последняя была рассчитана из спектров поглощения, которые были получены из спектров светопропускания [27] и дифференцированы (см. рис. 5, б). Дифференциальный спектр поглощения (график скорости изменения поглощения (d_A) от изменения длины волны (d_λ) чистого YAG имеет один край поглощения, и ширина запрещенной зоны в нем составила 4,92 эВ. У образцов S_Ru и S_0_Ru наблюдались 2 края поглощения, что вероятно, определяется собственным поглощением ионов рутения в результате перехода $Ru^{3+} \rightarrow Ru^{4+}$. Энергия запрещенной зоны образцов S_Ru и S_0_Ru составила 4,4 и 4,54 эВ соответственно.

Таким образом, материал, полученный при введении легирующего агента на стадии деагломерации керамического порошка, имеет более высокий показатель светопропускания и меньший сдвиг края полосы поглощения, что позволяет определить данный способ получения керамики YAG:Ru как наиболее оптимальный.

Закключение

Таким образом, осуществлен синтез керамических порошков YAG:Ru методом совместного осаждения солей и определены оптимальные условия

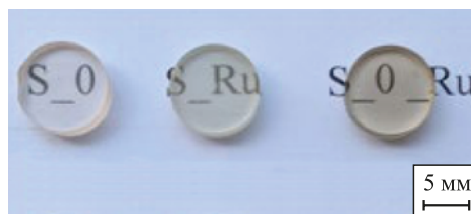


Рис. 6. Фотографии образцов керамики S_0, S_Ru и S_0_Ru
Режим съемки: камера Pixel 8 Pro ISO 41, f/1.95; выдержка 1/336 с;
дневное освещение (D65); контроль: образец S_0

Fig. 6. Photographs of ceramic samples S_0, S_Ru, and S_0_Ru
Captured with Pixel 8 Pro, ISO 41, f/1.95, exposure 1/336 s,
D65 daylight; reference sample: S_0

введения хлорида рутения в систему. По данным ДТА при добавке рутения в структуру граната наблюдается смещение экзотермического пика формирования YAG в сторону больших температур, что может быть следствием снижения катионной однородности порошка-прекурсора YAG. Рутений в структуре граната также снижает светопропускание керамики во всем исследуемом диапазоне длин волн (от 200 до 1100 нм): с 77,04 % для нелегированного YAG до минимального значения 65,1 % для YAG:Ru.

Керамика, полученная при введении легирующего агента на стадии деагломерации керамического порошка, имеет более высокий показатель линейного светопропускания (74,5 %) и меньший сдвиг края полосы поглощения: с 4,92 эВ для чистого YAG до 4,54 эВ для YAG:Ru, что делает этот метод синтеза керамики YAG:Ru предпочтительным.

Несмотря на то, что введение рутения в керамическую матрицу YAG приводит к снижению показателя линейного светопропускания, преимуществом керамики YAG:Ru является изменение оптической активности материала по сравнению с чистым гранатом. Такие свойства, как изменение ширины запрещенной зоны и повышение поглощения, могут быть полезны при разработке широкополосных поглотителей нейтральных светофильтров или пассивных оптических ограничивающих устройств.

Список литературы / References

1. Ikesue A., Aung Y.L., Taira T., Kamimura T., Yoshida K., Messing G.L., Progress in ceramic lasers. *Annual Review of Materials Research*. 2006;36:397–429. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.36.011205.152926>
2. Ali H., Masschelein P., Bruyere S., Pigeat P., Dauscher A., Rinnert H., Horwat D., Khedr M.A., Giba A.E. White light emission from Sm-doped YAG ceramic controlled by the excitation wavelengths. *Optics & Laser Technology*. 2021;142:107223. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2021.107223>
3. Lu J., Prabhu M., Song J., Li C., Xu J., Ueda K., Kaminskii A.A., Yagi H., Yanagitani T. Optical properties and highly efficient laser oscillation of Nd:YAG ceramics. *Applied Physics B: Lasers and Optics*. 2000;71(4):469–473. <https://doi.org/10.1007/s003400000394>
4. Timoshenko A.D., Matvienko O.O., Doroshenko A.G., Parkhomenko S.V., Vorona I.O., Kryzhanovska O.S., Safonova N.A., Vovk O.O., Tolmachev A.V., Baumer V.N., Matolínová I., Hau S., Gheorghe C., Yavetskiy R.P. Highly-doped YAG:Sm³⁺ transparent ceramics: Effect of Sm³⁺ ions concentration. *Ceramics International*. 2023;49(5):7524–7533. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.10.257>
5. Boulesteix R., Maître A., Baumard J.-F., Sallé C., Rabinovitch Y. Mechanism of the liquid-phase sintering for Nd:YAG ceramics. *Optical Materials*. 2009;31(5): 711–715. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2008.04.005>
6. Wu X., Wang S., Wong-Ng W., Gu Q., Jiang Y., Wang C., Ma S., Liu W. Novel optical properties and induced magnetic moments in Ru-doped hybrid improper ferroelectric Ca₃Ti₂O₇. *Journal of Advanced Ceramics*. 2021;28;10(1):120–128. <https://doi.org/10.1007/s40145-020-0425-2>
7. Yagi H., Yanagitani T., Numazawa T., Ueda K. The physical properties of transparent Y₃Al₅O₁₂. *Ceramics International*. 2007;33(5):711–714. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.12.007>
8. Banerjee A. Fluoride electrolyte based galvanic cell: Stability of the hollandite BaRu₆O₁₂(s). *Journal of Fluorine Chemistry*. 2021;245:109779. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2021.109779>
9. Wu S.-Y., Fu Q., Lin J.-Z., Zhang H.-M. Theoretical studies of the local structures and the EPR parameters for Ru³⁺ in the garnets. *Optical Materials*. 2007;29(8): 1014–1018. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2006.03.036>
10. Chiang C.H., Chen J., Hu C. Photorefractive and photochromic properties of Ru-doped lithium niobate crystal. In: *Proc. of Conference on Lasers and Electro-Optics Europe-Technical Digest*. Munich, Germany, 2007. CC_15. <https://doi.org/10.1109/CLEOE-IQEC.2007.4386031>
11. Masuda Y., Hosokawa S., Inoue M. Combustion activities of the Ru catalysts supported on hexagonal Yb-FeO₃. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2011; 119(1395):850–854. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.119.850>
12. Sun N., Li W., Qin Y., Zheng Z., Zhang B., Dong X., Wei P., Zhang Y., He X., Xie X., Huang K., Wu L., Lei M., Gou H., Yu R. Screening A-site ordered quadruple perovskites for alkaline hydrogen evolution reaction via unifying electronic configuration descriptor. *Chinese Physics B*. 2024;33(12):128101. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/ad8074>
13. Фесик Е.В., Гребнев В.В., Заражевский В.И., Мальчиков Г.Д. Рутениевые покрытия на керамике из диоксида циркония: физико-химические и функциональные свойства. *Журнал прикладной химии*. 2014;87(5):601–606.
Fesik E.V., Grebnev V.V., Zarazhevskii V.I., Mal'chikov G.D. Ruthenium coatings on zirconium dioxide ceramic: Physicochemical and functional properties. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2014;87(5):591–595. <https://doi.org/10.1134/S1070427214050097>
14. Salimi A., Pourbeyram S., Amini M.K. Renewable-surface sol-gel derived carbon ceramic electrode fabricated by [Ru(bpy)(tpy)Cl]PF₆ and its application as an amperometric sensor for sulfide and sulfur oxoanions. *The Analyst*. 2002;127(12):1649–1656. <https://doi.org/10.1039/B209194A>
15. Hu D., Wang R., Du P., Li G., Wang Y., Fan D., Pan X. Electrospinning Ru doped Co₃O₄ porous nanofibers as promising bifunctional catalysts for oxygen evolution and oxygen reduction reactions. *Ceramics International*. 2022;48(5):6549–6555. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.202>
16. Veselinović L., Mitrić M., Mančić L., Jardim P.M., Škapin S.D., Cvjetičanin N., Milović M.D., Marković S.

- Crystal Structure and Electrical Properties of Ruthenium-Substituted Calcium Copper Titanate. *Materials*. 2022;29;15(23):8500.
<https://doi.org/10.3390/ma15238500>
17. Li W., Zhang T., Liu S., Lu Z., Xiong R. Decrease in the dielectric loss of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ at high frequency by Ru doping. *Ceramics International*. 2017;43(5):4366–4371.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.12.082>
 18. Annamalai S., Vidensky I., Pegg I.L., Dutta B. Effect of cation stoichiometry on the transport properties of calcium ruthenium oxide ceramics. *Journal of Materials Science*. 2008;43(14):4996–5004.
<https://doi.org/10.1007/s10853-008-2739-2>
 19. Dergacheva P.E., Kulbakin I.V., Fedorov S.V., Lysenkov A.S., Artemov V.V. Ceramic composite membranes based on $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}-\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$ for obtaining of oxygen. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2021;12(5):1326–1331.
<https://doi.org/10.1134/S2075113321050087>
 20. Mizumaki M., Mizokawa T., Agui A., Tanaka S., Takatsu H., Yonezawa S., Maeno Y. Oxygen hole state in A-site ordered perovskite $\text{ACu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ (A = Na, Ca, and La) probed by resonant X-ray emission spectroscopy. *Journal of the Physical Society of Japan*. 2013;82(2):024709.
<https://doi.org/10.7566/JPSJ.82.024709>
 21. Супрунчук В.Е., Кравцов А.А., Тарала Л.В., Медяник Е.В., Малавин Ф.Ф., Лапин В.А., Бедраков Д.П. Синтез керамического порошка иттрий-алюминиевого граната, легированного рутением. *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. 2024;16:1016–1024.
<https://doi.org/10.26456/pcascnn/2024.16.1016>
Suprunchuk V.E., Kravtsov A.A., Tarala L.V., Medyanik E.V., Malyavin F.F., Lapin V.A., Bedrakov D.P. Synthesis of yttrium aluminum garnet ceramic powder doped with ruthenium. *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov*. 2024;(16):1016–1024. (In Russ.).
<https://doi.org/10.26456/pcascnn/2024.16.1016>
 22. Kravtsov A.A., Nikova M.S., Vakalov D.S., Tarala V.A., Chikulina I.S., Malyavin F.F., Chapura O.M., Kravtsov S.O., Kuleshov D.S., Lapin V.A. Combined effect of MgO sintering additive and stoichiometry deviation on YAG crystal lattice defects. *Ceramics International*. 2019;45(16):20178–20188.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.287>
 23. Jing W., Li F., Yu S., Ji X., Xu T., Zhang J., Pan Z., Yuan Z., Kang B., Deng J., Yin W., Huang H. High efficiency synthesis of Nd:YAG powder by a spray co-precipitation method for transparent ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2018;38(5):2454–2461.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.059>
 24. Kravtsov A.A., Chapura O.M., Tarala V.A., Medyanik E.V., Tarala L.V., Suprunchuk V.E., Malyavin F.F., Kuznetsov S.V., Tsvetkov V.S., Dobretsova E.A., Kalachev Y.L., Lapin V.A. Fabrication and characterization of LuAG: Er ceramics with high optical transmission. *Journal of the European Ceramic Society*. 2025;45(3):117033.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.117033>
 25. Ru Y., Jie Q., Min L., Guoqiang L. Synthesis of yttrium aluminum garnet (YAG) powder by homogeneous precipitation combined with supercritical carbon dioxide or ethanol fluid drying. *Journal of the European Ceramic Society*. 2008;28(15):2903–2914.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.05.005>
 26. Zhang W., Lu T., Wei N., Ma B., Li F., Lu Z., Qi J. Effect of annealing on the optical properties of Nd:YAG transparent ceramics. *Optical Materials*. 2012;34(4):685–690.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.10.001>
 27. Huang C.H., Zhang G., Chen Z.Q., Huang X.J., Shen H.Y. Calculation of the absorption coefficients of optical materials by measuring the transmissivities and refractive indices. *Optics & Laser Technology*. 2002;34(3):209–211.
[https://doi.org/10.1016/S0030-3992\(01\)00112-8](https://doi.org/10.1016/S0030-3992(01)00112-8)

Сведения об авторах



Information about the Authors

Виктория Евгеньевна Супрунчук – к.х.н., доцент, ст. науч. сотрудник Сектора синтеза нанопорошков Научно-исследовательской лаборатории перспективных материалов и лазерных сред (НИЛ ПМиЛС) Северо-Кавказского федерального университета (СКФУ)

 **ORCID:** 0000-0002-5587-8262


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

Александр Александрович Кравцов – к.т.н., зав. Сектором синтеза нанопорошков НИЛ ПМиЛС, СКФУ

 **ORCID:** 0000-0002-0645-1166


 **E-mail:** sanya-kravtsov@yandex.ru

Вячеслав Анатольевич Лапин – к.т.н., ст. науч. сотрудник Сектора физико-химических методов исследования и анализа НИЛ ПМиЛС, СКФУ

 **ORCID:** 0000-0002-1938-4134

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

Федор Федорович Малавин – зав. Сектором спекания керамики НИЛ ПМиЛС, СКФУ

 **ORCID:** 0000-0002-5255-9346

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

Viktoria E. Suprunchuk – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Senior Researcher, Sector of Nanopowder for Synthesis, Research Laboratory Advanced Materials and Laser Media (RL AMLM), North-Caucasus Federal University (NCFU)

 **ORCID:** 0000-0002-5587-8262

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

Alexander A. Kravtsov – Cand. Sci. (Eng.), Head, Sector of Nanopowder Synthesis, RL AMLM, NCFU

 **ORCID:** 0000-0002-0645-1166

 **E-mail:** sanya-kravtsov@yandex.ru

Vyacheslav A. Lapin – Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Sector of Physicochemical Methods of Analysis, RL AMLM, NCFU

 **ORCID:** 0000-0002-1938-4134


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

Fedor F. Malyavin – Head, Ceramics Sintering Sector, RL AMLM, NCFU

 **ORCID:** 0000-0002-5255-9346


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

Дмитрий Павлович Бедраков – инженер Сектора эксплуатации и обслуживания НИЛ ПМиЛС, СКФУ

 **ORCID:** 0009-0001-8207-7436

 **E-mail:** dima.bedracov@mail.ru

Dmitry P. Bedrakov – Engineer, Operations and Maintenance Sector, RL AMLM, NCFU

 **ORCID:** 0009-0001-8207-7436

 **E-mail:** dima.bedracov@mail.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

В. Е. Супрунчук – концептуализация, проведение экспериментальной работы по подготовке и синтезу образцов, анализ результатов, написание и оформление статьи.

А. А. Кравцов – определение методики работы, проведение первичного анализа результатов.

В. А. Лапин – проведение физико-химического исследования образцов, участие в обсуждении результатов.

Ф. Ф. Малявин – проведение прессования и спекания подготовленных керамических порошков под вакуумом, участие в обсуждении результатов.

Д. П. Бедраков – проведение полировки керамики, участие в обсуждении результатов.

V. E. Suprunchuk – conceptualization; experimental work on sample preparation and synthesis; data analysis; writing and manuscript preparation.

A. A. Kravtsov – methodology; preliminary data analysis.

V. A. Lapin – physicochemical characterization of samples; participation in data interpretation.

F. F. Malyavin – uniaxial pressing and vacuum sintering of ceramic powders; participation in discussion of results.

D. P. Bedrakov – polishing of ceramic specimens; participation in discussion of results.

Статья поступила 07.04.2025 г.
Доработана 24.07.2025 г.
Принята к публикации 06.08.2025 г.

Received 07.04.2025
Revised 24.07.2025
Accepted 06.08.2025



УДК 669.715; 69.2.8

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-6-44-51>

Научная статья

Research article



Получение алюмоматричных композитов Al–SiO₂ с использованием аморфного микрокремнезема

М. П. Кузьмин , М. Ю. Кузьмина, А. С. Кузьмина

Иркутский национальный исследовательский технический университет
Россия, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83

 mike12008@yandex.ru

Аннотация. Проведены исследования, направленные на получение алюмоматричных композитов, армированных частицами аморфного микрокремнезема. Установлена возможность получения материалов системы Al–5SiO₂ (мас. %) с использованием методов литья с интенсивным перемешиванием и полутвердого металлического литья. Наибольшую эффективность продемонстрировал второй способ с последующей жидкой штамповкой. Показана возможность использования магния в качестве поверхностно-активной добавки, способствующей удалению кислорода с поверхности дисперсных частиц и улучшению механических свойств композиционного материала в процессе термообработки. Полученный композит имеет равномерное распределение дисперсных частиц микрокремнезема в объеме металла, обладает твердостью, коррозионной стойкостью и удельным весом, превосходящими аналогичные характеристики исходного алюминиевого сплава. Таким образом, полученные с использованием разработанной технологии материалы могут быть востребованы во всех сферах транспортного машиностроения, а также в отраслях авиационной и космической промышленности.

Ключевые слова: алюминий, композиционные материалы, алюмоматричные композиты, диоксид кремния, аморфный микрокремнезем, литье с перемешиванием, полутвердое металлическое литье, жидкая штамповка

Для цитирования: Кузьмин М.П., Кузьмина М.Ю., Кузьмина А.С. Получение алюмоматричных композитов Al–SiO₂ с использованием аморфного микрокремнезема. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2025; 19(6):44–51. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-6-44-51>

Aluminum matrix composites Al–SiO₂ produced using amorphous microsilica

M. P. Kuz'min, M. Yu. Kuz'mina, A. S. Kuz'mina

Irkutsk National Research Technical University
83 Lermontov Str., Irkutsk 664074, Russia

 mike12008@yandex.ru

Abstract. Studies were carried out to develop aluminum matrix composites reinforced with amorphous microsilica particles. The feasibility of producing Al–5 wt. % SiO₂ materials using both stirring-assisted casting and semisolid metal processing was established. The latter method, when combined with subsequent squeeze casting, demonstrated the highest efficiency. Magnesium was shown to function as a surface-active additive that removes oxygen from the surfaces of the dispersed particles and enhances the mechanical properties of the composite during heat treatment. The resulting material exhibits a uniform distribution of microsilica particles throughout the aluminum matrix and demonstrates hardness, corrosion resistance, and reduced specific weight superior to those of the base AlSi7 alloy. Therefore, the composites produced using the developed technology are promising for applications in transport engineering as well as in the aerospace and space industries.

Keywords: aluminum, composite materials, aluminum matrix composites, silicon dioxide, amorphous microsilica, stirred casting, semisolid metal processing, squeeze casting

For citation: Kuz'min M.P., Kuz'mina M.Yu., Kuz'mina A.S. Aluminum matrix composites Al–SiO₂ produced using amorphous microsilica. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2025;19(6):44–51. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-6-44-51>

Введение

Развитие современной техники невозможно без использования материалов (сплавов и композитов), обладающих особыми физическими, химическими, механическими и эксплуатационными свойствами, а также без совершенствования существующих технологических процессов их производства.

Разработка композиционных материалов (КМ), состоящих из металлической матрицы и распределенных в ней армирующих элементов, является одним из наиболее приоритетных направлений развития современной металлургии и материаловедения. В ряде случаев только композиты могут удовлетворять требованиям новой техники, для которой характерно ужесточение условий эксплуатации: повышение нагрузок, скоростей, температур, агрессивности сред и уменьшение веса. В настоящее время среди большинства известных металломатричных КМ наиболее широкое применение находят материалы с алюминиевой матрицей. Это обусловлено тем, что они обладают повышенной прочностью, низким удельным весом, а также благоприятным сочетанием целого ряда механических и эксплуатационных свойств [1–10].

Наиболее широкое применение находят композиционные материалы с алюминиевой матрицей. В настоящее время для получения алюмоматричных КМ существуют различные технологии, основными из которых являются порошковая металлургия, диспергирование, инфильтрация расплавленного металла, а также различного рода литейные методы [1; 4; 11]. Литье с интенсивным перемешиванием является самой доступной и распространенной технологией получения КМ. Этот процесс включает введение армирующих частиц в алюминиевый расплав и его последующее механическое или электромагнитное перемешивание [12–14]. Недостатком данного метода является агломерация вводимых в алюминиевый расплав частиц вследствие их низкой смачиваемости [15].

В ряде исследований показано, что одним из наиболее экономичных способов получения алюмоматричных композитов является полутвердое металлическое литье, при котором металл находится в твердожидком состоянии между температурными границами ликвидуса и солидуса, и алюминиевый расплав обладает повышенной вязкостью, что облегчает процесс замешивания дисперсных частиц [16; 17].

В данной технологии выделяются 3 незначительно отличающихся друг от друга процесса – тиксолитье, реокастинг, тиксомолдинг [18–20]. При этом для уменьшения пористости и получения необходимой микроструктуры готовых изделий из КМ применяется литье под давлением [21]. Основная масса исследований по получению алюмоматричных композитов направлена на изучение влияния керамических частиц (Al₂O₃, ZrO₂, MgO, SiC), а также углеродных нанотрубок на свойства алюминия [10–30]. Использование дисперсных армирующих материалов ограничивается сложностью технологического оформления процесса производства композитов на их основе, а также их стоимостью, которая зависит от конъюнктуры рынка и значительно отличается для различных видов керамических порошков в зависимости от химического состава, дисперсности и степени чистоты.

Сегодня с целью снижения затрат на производство КМ предпринимаются попытки применения дешевых и недефицитных материалов. В данной работе для получения алюмоматричных композитов в качестве модификатора используется микрокремнезем, представляющий собой ультрадисперсный материал, состоящий из частиц диоксида кремния сферической формы [4; 5]. В настоящее время его рыночная цена, в зависимости от производителя, варьируется от 550 до 870 \$/т. Решением проблемы снижения стоимости получения композитов системы Al–SiO₂ может являться использование пыли систем газоочистки электротермических печей кремниевого производства в качестве дешевого источника микрокремнезема (цена ~1500 руб./т) [11].

Цель настоящего исследования состояла в разработке технологии получения композитов системы Al–SiO₂ с содержанием частиц армирующей фазы до 5 мас. % с использованием методов литья с интенсивным перемешиванием и полутвердого металлического литья, а также оценке влияния частиц SiO₂ на их микроструктуру и свойства.

Методика экспериментального исследования

Для проведения лабораторных исследований по получению композитов с использованием аморфного кремнезема в качестве металла-основы выбран доэвтектический силумин AlSi7 следующего состава, мас. %:

| | |
|----------|-------|
| Si | 7,00 |
| Fe | 0,19 |
| Mg | 0,25 |
| Mn | 0,10 |
| Cu | 0,05 |
| Zn | 0,07 |
| Ga | 0,001 |

Отбор аморфного микрокремнезема осуществлялся из системы газоочистки АО «Кремний» (г. Шелехов), после чего проводилось его обогащение флотационным методом [17]. Для улучшения смачиваемости частиц микрокремнезема и предотвращения образования агломератов перед введением в алюминиевый расплав они подвергались ультразвуковой обработке в ацетоне, промывке дистиллированной водой, сушке и последующей термической обработке при температуре 200–300 °С. При этом наряду с предварительной термической обработкой микрокремнезема осуществлялось легирование расплава магнием [10]. Его в количестве 1 мас. % вводили в расплав в виде магниевой лигатуры МГ-90.

Для получения алюминиевых композитов использовали два способа:

- литье с интенсивным механическим перемешиванием и последующей гравитационной разливкой;
- полутвердое металлическое литье с последующей жидкой штамповкой.

Исходный алюминиевый сплав с целью объективного сравнения микроструктуры и физико-механических свойств переплавлялся методом непрерывного литья.

В ходе литья с перемешиванием частицы микрокремнезема вводились при $t = 730$ °С, в процессе полутвердого металлического литья – при $t = 585 \div 615$ °С (т.е. между температурами солидуса и ликвидуса матричного сплава в полутвердом состоянии), а стадии заливки осуществлялись выше температуры ликвидуса алюминиевого сплава (730 °С). Частицы SiO₂, нагретые до температуры 200–300 °С, вводились в алюминиевый расплав со скоростью 5 г/мин. Расплавленный металл в это время перемешивался с помощью роторной мешалки со скоростью 200 об./мин. Завершающим этапом была его жидкая штамповка на гидравлическом прессе 25Т. После этого слитки подвергались термической обработке при $t = 500$ °С в течение 14 ч с последующими закалкой в теплой (70 °С) воде и осаждением, или возрастным упрочнением, при 165 °С в течение 8 ч. Режим термообработки Т6 был принят как для неармированного сплава, так и для композита: обработка раствором (525 °С, 12 ч) с последующими закалкой в теплой воде (80 °С) и старением при 165 °С в течение 8 ч.

Для изучения фазового состава полученных КМ использовали рентгеноструктурный анализ с при-

менением рентгеновского дифрактометра XRD-7000 компании Shimadzu (Япония). Исследование образцов проводилось в 2 θ -диапазоне от 10 до 70°. Микроструктуру изучали в режиме вторичных и обратноотраженных электронов с помощью сканирующего электронного микроскопа JIB-4500 Multibeam JEOL (Япония), оснащенного энергодисперсионным детектором X-Max компании Oxford Instruments (Великобритания). Также для изучения микроструктуры образцов полученных силуминов проводили металлографические исследования с помощью инвертируемого оптического микроскопа Olympus GX-51 (Япония). Твердость оценивали с помощью твердомера Zwick Brinell (Германия) с шариковым индентором 2,5 мм и нагрузкой 62,5 кг при комнатной температуре. Твердость измеряли в разных местах на каждом образце для получения ее среднего значения. Исследование коррозионных свойств исходного алюминия и полученных композитов проводили с помощью электрохимической рабочей станции в потенциодинамическом режиме с использованием трехэлектродной ячейки, в которой в качестве рабочих электродов выступали исходный алюминиевый сплав и полученный композит Al–SiO₂, Вспомогательным электродом служила платина, а электродом сравнения – каломель. Плотность образцов исходного сплава AlSi7 и полученных композиционных материалов определяли методом гидростатического взвешивания (метод Архимеда) в соответствии со стандартом ГОСТ 8.568-97. Изготовленные образцы кубической формы с размером ребра 10 мм тщательно обезжировали и высушивали при температуре 105 °С в течение 1 ч для удаления адсорбированной влаги.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены СЭМ-изображения сферических частиц микрокремнезема. Видно, что их размер варьируется в широком диапазоне, а более мелкие частицы прилипают к поверхности более крупных, что обусловлено высокой поверхностной энергией последних (рис. 1, б).

Используемый в экспериментах микрокремнезем имел следующий химический состав, мас. %:

| | |
|--------------------------------------|------|
| SiO ₂ | 95,0 |
| Al ₂ O ₃ | 0,55 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,61 |
| CaO | 0,96 |
| MgO | 1,21 |
| Na ₂ O | 0,31 |
| K ₂ O | 0,84 |
| C | 0,25 |
| S | 0,27 |

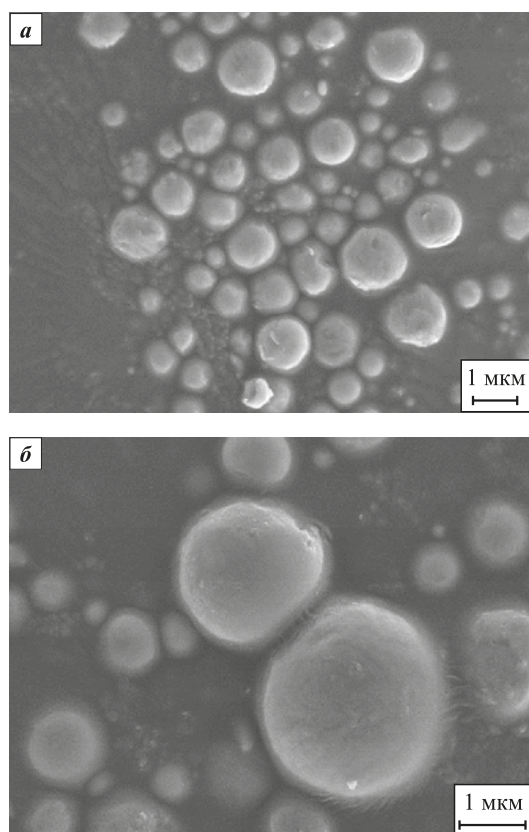


Рис. 1. СЭМ-изображения частиц микрокремнезема

Fig. 1. SEM images of microsilica particles

На рис. 2, *а* представлена микроструктура исходного доэвтекстического силумина AlSi7, состоящая из дендритов твердого раствора кремния в алюминии (α -Al), а также эвтектики α -Al + Si, расположенной в междендритном пространстве.

Сплав AlSi7, полученный в ходе литья под давлением, обладает мелкозернистой структурой со средним размером зерна 15 мкм, усадочные дефекты и газовая пористость у него отсутствуют. Микроструктура композита Al–SiO₂, полученного методом литья с интенсивным перемешиванием и последующей разливкой при $t = 720^\circ\text{C}$, отличается агломерацией частиц микрокремнезема и образованием участков с усадочной пористостью (см. рис. 2, *б*). Это свидетельствует о высокой степени агломерации частиц SiO₂, прямо пропорциональной увеличению температуры литья.

На рис. 2, *в* представлена микроструктура композита Al–SiO₂ полученного методом полутвердого металлического литья при $t = 600^\circ\text{C}$ с интенсивным механическим перемешиванием и последующей жидкой штамповкой. В этом случае наблюдается равномерное распределение частиц микрокремнезема в объеме КМ, уменьшение размера зерна и устранение усадочной пористости. Поскольку процесс жидкой штамповки обеспечивает возможность обра-

ботки металла в форме твердожидкой суспензии, имеют место высокая степень распределения дисперсных армирующих частиц и предотвращение их агломерации.

Полутвердое литье проводилось в интервале температур между ликвидусом и солидусом, в котором сплав, содержащий первичные выделения ден-

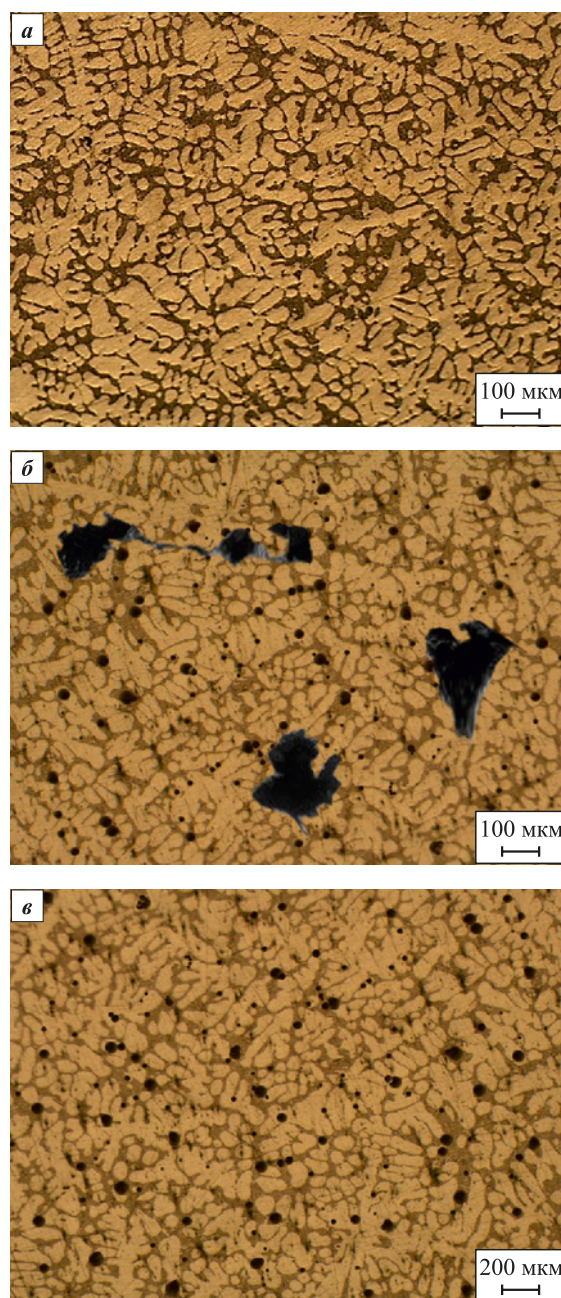


Рис. 2. Микроструктуры исходного алюминиевого сплава AlSi7 (*а*), композита, полученного литьем с интенсивным механическим перемешиванием (*б*), и композита, полученного методом полутвердого металлического литья (*в*)

Fig. 2. Microstructures of the base AlSi7 alloy (*a*), the composite produced by casting with intensive mechanical stirring (*b*), and the composite produced by semisolid metal processing (*c*)

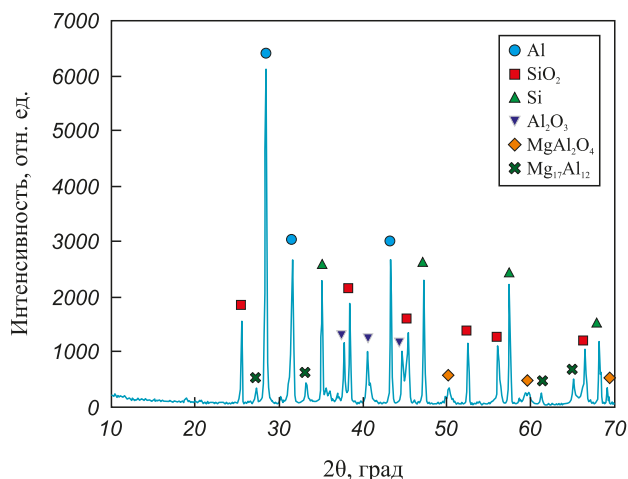


Рис. 3. Дифрактограмма композита Al–SiO₂ в диапазоне $2\theta = 10\div 70^\circ$

Fig. 3. Diffraction pattern of the Al–SiO₂ composite in the 2θ range of $10\div 70^\circ$

дритной фазы α -Al, перемешивался при $t = 590^\circ\text{C}$. Именно это способствовало равномерному распределению частиц SiO₂ в объеме матричного сплава, чего не удалось достигнуть в ходе интенсивного перемешивания жидкого металла. На дифрактограмме этого образца присутствуют пики Al, Si и SiO₂ (см. рис. 3). Видно, что наиболее высокой интенсивностью обладают пики, соответствующие металлическому алюминию ($2\theta = 28,7^\circ; 32,4^\circ; 43,5^\circ$), кристаллическому кремнию ($2\theta = 35,1^\circ; 47,4^\circ; 57,5^\circ; 68,4^\circ$), а также его диоксиду ($2\theta = 25,5^\circ; 38,1^\circ; 45,3^\circ; 52,7^\circ; 57,3^\circ; 66,5^\circ$) и оксиду алюминия ($2\theta = 37,6^\circ; 41,9^\circ; 44,8^\circ$). Кроме того, рентгеноструктурный анализ выявил присутствие в композите интерметаллических соединений MgAl₂O₄ и Mg₁₇Al₁₂, образующихся вследствие дополнительного введения магния в исходный силумин. Установлено, что магний в составе КМ улучшает смачиваемость между алюминиевой матрицей и армирующими частицами микрокремнезема за счет образования шпинели MgAl₂O₄ и, как следствие, очистку его структуры от оксидов [10; 17]. Также интерметаллид Mg₁₇Al₁₂ в процессе термообработки повышает механические свойства композиционного материала.

Полученные данные позволили установить, что содержание SiO₂ в КМ соответствует запланированному 5 мас. %. Это подтверждает возможность контролируемого введения необходимого количества дисперсных частиц в алюминиевую матрицу. Однако во избежание образования интерметаллического соединения Al₃Mg₂, снижающего прочность КМ, количество добавки магния в алюминиевую матрицу должно быть ограничено 2 мас. %.

Результаты измерения твердости по Бринеллю образцов литейного силумина AlSi7 и композитов

на его основе, полученных различными способами обработки, представлены на рис. 4. Видно, что введение частиц аморфного микрокремнезема в литейный силумин в случае их равномерного распределения приводит к увеличению его твердости. Частицы SiO₂ в алюминиевой матрице выступают в качестве центров кристаллизации и способствуют измельчению зерна, а разница в значениях коэффициента теплового расширения между микрокремнеземом и матричным сплавом вызывает несоответствие деформаций на границе раздела, которые действуют как барьер для движения дислокаций.

Твердость КМ напрямую зависит от способа их получения и степени распределения армирующих частиц. Композит, полученный методом литья с интенсивным механическим перемешиванием, даже после термической обработки демонстрирует значительное снижение твердости по сравнению с базовым сплавом AlSi7. Это связано с высокой степенью агломерации частиц микрокремнезема и, как следствие, образованием усадочной пористости. Образец КМ, изготовленный методом полутвердого металлического литья с последующей жидкой штамповкой, имеет наибольшую твердость. Это обусловлено лучшим распределением частиц микрокремнезема в объеме металла, а также уменьшением размеров зерен вследствие кристаллизации под давлением и наличия большого количества центров кристаллизации.

Прочность на растяжение композита, полученного методом полутвердого металлического литья, составила 257 МПа, что практически соответствует

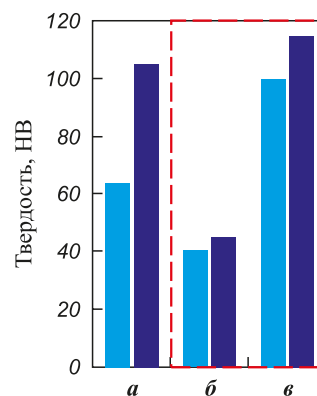


Рис. 4. Твердость исходного алюминиевого сплава AlSi7 (а) и композитов, полученных литьем с интенсивным механическим перемешиванием (б) и методом полутвердого металлического литья (в)

Fig. 4. Brinell hardness of the base AlSi7 alloy (a) and of the composites produced by casting with intensive mechanical stirring (б), and by semisolid metal processing (в)

ее значению для исходного алюминиевого сплава AlSi7 ($G_b = 269$ МПа). Наряду с высокой прочностью данный образец КМ продемонстрировал повышенную коррозионную стойкость (рис. 5). Это обусловлено образованием в композите межфазных продуктов, полученных в результате реакции между алюминием, магнием и микрокремнеземом, которые обладают меньшей склонностью к коррозионному воздействию. Такие соединения, как $MgAl_2O_4$, Al_2O_3 и SiO_2 , выступают в качестве защитного оксидного слоя на поверхности материала.

Плотность композиционного материала, полученного методом литья с интенсивным перемешиванием, несколько ниже ($2,58$ г/см³), чем у исходного сплава ($2,64$ г/см³). Это снижение объясняется наличием усадочной пористости и агломератов частиц SiO_2 , что было выявлено при микроструктурном анализе (см. рис. 2, б).

Наименьшую плотность ($2,47$ г/см³) показал композит, полученный методом полутвердого литья с последующей жидкой штамповкой. Несмотря на низкую плотность, данный образец продемонстрировал наилучшие механические свойства и отсутствие макропористости. Основными причинами снижения плотности в этом случае являются следующие.

1. Присутствие менее плотной армирующей фазы. Частицы аморфного диоксида кремния (SiO_2) имеют плотность около $2,2$ г/см³, что ниже плотности алюминиевой матрицы ($\sim 2,7$ г/см³). Введение 5 мас. % SiO_2 закономерно снижает общую плотность композита.

2. Эффект уплотнения под давлением. Процесс жидкой штамповки обеспечил получение материала с более однородной микроструктурой и минималь-

ной пористостью, что подтверждается микрофотографиями (см. рис. 2, в).

Таким образом, снижение плотности здесь связано не с дефектами, а с равномерным распределением легкой керамической фазы в металлической матрице.

Закключение

Проведенные в работе исследования позволили установить возможность получения композитов системы Al–SiO₂ с использованием технологий литья с интенсивным перемешиванием и полутвердого металлического литья с последующей жидкой штамповкой. Наибольшую эффективность продемонстрировал второй метод. Он позволил получить композит с содержанием частиц армирующей фазы 5 мас. % и их равномерным распределением в объеме матричного сплава. Исследование его микроструктуры выявило уменьшение размера зерен и отсутствие усадочной пористости. Установлено положительное влияние магния на смачиваемость дисперсных частиц микрокремнезема за счет удаления кислорода с поверхности дисперсных частиц, а также предотвращения дополнительного образования оксидов из-за формирования интерметаллида $MgAl_2O_4$. Отмечено улучшение механических свойств композиционного материала в процессе термообработки вследствие образования соединения $Mg_{17}Al_{12}$. Установлено, что полученный КМ обладает твердостью и коррозионной стойкостью, превосходящими аналогичные характеристики исходного сплава AlSi7.

В связи с этим можно сделать вывод, что рассмотренные технологии с использованием методов литья с интенсивным перемешиванием и полутвердого металлического литья являются эффективными, поскольку позволяют получать композиты Al–SiO₂ с высокими прочностью и коррозионной стойкостью, а также низкой пористостью. Они могут быть востребованы во всех сферах транспортного машиностроения, а также в авиационной и космической отраслях промышленности. Результаты исследования могут расширить существующие представления о применении микро- и нанодисперсных порошков в качестве легирующих веществ и модификаторов с целью получения с их помощью композиционных материалов нового поколения.

Список литературы / References

1. Pattnayak A., Madhu N., Sagar Panda A., Kumar Sahoo M., Mohanta K. A Comparative study on mechanical properties of Al–SiO₂ composites fabricated using rice husk silica in crystalline and amorphous form as reinforcement. *Materials Today: Proceedings*. 2018;5(2): 8184–8192. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.507>

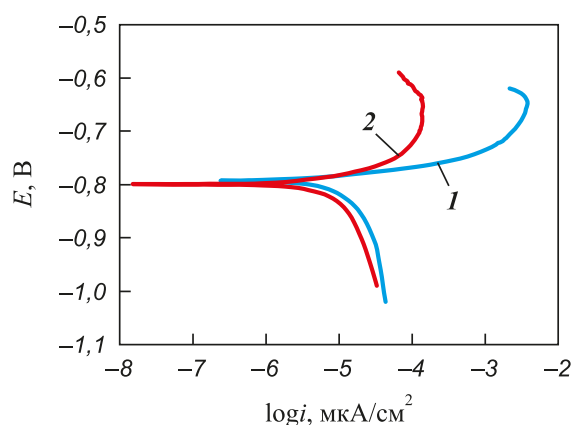


Рис. 5. Кривые потенциодинамической поляризации исходного алюминиевого сплава AlSi7 (1) и композита, полученного методом полутвердого металлического литья (2)

Fig. 5. Potentiodynamic polarization curves of the base AlSi7 alloy (1) and the composite produced by semisolid metal processing (2)

2. Malek A., Abderraouf Gh. Synthesis and characterization of Al–SiO₂ composites. *Journal of Ceramic Processing Research*. 2019;20(3):259–263.
<https://doi.org/10.36410/jcpr.2019.20.3.259>
3. Nalivaiko A. Yu., Arnautov A.N., Zmanovsky S.V., Ozherelkov D.Yu., Shurkin P.K., Gromov A.A. Al–Al₂O₃ powder composites obtained by hydrothermal oxidation method: Powders and sintered samples characterization. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;825:154024.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154024>
4. Кузьмин М.П., Иванов Н.А., Кондратьев В.В., Григорьев В.Г., Кузьмина М.Ю., Бегунов А.И., Кузьмина А.С., Иванчик Н.Н. Получение композиционного материала «алюминий–углеродные нанотрубки» методом горячего прессования. *Металлург*. 2017;61(9):97–102.
Kuz'min M.P., Ivanov N.A., Kondrat'ev V.V., Kuz'mina M.Yu., Begunov A.I., Kuz'mina A.S., Ivanchik N.N. Preparation of aluminum–carbon nanotubes composite material by hot pressing. *Metallurgist*. 2018;61(3):815–821.
<https://doi.org/10.1007/s11015-018-0569-2>
5. Кузьмин М.П., Иванов Н.А., Кондратьев В.В., Григорьев В.Г., Кузьмина М.Ю., Бегунов А.И., Кузьмина А.С., Иванчик Н.Н. Получение композиционного материала «алюминий–углеродные нанотрубки» методом горячего прессования. *Металлург*. 2017;61(1):101–105.
Kuz'min M.P., Kondrat'ev V.V., Larionov L.M., Kuz'mina M.Y., Ivanchik N.N. Possibility of preparing alloys of the Al–Si system using amorphous microsilica. *Metallurgist*. 2017;60(5):86–91.
<https://doi.org/10.1007/s11015-017-0458-0>
6. Sathish T., Chandramohan D. Teaching methods and methodologies used in laboratories. *International Journal of Recent Technology and Engineering*. 2019;7(6):291–293.
7. Лепезин Г.Г., Каргополов С.А., Жираковский В.Ю. Минералы группы силлиманита как новое перспективное сырье для алюминиевой промышленности России. *Геология и геофизика*. 2010;51(12):1605–1617.
Lepezin G.G., Kargopolov S.A., Zhirakovskii V.Yu. Silimanite group minerals: A new promising raw material for the Russian aluminum industry. *Russian Geology and Geophysics*. 2010;51(12):1247–1256.
<https://doi.org/10.1016/j.rgg.2010.11.004>
8. Bakker H. Enthalpies in alloys. Miedema's semi-empirical model. Switzerland: Trans Tech Publications. Ltd., 1998. 195 p.
9. Saravanan K.S., Pradhan Raghuram A., Ramya S., Senthilnathan K. Characterization of Al–SiO₂ composite material. *International Journal of Engineering and Advanced Technology*. 2019;9(2):2972–2975.
<https://doi.org/10.35940/ijeat.B3898.129219>
10. Pai B.C., Ramani G., Pillai R.M., Satyanarayana K.G. Role of magnesium in cast aluminium alloy matrix composites. *Journal of Materials Science*. 1995;30(8):1903–1911.
<https://doi.org/10.1007/BF00353012>
11. Kuz'min M.P., Larionov L.M., Chu P.K., Qasim A.M., Kuz'mina M.Yu., Kondrat'ev V.V., Kuz'mina A.S., Jia Q. New methods of obtaining Al–Si alloys using amorphous microsilica. *International Journal of Metalcasting*. 2020;14(1):207–217.
<https://doi.org/10.1007/s40962-019-00353-w>
12. Gowri Shankar M.C., Jayashree P.K., Kini A.U., Sharma S.S. Effect of silicon oxide (SiO₂) reinforced particles on ageing behavior of Al–2024 Alloy. *International Journal of Mechanical Engineering and Technology*. 2014; 5(9):15–21.
13. Kok M. Production and mechanical properties of Al₂O₃ particle-reinforced 2024 aluminum alloy composites. *Journal of Materials Processing Technology*. 2005;161(3):381–387.
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2004.07.068>
14. Taha M.A., El-Mahallawy N.A. Metal–matrix composites fabricated by pressure assisted infiltration of loose ceramic powder. *Journal of Materials Processing Technology*. 1998;73(1-3):139–146.
[https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(97\)00223-9](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(97)00223-9)
15. Sajjadi S.A., Ezatpour H.R., Parizi M.T. Comparison of microstructure and mechanical properties of A356 aluminum alloy /Al₂O₃ composites fabricated by stir and compo-casting processes. *Materials and Design*. 2012;34: 106–111. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.07.037>
16. Abbasipour B., Niroumand B., Monir vaghefi S.M. Compo-casting of A356–CNT composite. *Transactions of Non-ferrous Metals Society of China*. 2010;20(9):1561–1566.
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(09\)60339-3](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(09)60339-3)
17. Kuz'min M.P., Paul K. Chu, Abdul M. Qasim, Larionov L.M., Kuz'mina M.Yu., Kuz'min P.B. Obtaining of Al–Si foundry alloys using amorphous microsilica – Crystalline silicon production waste. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019;806(4-6):806–813.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.312>
18. Robie A.R., Hemingway B.S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15 K and 1 bar (10⁵ pascals) pressure and at higher temperatures. Washington: United States Government Printing Office; 1995. 461 p.
19. Sajjadi S.A., Torabi Parizi M., Ezatpourea H.R., Sedghic A. Fabrication of A356 composite reinforced with micro and nano Al₂O₃ particles by a developed compocasting method and study of its properties. *Journal of Alloys and Compounds*. 2012;511(1):226–231.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.08.105>
20. Cocen L., Onel K. The production of Al–Si alloy–SiC_p composites via compocasting: some microstructural aspects. *Materials Science and Engineering: A*. 1996; 221(1-2):187–191.
[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(96\)10436-6](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(96)10436-6)
21. Escalera-Lozano R., Gutierrez C.A., Pech-Canul M.A. Pech-Canul M.I. Corrosion characteristics of hybrid Al/SiC_p/MgAl₂O₄ composites fabricated with fly ash and recycled aluminum. *Materials Characterization*. 2007;58(10):953–960.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2006.09.012>
22. Munasir M., Triwikantoro T., Zainuri M., Bäßler R., Darminto D. Mechanical strength and corrosion rate of aluminium composites (Al/SiO₂): Nanoparticle silica (NPS) as reinforcement. *Journal of Physical Science*. 2019;30(1):81–97.
<https://doi.org/10.21315/jps2019.30.1.7>
23. Кузьмин М.П., Ларионов Л.М., Кондратьев В.В., Кузьмина М.Ю., Григорьев В.Г., Книжник А.В., Кузьмина А.С. Получение силуминов с использованием отхо-

дов кремниевого производства. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2019;60(4):4–15.

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2019-4-4-15>

Kuz'min M.P., Larionov L.M., Kondratiev V.V., Kuz'mina M.Yu., Grigoriev V.G., Knizhnik A.V., Kuz'mina A.S. Fabrication of silumins using silicon production waste. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2019;60(5):483–491. <https://doi.org/10.3103/S1067821219050122>

24. Li G., Hao S., Gao W., Lu Z. The Effect of applied load and rotation speed on wear characteristics of Al–Cu–Li alloy. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2022;31 (1): 5875–5885.

<https://doi.org/10.1007/s11665-022-06613-x>

25. Zheng Zh.-k., Ji Y.-j., Mao W.-m., Yue R., Liu Zh.-y. Influence of rheo-diecasting processing parameters on microstructure and mechanical properties of hypereutectic Al–30 % Si alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2017;27(6):1264–1272.

[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(17\)60147-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60147-X)

26. Jeon J.H., Shin J.H., Bae D.H. Si phase modification on the elevated temperature mechanical properties of Al–Si

hypereutectic alloys. *Materials Science and Engineering: A*. 2019;748(6):367–370.

<https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.01.119>

27. Apakashev R., Davydov S., Valiev N. High-temperature synthesis of composite material from Al–SiO₂. *System Components*. 2014;1064:58–61.

<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1064.58>

28. Feng H.K., Yu S.R., Li Y.L., Gong L.Y. Effect of ultrasonic treatment on microstructures of hypereutectic Al–Si alloy. *Journal of Materials Processing Technology*. 2008;208(1-3):330–350.

<https://doi.org/10.1016/J.JMATPROTEC.2007.12.121>

29. Jiang B., Ji Z., Hu M., Xu H., Xu S. A novel modifier on eutectic Si and mechanical properties of Al–Si alloy. *Materials Letters*. 2019;239:13–16.

<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.12.045>

30. Lin Ch., Wu Sh.-s., Lü Sh.-l., Zeng J.-b., An P. Dry sliding wear behavior of rheocast hypereutectic Al–Si alloys with different Fe contents. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2016;26(3):665–675.

[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(16\)64156-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(16)64156-0)

Сведения об авторах



Information about the Authors

Михаил Петрович Кузьмин – к.т.н., доцент кафедры металлургии цветных металлов Иркутского национального исследовательского технического университета (ИРНИТУ)

 **ORCID:** 0000-0002-8714-5004

 **E-mail:** mike12008@yandex.ru

Марина Юрьевна Кузьмина – к.х.н., доцент кафедры металлургии цветных металлов, ИРНИТУ

 **ORCID:** 0000-0001-7215-5501

 **E-mail:** kuzmina.my@yandex.ru

Алина Сергеевна Кузьмина – к.ф.-м. н., доцент кафедры радиоэлектроники и телекоммуникационных систем, ИРНИТУ

 **ORCID:** 0000-0001-9553-5179

 **E-mail:** kuzmina.istu@gmail.com

Mikhail P. Kuz'min – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Metallurgy of Non-Ferrous Metals, Irkutsk National Research Technical University (INRTU)

 **ORCID:** 0000-0002-8714-5004

 **E-mail:** mike12008@yandex.ru

Marina Yu. Kuz'mina – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Metallurgy of Non-Ferrous Metals, INRTU

 **ORCID:** 0000-0001-7215-5501

 **E-mail:** kuzmina.my@yandex.ru

Alina S. Kuz'mina – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Department of Radioelectronics and Telecommunication Systems, INRTU

 **ORCID:** 0000-0001-9553-5179

 **E-mail:** kuzmina.istu@gmail.com

Вклад авторов



Contribution of the Authors

М. П. Кузьмин – определение цели работы, разработка методологии исследования, участие в обсуждении результатов, написание текста статьи, рецензирование и редактирование.

М. Ю. Кузьмина – определение цели работы, проведение экспериментальных исследований, написание текста статьи, участие в обсуждении результатов.

А. С. Кузьмина – экспериментальных исследований, написание текста статьи, участие в обсуждении результатов.

M. P. Kuz'min – defined the research objective; developed the study methodology; participated in the discussion of the results; drafted the manuscript; reviewed and edited the final text.

M. Yu. Kuz'mina – defined the research objective; conducted the experimental investigations; drafted the manuscript; participated in the discussion of the results.

A. S. Kuz'mina – conducted the experimental investigations; drafted the manuscript; participated in the discussion of the results.

Статья поступила 27.03.2025 г.
Доработана 14.04.2025 г.
Принята к публикации 21.04.2025 г.

Received 27.03.2025
Revised 14.04.2025
Accepted 21.04.2025



УДК 666.7-121

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-6-52-64>

Научная статья

Research article



Влияние добавки Си и давления прессования СВС-шихты на инфильтрацию термитной меди и макроструктуру синтезированных керметов TiC–Cu

Е. А. Каракич[✉], Э. Р. Умеров, В. А. Новиков,

П. Е. Кичаев, А. П. Амосов

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

✉ maximcaracki4@gmail.com

Аннотация. В литературных источниках последних лет достаточно широко рассмотрены свойства и структура керамико-металлических композитов (керметов) системы TiC–Cu. Однако условия их образования в большинстве своем затрагивают случаи введения частиц TiC в перегретый расплав Cu. В данной работе образцы синтезировались на открытом воздухе без применения тиглей-реакторов путем сочетания термитной реакции для получения расплава меди, последующей инфильтрации пористой порошковой шихты Ti + C расплавом и инициации ее горения самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС) карбида титана. В результате образовывался кермет состава TiC–Cu. Представлен анализ влияния добавки меди в СВС-шихту Ti + C и давления ее прессования на полноту пропитки медным расплавом, полученным в результате горения медной термитной смеси. Также рассмотрено влияние вышеизложенных факторов на структуру синтезируемого кермета. Проведены исследования по синтезу керметов TiC–Cu при введении 5, 10, 15 мас. % Cu в СВС-шихты, спрессованные под давлением 22, 34, 45, 56, 69 МПа. Полнота инфильтрации определялась по внешнему виду шлифа сечения кермета, микроструктуре и составу. Определены оптимальные условия, при которых получаются композиты с наибольшей плотностью, наименьшим количеством дефектов структуры, заданным фазовым составом и высокими механическими характеристиками. Исследованы микроструктура, состав и физико-механические свойства (плотность, твердость по Бринеллю, прочность при сжатии) новых композитов. Установлено, что наибольшие полнота пропитки и плотность полученных образцов TiC–Cu достигаются при добавке меди в СВС-шихту в количестве 10 мас. % и давлении прессования СВС-шихты 45 МПа. Показано, что с увеличением доли меди в шихте возрастают значения механических свойств (твердость, предел прочности на сжатие).

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, СВС-металлотермия, медь, карбид титана, инфильтрация

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

Для цитирования: Каракич Е.А., Умеров Э.Р., Новиков В.А., Кичаев П.Е., Амосов А.П. Влияние добавки Си и давления прессования СВС-шихты на инфильтрацию термитной меди и макроструктуру синтезированных керметов TiC–Cu. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2025;19(6):52–64. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-6-52-64>

Effect of Cu additions and SHS charge compaction pressure on thermite-copper infiltration and the macrostructure of synthesized TiC–Cu cermets

E. A. Karakich , E. R. Umerov, V. A. Novikov,

P. E. Kichaev, A. P. Amosov

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

 maximcaracki4@gmail.com

Abstract. TiC–Cu ceramic–metal composites (cermets) have been extensively discussed in recent literature in terms of their properties and structure. However, in most cases the formation conditions considered involve the introduction of TiC particles into an over-heated Cu melt. In the present work, samples were synthesized in air without crucible reactors by combining a thermite reaction to produce a copper melt for subsequent infiltration of a porous Ti + C powder charge and initiation of its combustion by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of titanium carbide. As a result, TiC–Cu cermets were formed. The effect of Cu addition to the Ti + C SHS charge and of compaction pressure on the completeness of infiltration by the copper melt generated during combustion of the copper thermite mixture is analyzed. The influence of these factors on the structure of the synthesized cermets is also examined. TiC–Cu cermets were synthesized with 5, 10, and 15 wt. % Cu added to SHS charges compacted at 22, 34, 45, 56, and 69 MPa. The completeness of infiltration was evaluated from the appearance of polished sections, microstructure, and phase composition. Optimal conditions were identified that provide composites with maximum density, minimal structural defects, the desired phase composition, and enhanced mechanical properties. The microstructure, composition, and physico-mechanical properties (density, Brinell hardness, compressive strength) of the new composites were investigated. It was established that the highest infiltration completeness and density of TiC–Cu samples are achieved at 10 wt. % Cu addition to the SHS charge and a compaction pressure of 45 MPa, while increasing Cu content in the charge leads to higher mechanical properties (hardness and compressive strength).

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis, SHS-aluminothermy, copper, titanium carbide, infiltration

Acknowledgements: This study was supported by the Russian Science Foundation, project no. 24-79-10187, <https://rscf.ru/project/24-79-10187/>.

For citation: Karakich E.A., Umerov E.R., Novikov V.A., Kichaev P.E., Amosov A.P. Effect of Cu additions and SHS charge compaction pressure on thermite-copper infiltration and the macrostructure of synthesized TiC–Cu cermets. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2025;19(6):52–64. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-6-52-64>

Введение

Медь и сплавы на ее основе широко применяются в качестве конструкционных материалов в машиностроении из-за их высоких электро- и теплопроводности и химической стойкости. Однако у этих материалов невысокие прочность и износостойкость. Улучшение их механических и трибологических свойств является актуальной задачей, направленной на расширение сферы применения меди и ее сплавов, повышение эффективности их использования, увеличение срока службы и надежности эксплуатации. В настоящее время активно разрабатываются металломатричные композиционные материалы, в которых, как правило, медная матрица армируется твердыми и прочными частицами из керамики, интерметаллидов, углеродных нанотрубок и т.п. [1–3]. Для придания самосмазывающих свойств наиболее популярны армирующие фазы SiC [4], TiC [5], AlN [6], Al₂O₃ [7], TiB₂ [8], WC [9], а также графит [10], углеродные

нанотрубки [11] и MoS₂ [12]. Карбид титана является привлекательным материалом для армирования металлической матрицы, так как обладает высокими модулем упругости, твердостью и температурой плавления, а также умеренной электропроводностью [13]. При этом TiC практически не взаимодействует с медью, поэтому его введение в медную матрицу не оказывает отрицательного воздействия на физические и электрические свойства композита TiC–Cu [14].

К популярным технологиям получения композиционных материалов системы TiC–Cu можно отнести методы порошковой металлургии: традиционное, микроволновое и электроискровое спекание, а также горячее прессование. Для снижения остаточной пористости получаемых композитов необходимы приложение высокого давления и воздействие температуры, при которых достигается достаточное уплотнение исходных порошковых материалов. На уровень физико-механических свойств композитов TiC–Cu

также влияет адгезия между металлом и керамикой, которая обусловлена смачиванием частиц TiC расплавом меди. Контактный угол смачивания в системе TiC–Cu зависит от температуры и времени контакта частиц и расплава: например, при $t = 1200$ °C он снижается с 130 до 90° в течение 25 мин [15]. Понижение температуры увеличивает угол смачивания. Кроме того, окисление поверхности TiC также ухудшает ее смачивание расплавом меди, так как полностью ингибируются реакции частичного растворения карбида титана в меди, способствующие смачиванию [16].

Высокие температура и давление, необходимые для получения композитов системы TiC–Cu, существенно усложняют процесс их изготовления, делая его энергоемким, что отражается на их стоимости. В этом отношении перспективной основой для будущих энергоэффективных технологий изготовления композитов TiC–Cu может стать метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Он позволяет синтезировать ряд керамических соединений в режиме высокотемпературной реакции, которая не требует внешнего подвода тепла и протекает в самоподдерживающемся режиме, а продукты реакции могут саморазогреться до высоких температур (2500–3000 °C) [17]. Известны сплавы марки СТИМ (синтетические твердые инструментальные материалы), при получении которых к исходной смеси порошков титана с углеродом добавляется порошок металла-связки (медь, никель и др.) в количестве до 40–50 об. %. После запуска реакции СВС $Ti + C = TiC$ происходит плавление металла связки и прикладывается давление до 180 МПа с помощью пресса. Относительная плотность получаемых композитов TiC–Cu достигает 99 % [18]. Развитие данного способа привело к созданию композитов $TiC-Ti_xCu_y-Cu$, содержащих 48–68 %¹ TiC, 32–48 % интерметаллидов Ti_xCu_y и до 2,5 % свободной меди, которые показали высокую абразивную стойкость при твердости 50–52 HRC [19].

Недавно был разработан подход, исключающий применение прессового оборудования, в котором метод СВС использовался для получения пористого карбида титана (или его смеси с МАХ-фазой Ti_3SiC_2-TiC) с немедленной самопроизвольной инфильтрацией расплавом металла (Al, Sn, Cu) без приложения внешнего давления [20–22]. Однако в случае использования расплава меди, полученного плавлением исходного Cu-порошка за счет теплоты СВС-реакции TiC, было обнаружено, что ее количества недостаточно для заполнения всего объема пор каркаса TiC. В то же время приготовление расплава меди в печи при $t = 1100$ °C, т.е. за счет

внешнего источника тепла, не позволяет добиться хорошего смачивания TiC при данной температуре и, соответственно, самопроизвольной инфильтрации расплава меди в каркас TiC. Настоящая работа направлена на решение этой проблемы путем использования более высокотемпературного расплава меди, полученного благодаря металлургической реакции $3CuO + 2Al = Al_2O_3 + 3Cu$, в результате которой он может разогреваться до значений, превышающих температуру кипения меди [23].

Следует отметить, что известна возможность совместного протекания СВС с металлургической реакцией в рамках одной высокоэкзотермической реакционной системы для синтеза композиционных керамико-металлических материалов [24; 25]. В работе [26] были синтезированы порошки TiC–Fe сопряженными реакциями в смесях реагентов $Fe_2O_3 + 2Al$ и $Ti + C$ в энергосберегающем, технологически простом режиме. Однако продукт совмещенной реакции СВС и металлургии представлял собой высокопористый кермет $Fe(Al)-Fe_3Al-Al_2O_3-TiC$ или TiC–Fe, легко измельчаемые в порошок. Для изучения возможности получения беспористого (малопористого) кермета перспективно разделить реакции металлургии и СВС на две независимые реакционные системы, приводящие к синтезу расплава металла и пористого керамического тела (каркаса) по отдельности. Затем их можно соединить в единый объемный кермет за счет капиллярного эффекта смачивания при высокой температуре, которая была достигнута в результате металлургии и СВС.

Ранее [27] нами был разработан специальный огнеупорный реактор из графита, представляющий собой 2 цилиндрических тигля-реактора, расположенных друг над другом. Рабочий объем верхнего из них служит для проведения металлургической реакции, в результате которой получается расплав меди. Нижний тигель необходим для размещения СВС-шихты $Ti + C$, из которой синтезируется пористый керамический каркас TiC. Рабочие объемы обоих реакторов разделены пластиной из графита, в которой предусмотрено отверстие, через которое термитный расплав может протекать в нижний тигель. Для обеспечения фазоразделения продуктов термической реакции – расплава меди и оксида алюминия, отверстие прикрывается медной или стальной шайбой, которая задерживает термитный расплав на несколько секунд в верхней камере.

В работе [28] показана возможность сочетания металлургии и СВС без использования специального 2-тигельного реактора путем проведения синтеза на открытой песчаной подложке, когда брикет прессованной СВС-шихты просто обсыпан медной термитной смесью. В результате данных экспериментов были получены керметы TiC–Cu и установлено, что

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

давление прессования СВС-шихты и добавка к ней 5 % меди существенно влияют на фазовый состав получаемых материалов, которые помимо основных фаз могут содержать интерметаллиды Ti_xCu_y и свободный графит. Оптимизация СВС-шихты по составу и давлению прессования может обеспечить получение однородных композитов $TiC-Cu$ с минимальной остаточной пористостью и, соответственно, высокими физико-механическими характеристиками.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния прессования шихты и введения добавок меди в СВС-шихту на структуру и механические свойства композитов $TiC-Cu$, полученных сочетанием процессов металлотермии и СВС на открытом воздухе и без использования огнеупорных тиглей-реакторов.

Материалы и методы

Для синтеза керамических каркасов TiC применяли порошки титана марки ТПП-7 ($d \leq 300$ мкм, чистота 99 %) и углерода в форме сажи П701 ($d = 13 \div 70$ нм, чистота 99 %) для получения СВС-шихты $Ti + C$ массой 15 г, к которой также добавляли порошок меди ПМС-А ($d = 100$ мкм, 99,5 %) массой 0; 0,75; 1,5 и 2,25 г для снижения скорости горения и получения более однородного каркаса TiC . В качестве средства зажигания СВС-шихты и основного источника расплава меди использовали порошок медной термитной смеси (ТУ 1793-002-12719185-2009) массой 40 г. Подготовленную и перемешанную СВС-шихту с добавкой меди подвергали одностороннему прессованию при помощи ручного пресса в стальной матрице диаметром 23 мм. Минимальное давление составляло 22 МПа, при котором шихтовая заготовка имеет достаточную прочность для ее перемещения и сохранения формы заготовки при горении.

Образцы для исследования синтезировали путем сочетания методов металлотермии и СВС на открытом воздухе без применения специальных тиглей-реакторов. При этом протекали как металлотермитная реакция $3CuO + 2Al = Al_2O_3 + 3Cu$ с фазоразделением оксидного и медного расплавов и выпуском последнего вниз после проплавления тонкой стальной шайбы [27; 28], так и процесс СВС для получения пористого каркаса TiC . Общая схема эксперимента представлена на рис. 1.

Спрессованную в виде цилиндрического брикета СВС-шихту укладывали в лунку из песка и сверху равномерно обсыпали медной термитной смесью. Электрическая спираль накаливала реакцию медного термита, от теплового импульса которой запускалась реакция СВС. В процессе горения медной термитной смеси и образования расплава меди достигается достаточная температура для инициирования СВС пористого каркаса TiC , который

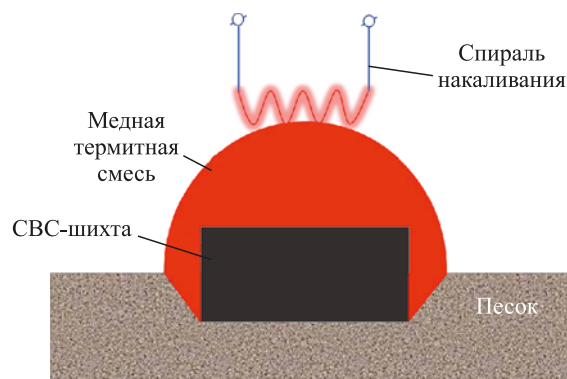


Рис. 1. Схема сочетания реакции металлотермии и СВС для получения керамико-металлических композитов

Fig. 1. Schematic representation of the combined aluminothermic reaction and SHS process used to produce ceramic-metal composite materials

моментально начинает пропитываться поступающим расплавом меди за счет капиллярного эффекта. В результате синтеза и самопроизвольной инфильтрации расплава меди в каркас TiC были получены плотные твердые образцы керметов $TiC-Cu$.

Полноту пропитки СВС-каркаса предварительно оценивали визуально по шлифу разреза полученного композита и плотности, определенной методом Архимеда. Исследование микроструктуры синтезированных образцов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-7001F (Jeol, Japan). Фазовый состав продуктов синтеза определяли методом рентгенофазового анализа (РФА). Съемку рентгеновских спектров выполняли на автоматизированном дифрактометре марки ARL X'trA (Thermo Scientific, Switzerland). При этом использовалось CuK_α -излучение при непрерывном сканировании в интервале углов $2\theta = 20 \div 80^\circ$ со скоростью 2 град/мин. Полученные спектры обрабатывали с помощью пакета прикладных программ WinXRD. Твердость исследовали по методу Бринелля шариком диаметром 5 мм при нагрузке 98 Н по ГОСТ 9012-59. Испытания образцов на статическое сжатие проводили с учетом рекомендаций ГОСТ 25.503-97 на цилиндрических образцах диаметром $20,1 \pm 0,1$ мм, высотой $19,4 \pm 0,8$ мм с помощью статической испытательной машины Bluehill 3 (Instron, USA) при скорости перемещения траверсы 1 мм/мин.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены фотографии шлифов синтезированных образцов керметов $TiC-Cu$ из СВС-шихты $Ti + C$ без добавки меди при различных давлениях ее прессования (P). Видно, что полученные образцы извне независимо от величины давления прессования имеют большое количество незаполнен-

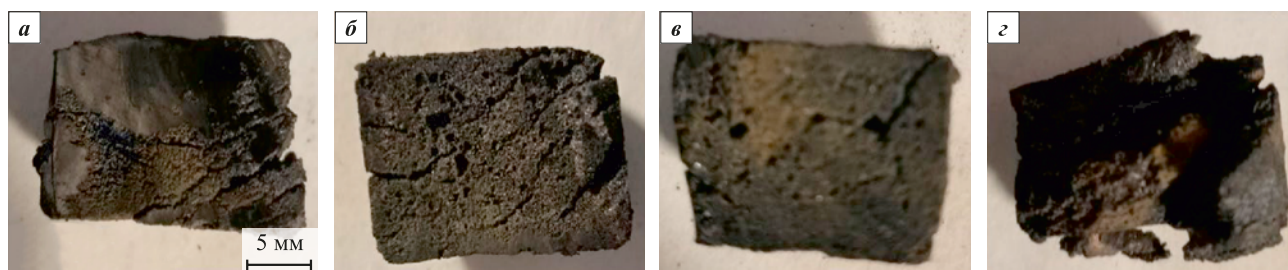


Рис. 2. Фотографии шлифов синтезированных образцов керметов TiC–Cu из СВС-шихты без добавки меди Ti + C при различных давлениях ее прессования
 P , МПа: 22 (а), 34 (б), 45 (в), 56 (з)

Fig. 2. Macro-images of polished sections of synthesized TiC–Cu cermet samples produced from the Ti + C SHS charge without Cu addition at different compaction pressures
 P , МПа: 22 (a), 34 (б), 45 (в), 56 (з)

ных пор и значительных расслоений и даже трещин. При $P = 69$ МПа наблюдалось полное разрушение композита во время синтеза.

На рис. 3–5 представлены изображения шлифов образцов керметов, синтезированных из СВС-шихты с добавкой меди, при различных давлениях ее прессования.

Из анализа рис. 3 следует, что даже достаточно малое количество меди в (0,75 г) в шихте значительно влияет на макроструктуру полученных композитов. Добавка 5 % Cu существенно способствует полноте

инфильтрации термитного расплава меди в синтезируемый TiC-каркас. С увеличением давления прессования шихты характер дефектов меняется: при $P = 22$ МПа в получаемом композите присутствует достаточно большая доля свободных пор, а при дальнейшем его повышении происходит все более полная пропитка по сечению образца, но при этом характер дефектов изменяется от уменьшения количества пор в сторону образования трещин.

При увеличении добавки меди до 10 % все образцы пропитываются ею и имеют остаточные

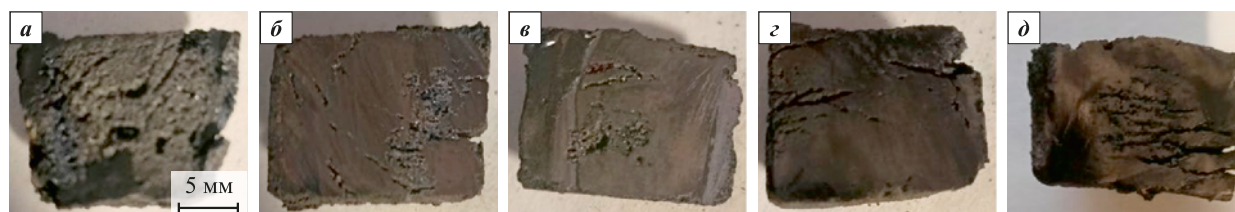


Рис. 3. Фотографии шлифов синтезированных образцов керметов TiC–Cu из СВС-шихты с 5 %-ной добавкой меди при различных давлениях ее прессования
 P , МПа: 22 (а), 34 (б), 45 (в), 56 (з), 69 (д)

Fig. 3. Macro-images of polished sections of synthesized TiC–Cu cermet samples produced from the SHS charge with 5 % Cu addition at different compaction pressures
 P , МПа: 22 (a), 34 (б), 45 (в), 56 (з), 69 (д)



Рис. 4. Фотографии шлифов синтезированных образцов керметов TiC–Cu из СВС-шихты с 10 %-ной добавкой меди при различных давлениях ее прессования
 P , МПа: 22 (а), 34 (б), 45 (в), 56 (з), 69 (д)

Fig. 4. Macro-images of polished sections of synthesized TiC–Cu cermet samples produced from the SHS charge with 10 % Cu addition at different compaction pressures
 P , МПа: 22 (a), 34 (б), 45 (в), 56 (з), 69 (д)

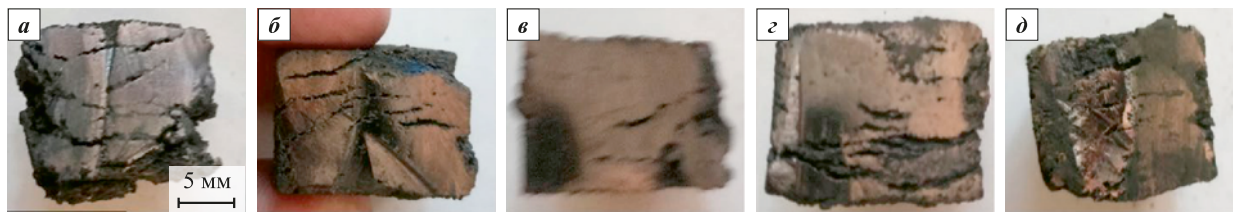


Рис. 5. Фотографии шлифов синтезированных образцов керметов TiC–Cu из CBC-шихты с 15 %-ной добавкой меди при различных давлениях ее прессования

P , МПа: 22 (а), 34 (б), 45 (в), 56 (г), 69 (д)

Fig. 5. Macro-images of polished sections of synthesized TiC–Cu cermet samples produced from the SHS charge with 15 % Cu addition at different compaction pressures

P , МПа: 22 (а), 34 (б), 45 (в), 56 (г), 69 (д)

поры (рис. 4). При малых давлениях прессования пропитка происходит не полностью (рис. 4, а, б). Образцы по краям заготовок имеют большое количество мелких пор и трещин. Стоит отметить, что при $P = 45$ МПа образцы имеют минимальное количество дефектов среди всех полученных в данной работе, а пропитка происходит полностью по всему объему каркаса. При дальнейшем повышении давления прессования происходят расслоение композита и образование трещин.

Образцы с добавкой 15 % Cu имеют повышенную дефектность макроструктуры с изменением характера дефектов. На снимках данных шлифов (рис. 5) практически отсутствуют единичные поры, и наблю-

даются исключительно скопления мелких пор в виде трещин.

Массы полученных образцов керметов в зависимости от условий синтеза – добавки меди в CBC-шихту и давления прессования, представлены в табл. 1, а в графическом виде – на рис. 6. Из его данных видно, что при давлении прессования CBC-шихты 45 МПа все образцы имеют явный пик массы, что указывает на их наиболее полную пропитку, особенно при добавлении 5 и 10 % Cu в CBC-шихту.

Для оценки полноты пропитки был проведен расчет плотности полученных керметов по формуле

$$\rho = m/V,$$

где m – масса тела, V – его объем. Полученные результаты представлены в табл. 2 и на рис. 7. Видно, что плотность образцов возрастает при увеличении количества чистой меди в CBC-шихте. Кроме того, сохраняется пик максимальной плотности при давлении прессования 45 МПа и 10 %-ной добавке меди.

Таблица 1. Зависимость массы (г) образцов кермета от условий синтеза

Table 1. Dependence of cermet sample mass (g) on synthesis conditions

| Добавка Cu, мас. % | Давление прессования, МПа | | | | |
|--------------------|---------------------------|-------|------|------|------|
| | 22 | 34 | 45 | 56 | 69 |
| 0 | 15,6 | 18,2 | 26,4 | 21,6 | 22,7 |
| 5 | 27,4 | 30,65 | 31,7 | 30,9 | 27,4 |
| 10 | 22,0 | 29,2 | 31,6 | 27,6 | 27,9 |
| 15 | 26,8 | 31,0 | 28,5 | 31,3 | 28,4 |

Таблица 2. Плотность полученных образцов керметов (ρ , г/см³) в зависимости от условий синтеза – добавки меди в CBC-шихту и давления прессования

Table 2. Density (ρ , g/cm³) of the synthesized cermet samples as a function of Cu addition to the SHS charge and compaction pressure

| Добавка Cu, мас. % | Давление прессования, МПа | | | | |
|--------------------|---------------------------|------|------|------|------|
| | 22 | 34 | 45 | 56 | 69 |
| 0 | 3,13 | 2,51 | 3,24 | 2,65 | 0 |
| 5 | 3,78 | 3,38 | 3,89 | 3,79 | 3,78 |
| 10 | 3,47 | 3,90 | 5,07 | 3,59 | 3,62 |
| 15 | 3,48 | 3,61 | 3,70 | 4,61 | 5,01 |

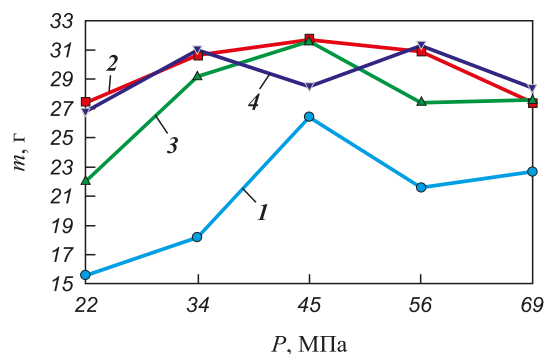


Рис. 6. Зависимость массы синтезированных образцов керметов от давления прессования CBC-шихты с различным количеством добавки меди

1 – 0, 2 – 5 %, 3 – 10 %, 4 – 15 %

Fig. 6. Dependence of the mass of synthesized TiC–Cu cermet samples on the compaction pressure of the SHS charge with different Cu additions

1 – 0, 2 – 5 %, 3 – 10 %, 4 – 15 %

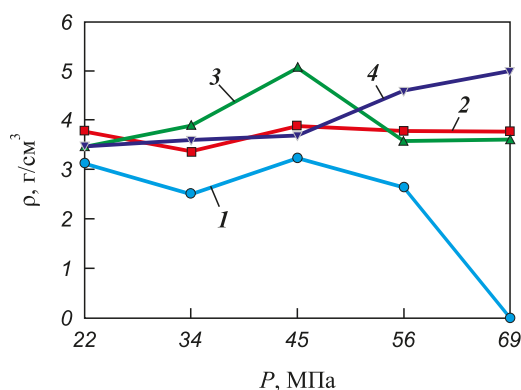


Рис. 7. Зависимость плотности синтезированных образцов керметов TiC–Cu от давления прессования СВС-шихты с различным количеством добавки меди

1 – 0, 2 – 5 %, 3 – 10 %, 4 – 15 %

Fig. 7. Dependence of the density of synthesized TiC–Cu cermet samples on the compaction pressure of the SHS charge with different Cu additions

1 – 0, 2 – 5 %, 3 – 10 %, 4 – 15 %

Для исследования фазового состава полученных композитов TiC–Cu был проведен их рентгенофазовый анализ (РФА), результаты которого представлены на рис. 8–10. Видно, что во всех образцах TiC–Cu, полученных из СВС-шихт без добавки меди, присутствует значительное количество интерметаллических соединений титана и меди, а также на всех дифрактограммах наблюдается смещение пиков Cu, что может указывать на стабильное присутствие некоторого количества титана в медной матрице (рис. 8).

Из рис. 9 видно, что при введении 5 % Cu в шихту на дифрактограммах образцов исчезают пики интерметаллидов системы Ti–Cu, однако появляются пики свободного графита. Учитывая, что содержание углеродной фазы (сажи) в исходной СВС-шихте соответствовало стехиометрии TiC, то наблюдаемый свободный углерод в виде графита должен приводить к нестехиометрическому карбиду титана TiC_x . На дифрактограммах видно, что пики TiC смещены, что может подтверждать его нестехиометричность. Кроме того, пик графита, наблюдаемый в продукте синтеза, может указывать на графитизацию аморфной сажи, которая добавлялась в исходную реак-

ционную систему. Отметим, что процесс частичной графитизации сажи в условиях СВС карбида титана был обнаружен в работе по СВС-прессованию [29], где из исходной аморфной сажи образовались графитные нанопленки.

Важно отметить, что в условиях интенсивного горения термитного состава на воздухе открытым методом без применения специального тигля для протекания металлтермитной реакции (см. рис. 1), когда процесс фазоразделения медного расплава от оксида алюминия за счет разности их плотностей в поле земной гравитации мог не завершиться, ожидалось присутствие Al_2O_3 в керметах TiC–Cu. Однако данные рентгенофазового анализа показывают, что ни один из синтезированных образцов кермета не загрязнен оксидом алюминия. Такой результат может быть объяснен тем, что при высоких температурах горения сравнительно маловязкий расплав термитной металлической меди смачивает керамический каркас TiC и просачивается в него, а более вязкий расплав Al_2O_3 недостаточно смачивает и, соответственно, не инфильтруется [30], т.е. в нашем случае фазоразделение образующихся в результате термитной реакции жидких Cu и Al_2O_3 обусловлено их большим различием в вязкости и смачивании каркаса TiC.

Как следует из рис. 10, с увеличением количества меди в шихте, несмотря на ожидаемое снижение экзотермичности реакции, процесс СВС инициируется и приводит к образованию TiC, а в СВС-шихте происходит образование интерметаллидов титана и меди при сохранении частичной графитизации сажи.

Результаты РФА для образцов с 15 %-ной добавкой меди в шихту не приводятся, так как они абсолютно идентичны описанным выше (см. рис. 10).

На основании проведенных исследований можно заключить, что во всех рассмотренных случаях наблюдается полная инфильтрация расплава чистой меди в пористый СВС-каркас TiC. Также во всех экспериментах происходят устойчивое горение СВС-шихты и образование каркаса TiC. Наиболее чистые образцы, не имеющие в своем составе включений интерметаллических частиц, получены при добавлении 5 % Cu в исходную СВС-шихту Ti + C и давлении ее прессования 45 МПа.

Таблица 3. Твердость по Бринеллю (НВ) полученных образцов керметов

Table 3. Brinell hardness (HB) of the synthesized TiC–Cu cermet samples

| Добавка Cu, мас. % | Давление прессования, МПа | | | | |
|-----------------------|---------------------------|---------------------|--------------|--------------|--------------|
| | 22 | 34 | 45 | 56 | 69 |
| 0 | 90,00 ± 12,5 | 78,75 ± 4,3 | 22,00 ± 8,6 | 53,00 ± 9,0 | 0 |
| 5 | 68,50 ± 16,4 | 95,75 ± 13,9 | 75,25 ± 20,9 | 81,50 ± 15,4 | 45,25 ± 22,5 |
| 10 | 81,25 ± 12,1 | 95,00 ± 7,4 | 31,75 ± 11,0 | 50,00 ± 19,0 | 33,00 ± 7,2 |
| 15 | 71,75 ± 6,5 | 52,00 ± 4,3 | 88,50 ± 5,1 | 65,00 ± 25,5 | 56,25 ± 25,2 |

Для исследования твердости (НВ) синтезированных образцов керметов использовался твердомер ТН600 производителя Time Group Inc., Китай. Полученные результаты, по данным 4 измерений для каждого образца, представлены в табл. 3. Видно, что наибольшие показатели твердости 95 НВ достигаются при введении в шихту 5 и 10 % Cu и давлении

прессования 34 МПа, а при оптимальном значении $P = 45$ МПа и добавке 15 % Cu наблюдается близкое к ним значение 88,5 НВ.

Для испытания на прочность при сжатии ($\sigma_{\text{в}}$) отбирались образцы, полученные в оптимальных условиях синтеза: при $P = 45$ МПа. Образцы без добавки меди не рассматривали, так как они имели

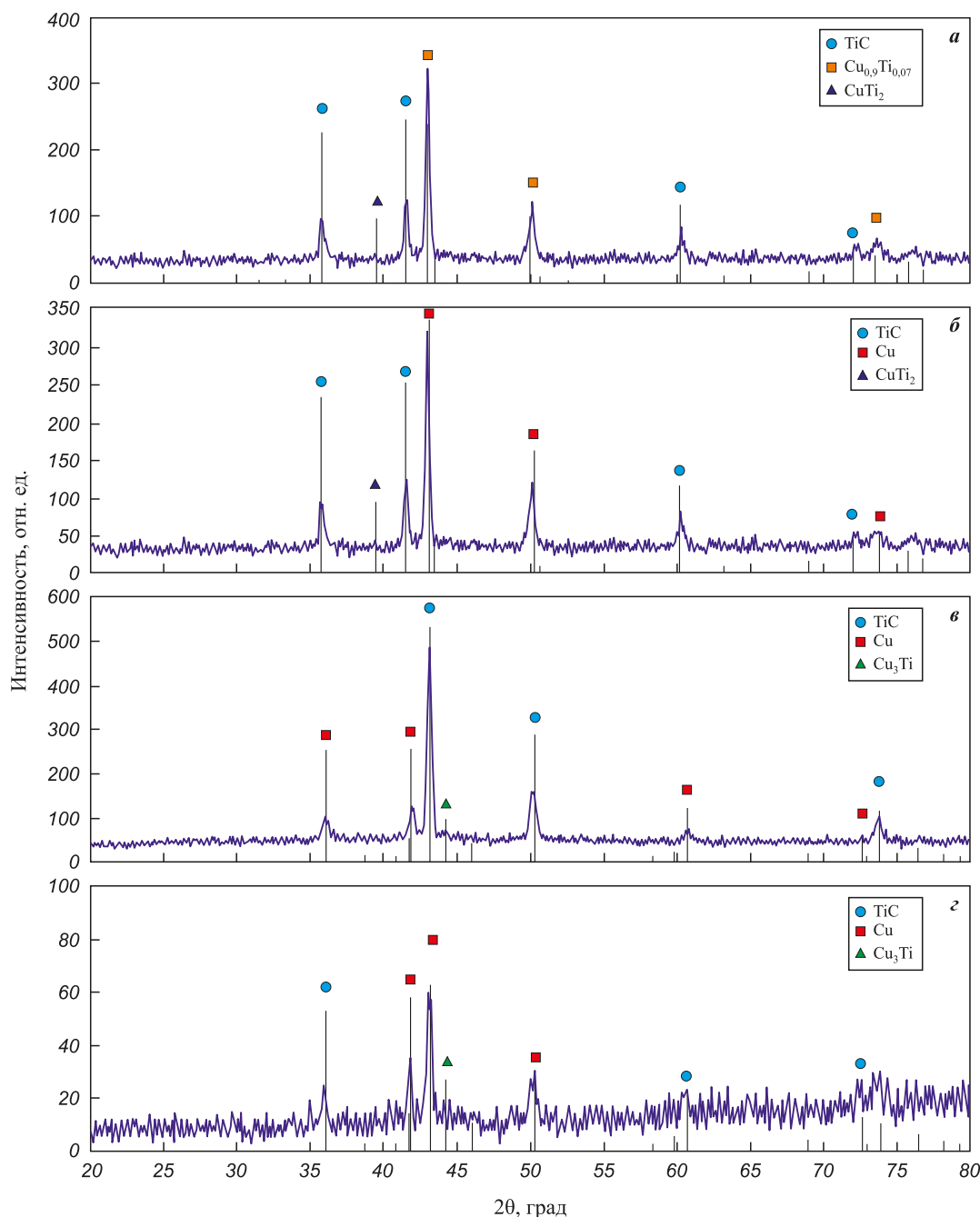


Рис. 8. Дифрактограммы синтезированных образцов керметов TiC–Cu из СВС-шихты без добавки меди при различных давлениях ее прессования

P , МПа: 22 (а), 34 (б), 45 (в), 56 (г)

Fig. 8. Diffraction patterns of synthesized TiC–Cu cermet samples obtained from the SHS charge without Cu addition at different compaction pressures

P , МПа: 22 (а), 34 (б), 45 (в), 56 (г)

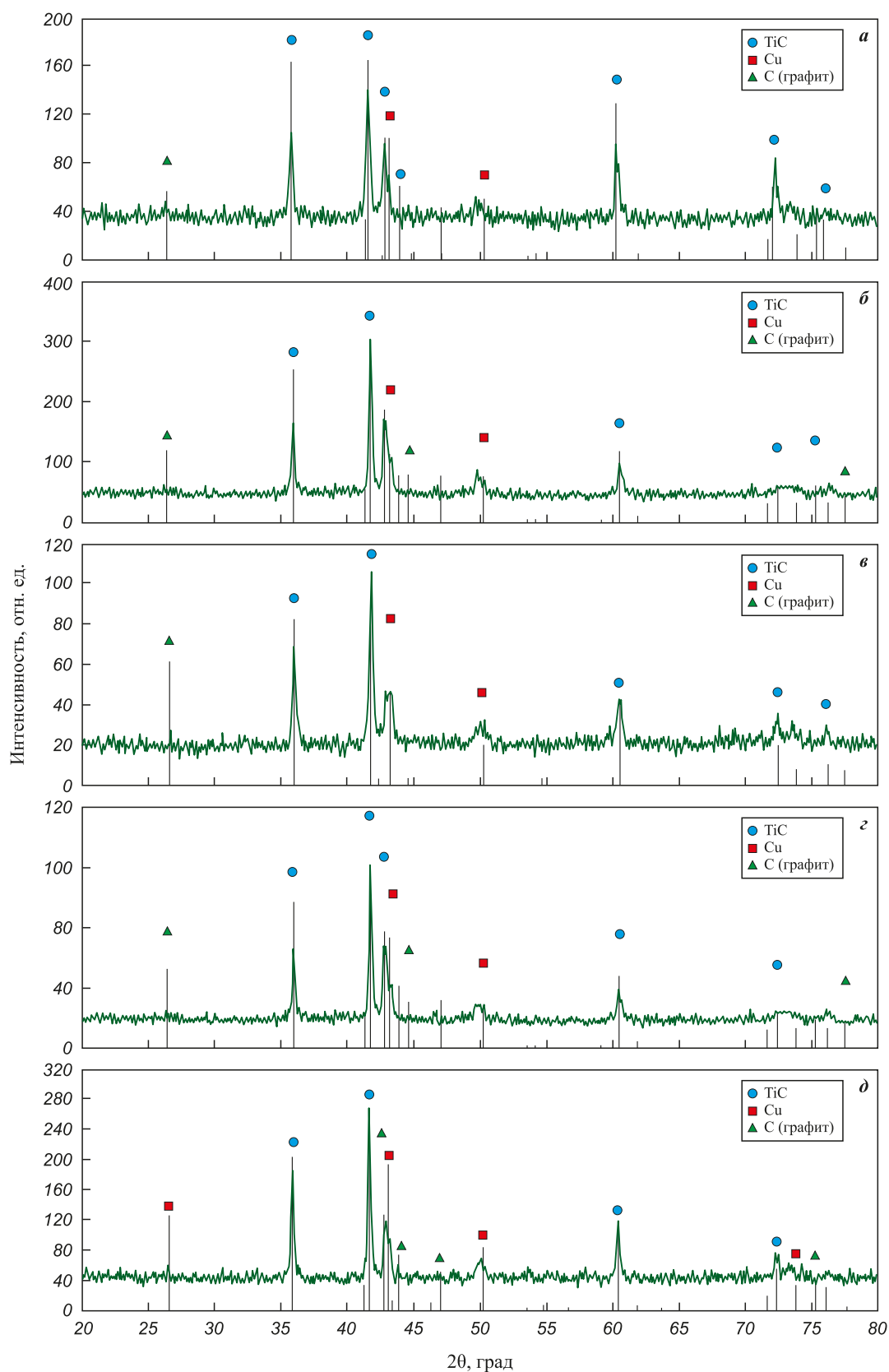


Рис. 9. Дифрактограммы синтезированных образцов керметов с 5 %-ной добавкой меди

P , МПа: 22 (а), 34 (б), 45 (в), 56 (г), 69 (д)

Fig. 9. Diffraction patterns of synthesized cermet samples obtained from the SHS charge with 5 % Cu addition at different compaction pressures

P , МПа: 22 (а), 34 (б), 45 (в), 56 (г), 69 (д)

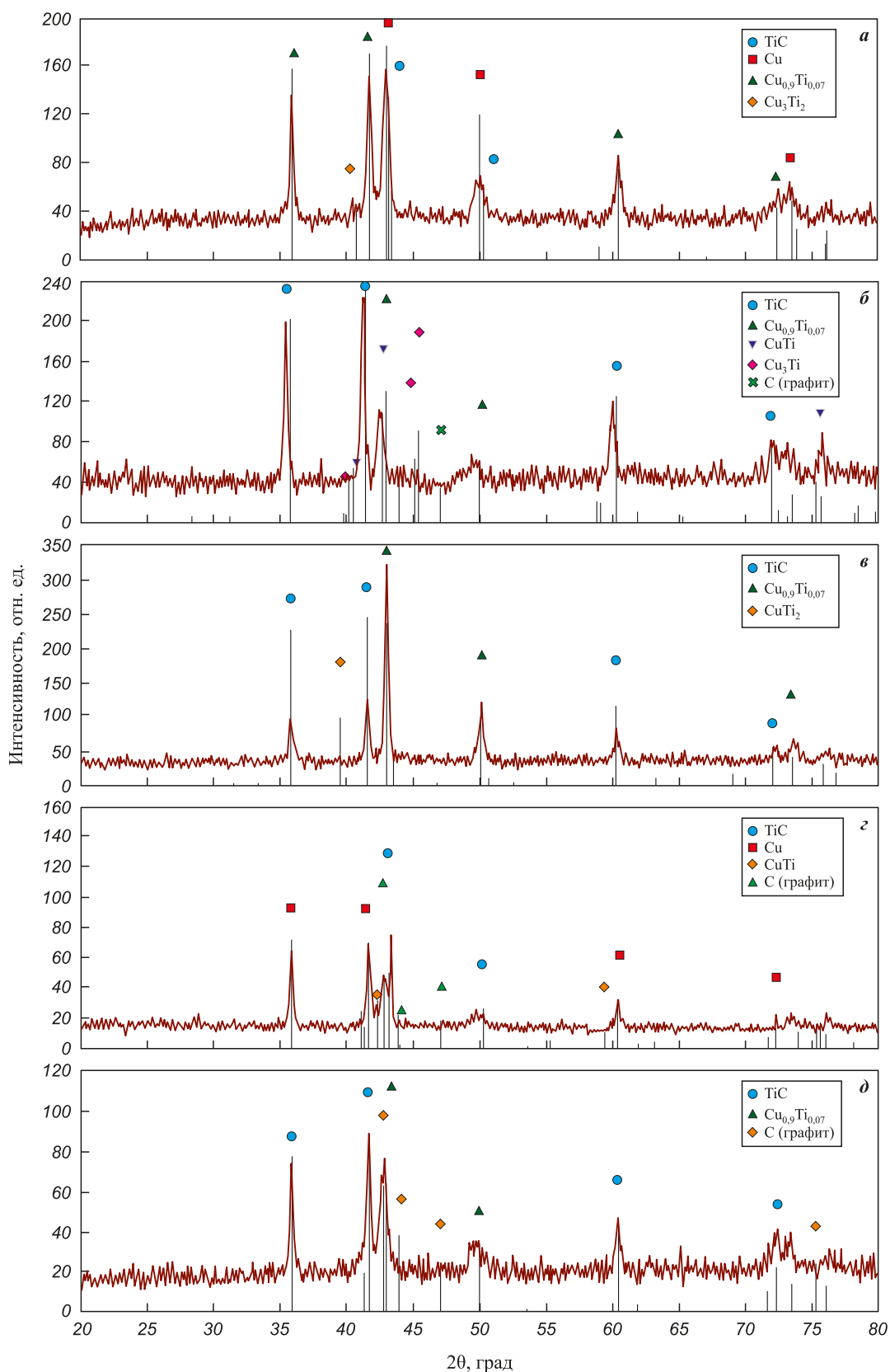


Рис. 10. Дифрактограммы синтезированных образцов керметов с 10 %-ной добавкой меди
 P , МПа: 22 (а), 34 (б), 45 (в), 56 (г), 69 (д)

Fig. 10. Diffraction patterns of synthesized cermet samples obtained from the SHS charge
with 10 % Cu addition at different compaction pressures
 P , MPa: 22 (a), 34 (б), 45 (в), 56 (г), 69 (д)

Таблица 4. Значения прочности при испытании на сжатие (σ_b , МПа) образцов керметов из СВС-шихты с добавкой меди

Table 4. Compressive strength (σ_c , MPa) of TiC–Cu cermet samples synthesized from SHS charges with and without Cu addition

| Cu, мас. % | 0 % | 5 % | 10 % | 15 % |
|------------------|-----------|----------|------------|----------|
| σ_b , МПа | 161,5 ± 9 | 240 ± 38 | 264,5 ± 23 | 390 ± 24 |

высокую остаточную пористость и неоднородность структуры, а это обуславливает их пониженную прочность по сравнению с образцами из шихты с добавкой меди. Результаты представлены в табл. 4.

Из ее данных можно сделать однозначный вывод о значительном повышении прочности при увеличении доли меди в композите. Это связано с тем, что введение 5–15 % Cu в СВС-шихту Ti + C способствует получению более однородного СВС-каркаса TiC, а также обеспечивает более полную инфильтрацию термитным расплавом меди, что в конечном счете позволяет получать структурно более однородный композит TiC–Cu с наименьшей остаточной пористостью и значительно более высокими значениями твердости и прочности при сжатии.

Выводы

1. Показана возможность синтеза композитов TiC–Cu путем сочетания металлотермии для получения расплава меди и последующего инициирования СВС для формирования пористого каркаса карбида титана на открытом воздухе без использования тиглей-реакторов.

2. Установлено, что расплав меди, полученный в результате металлотермической реакции, самопроизвольно просачивается в неостывший пористый СВС-каркас TiC, в отличие от оксида алюминия, также получаемого путем металлотермии, который не пропитывается и остается вне СВС-каркаса TiC.

3. Исследование микроструктуры композитов TiC–Cu показало, что давление прессования СВС-шихты Ti + C и введение порошка меди в шихту существенно влияют на полноту пропитки термитным расплавом меди. Наибольшие полнота пропитки и плотность полученных образцов TiC–Cu (3,89 г/см³) при минимальных дефектах структуры достигается при добавке меди в СВС-шихту в количестве 10 мас. % и давлении прессования СВС-шихты 45 МПа.

4. Твердость композитов TiC–Cu, полученных при давлении прессования 45 МПа СВС-шихты, достигает 88,5 НВ при добавке 15 % Cu в СВС-шихту, что близко к значению 95 НВ, полученному при $P = 34$ МПа и добавке 5–10 % Cu.

5. Прочность при испытании на сжатие заметно возрастает при повышении доли меди в исходной СВС-шихте и достигает максимального значения 414 МПа при добавке 15 % Cu и $P = 45$ МПа.

Список литературы / References

- Kumar V., Singh A., Ankit, Gaurav G. A comprehensive review of processing techniques, reinforcement effects, and performance characteristics in copper-based metal matrix composites. *Interactions*. 2024;245(1):357. <https://doi.org/10.1007/s10751-024-02200-9>
- Серпова В.М., Няфкин А.Н., Курбаткина Е.И. Гибридные металлические композиционные материалы на основе меди (обзор). *Труды ВИАМ*. 2022;1(107):76–87. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2022-0-1-76-87>
Serpova V.M., Nyafkin A.N., Kurbatkina E.I. Hybrid metal composite materials based on copper (review). *Trudy VIAM*. 2022;1(107):76–87. (In Russ.). <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2022-0-1-76-87>
- Suman P., Bannaravuri P.K., Baburao G., Kandavalli S.R., Alam S., Shanthi Raju M., Pulisheru K.S. Integrity on properties of Cu-based composites with the addition of reinforcement: A review. *Materials Today: Proceedings*. 2021;47(19):6609–6613. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.05.096>
- Kumar S., Yadav A., Patel V., Nahak B., Kumar A. Mechanical behaviour of SiC particulate reinforced Cu alloy based metal matrix composite. *Materials Today: Proceedings*. 2021;41(2):186–190. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.580>
- Chandrakanth R.G., Rajkumar K., Aravindan S. Fabrication of copper–TiC–graphite hybrid metal matrix composites through microwave processing. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2010;48(5):645–653. <https://doi.org/10.1007/s00170-009-2474-0>
- Tian J., Shobu K. Hot-pressed AlN–Cu metal matrix composites and their thermal properties. *Journal of Materials Science*. 2004;39(4):1309–1313. <https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000013890.01343.0c>
- Shehata F., Fathy A., Abdelhameed M., Moustafa S.F. Preparation and properties of Al₂O₃ nanoparticle reinforced copper matrix composites by *in situ* processing. *Materials & Design*, 2009;30(7):2756–2762. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2008.10.005>
- Dong S.J., Zhou Y., Shi Y.W., Chang B.H. Formation of a TiB₂-reinforced copper-based composite by mechanical alloying and hot pressing. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2002;33(4):1275–1280. <https://doi.org/10.1007/s11661-002-0228-9>
- Samal P., Tarai H., Meher A., Surekha B., Vundavilli P.R. Effect of SiC and WC reinforcements on microstructural and mechanical characteristics of copper alloy-based metal matrix composites using stir casting route. *Applied Sciences*. 2023;13(3):1754. <https://doi.org/10.3390/app13031754>
- Zhan Y., Zhang G. Friction and wear behavior of copper matrix composites reinforced with SiC and graphite par-

- ticles. *Tribology Letters*. 2004;17(1):91–98.
<https://doi.org/10.1023/B:TRIL.0000017423.70725.1c>
11. Zhang X., Shi C., Liu E. In-situ space-confined synthesis of well-dispersed three-dimensional graphene/carbon nanotube hybrid reinforced copper nanocomposites with balanced strength and ductility. *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2017;103:178–187.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.09.010>
 12. Kato H., Takama M., Iwai Y., Washida K., Sasaki Y. Wear and mechanical properties of sintered copper–tin composites containing graphite or molybdenum disulfide. *Wear*. 2003;255(1):573–578.
[https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(03\)00072-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(03)00072-3)
 13. Li L., Wong Y.S., Fuh J.Y., Lu L. Effect of TiC in copper–tungsten electrodes on EDM performance. *Journal of Materials Processing Technology*. 2001;113(1):563–567.
[https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(01\)00622-7](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(01)00622-7)
 14. Zarrinfar N., Kennedy A.R., Shipway P.H. Reaction synthesis of Cu–TiC_x master-alloys for the production of copper-based composites. *Scripta Materialia*. 2004;50(7):949–952.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2004.01.007>
 15. Frage N., Froumin N., Dariel M.P. Wetting of TiC by non-reactive liquid metals. *Acta Materialia*. 2002;50(2):237–245.
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(01\)00349-4](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00349-4)
 16. Froumin N., Frage N., Polak M., Dariel M.P. Wetting phenomena in the TiC/(Cu–Al) system. *Acta Materialia*. 2000;48(7):1435–1441.
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00452-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00452-8)
 17. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. М.: Машиностроение-1, 2007. 567 с.
 18. Алабушев В.А., Рожков А.С. Способ получения изделий из композиционных материалов на основе карбида титана: Пат. 1338209 (РФ). 1995.
 19. Цикарев В.Г., Филиппенков А.А., Филиппов М.А., Алабушев А.В., Шарапова В.А. Опыт получения композиционных материалов системы Ti–Cu–C СВС-процессом. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2021;15(4):4–11.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2021-4-11>
Tsikarev V.G., Filippenkov A.A., Filippov M.A., Alabushchev A.V., Sharapova V.A. The experience of obtaining composite materials of the Ti–Cu–C system by the SHS process. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2021;4(4):4–11. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2021-4-11>
 20. Amosov A., Amosov E., Latukhin E., Kichaev P., Umerov E. Producing TiC–Al cermet by combustion synthesis of TiC porous skeleton with spontaneous infiltration by aluminum melt. In: *Proc. of 2020 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects*. IEEE, 2020. P. 1057–1062.
<https://doi.org/10.1109/EFRE47760.2020.9241903>
 21. Амосов А.П., Латухин Е.И., Умеров Э.Р. Применение процессов инфильтрации и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения керметов. Обзор. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2021;27(6):52–75.
<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2021-6-52-75>
 22. Amosov A.P., Latukhin E.I., Umerov E.R. Applying infiltration processes and self-propagating high-temperature synthesis for manufacturing cermets: A review. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2022; 63(1):81–100.
<https://doi.org/10.3103/S1067821222010047>
 23. Umerov E., Amosov A., Latukhin E., Kiran K.U., Choi H., Saha S., Roy S. fabrication of MAX-phase composites by novel combustion synthesis and spontaneous metal melt infiltration: Structure and tribological behaviors. *Advanced Engineering Materials*. 2024;26(8):2301792.
<https://doi.org/10.1002/adem.202301792>
 24. Каракич Е.А., Самборук А.Р., Майдан Д.А. Термитная сварка. *Современные материалы, техника и технологии*. 2021;1(34):63–67.
Karakich E.A., Samboruk A.R., Maidan D.A. Thermite welding. *Sovremennye materialy, tekhnika i tekhnologii*. 2021;1(34):63–67. (In Russ.).
 25. Мержанов А.Г. Развитие научных основ структурной макрокинетики процессов горения. *Доклады Академии Наук*. 2010;434(4):489–492.
Merzhanov A.G. Thermally coupled processes of self-propagating high-temperature synthesis. *Doklady Physical Chemistry*. 2010;434(2):159–162.
<https://doi.org/10.1134/S0012501610100015>
 26. Kharatyan S.L., Merzhanov A.G. Coupled SHS reactions as a useful tool for synthesis of materials: An overview. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2012;21(1):59–73.
<https://doi.org/10.3103/S1061386212010074>
 27. Amosov A.P., Samboruk A.R., Yatsenko I.V., Yatsenko V.V. TiC–Fe powders by coupled SHS reactions: An overview. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2019;28(1):10–17.
<https://doi.org/10.3103/S1061386219010023>
 28. Каракич Е.А., Амосов А.П. Конструирование оснастки для СВС-термитного синтеза. *Современные материалы, техника и технологии*. 2024;1(52):9–15.
Karakich E.A., Amosov A.P. Designing equipment for SHS thermite synthesis. *Sovremennye materialy, tekhnika i tekhnologii*. 2024;1(52):9–15. (In Russ.).
 29. Каракич Е.А., Латухин Е.И., Умеров Э.Р., Амосов А.П. Сравнение данных РФА образцов керметов системы TiC–Cu, синтезированных при различных условиях прессования шихт. В сб.: *Современное перспективное развитие науки, техники и технологий. Материалы 2-й Междунар. науч.-техн. конференции*. Курск: ЗАО «Университетская книга», 2024. С. 175–179.
 30. Щербаков В.А., Грядун А.Н., Карпов А.В., Сачкова Н.В., Сычев А.Е. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композитов TiC + xC. *Неорганические материалы*. 2020;56(6):598–602.
<https://doi.org/10.31857/s0002337x20060111>
 31. Shcherbakov V.A., Gryadunov A.N., Karpov A.V., Sachkova N.V., Sychev A.E. Self-expanding high-temperature synthesis of TiC + xC composites. *Neorganicheskie materialy*. 2020;56(6):598–602. (In Russ.).
<https://doi.org/10.31857/s0002337x20060111>

30. Санин В.Н., Юхвид В.И. Инфильтрация расплава под действием центробежной силы в высокотемпературных слоевых смесях. *Неорганические материалы*. 2005;41(3): 305–313.

Sanin V.N., Yukhvid V.I. Centrifugation-driven melt infiltration in high-temperature layered systems. *Inorganic Materials*. 2005;41(3):247–254.
<https://doi.org/10.1007/s10789-005-0118-9>

Сведения об авторах



Information about the Authors

Егор Андреевич Каракич – аспирант, мл. науч. сотрудник кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» (МПМН), Самарский государственный технический университет (СамГТУ)

ORCID: 0009-0006-8876-4321

E-mail: maximcaracki4@gmail.com

Эмиль Ринатович Умеров – к.т.н, вед. науч. сотрудник кафедры МПМН, СамГТУ

ORCID: 0000-0002-2050-6899

E-mail: umeroff2017@yandex.ru

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

ORCID: 0000-0002-8052-305X

E-mail: vladislav_novyi@mail.ru

Евгений Петрович Кичаев – к.ф.-м.н, доцент кафедры «Механика», СамГТУ

ORCID: 0000-0003-0577-2889

E-mail: mech_kaf@samgtu.ru

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

ORCID: 0000-0002-1510-6567

E-mail: egundor@yandex.ru

Egor A. Karakich – Post-graduate student, Junior Researcher of the Department of Metal Science, Powder Metallurgy, and Nanomaterials (MSPMN), Samara State Technical University (SamSTU)

ORCID: 0009-0006-8876-4321

E-mail: maximcaracki4@gmail.com

Emil R. Umerov – Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher of the Department of MSPMN, SamSTU

ORCID: 0000-0002-2050-6899

E-mail: umeroff2017@yandex.ru

Vladislav A. Novikov – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department of MSPMN, SamSTU

ORCID: 0000-0002-8052-305X

E-mail: vladislav_novyi@mail.ru

Evgeniy P. Kichaev – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor of the Department of Mechanics, SamSTU

ORCID: 0000-0003-0577-2889

E-mail: mech_kaf@samgtu.ru

Alexander P. Amosov – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Head of the Department of MSPMN, SamSTU

ORCID: 0000-0002-1510-6567

E-mail: egundor@yandex.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

Е. А. Каракич – проведение экспериментов по синтезу керметов TiC–Cu в режиме горения, определение их плотности и твердости, подготовка и оформление результатов экспериментов, написание статьи.

Э. Р. Умеров – постановка задач исследований, планирование экспериментов, анализ и обсуждение результатов, участие в написании статьи.

В. А. Новиков – проведение СЭМ и РФА синтезированных керметов TiC–Cu, участие в анализе и обсуждении результатов.

П. Е. Кичаев – проведение экспериментов по определению прочности при сжатии синтезированных керметов TiC–Cu, участие в анализе и обсуждении результатов.

А. П. Амосов – определение цели работы, обобщение полученных результатов, редактирование текста статьи.

E. A. Karakich – carried out the combustion-mode synthesis experiments of TiC–Cu cermets, measured their density and hardness, prepared and processed the experimental results, and wrote the manuscript.

E. R. Umerov – formulated the research tasks, planned the experiments, analyzed and discussed the results, and contributed to manuscript preparation.

V. A. Novikov – performed SEM and XRD studies of the synthesized TiC–Cu cermets and participated in the analysis and discussion of the results.

P. E. Kichaev – conducted compressive strength tests of the synthesized TiC–Cu cermets and participated in the analysis and discussion of the results.

A. P. Amosov – defined the aim of the study, summarized the obtained results, and revised the manuscript.

Статья поступила 21.04.2025 г.

Доработана 12.05.2025 г.

Принята к публикации 19.05.2025 г.

Received 21.04.2025

Revised 12.05.2025

Accepted 19.05.2025



УДК 620.193.2

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-6-65-82>

Научная статья

Research article



Механизмы разрушения антикоррозионных полимерных покрытий на металлических поверхностях нефтепромысловых трубопроводов: обзор

П. Е. Юдин^{1, 2}, А. С. Ложкомоев³¹ Самарский государственный технический университет
Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244² ООО «НПЦ «Самара»

Россия, 443022, г. Самара, Гаражный пр-д, 36

³ Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
Россия, 634055, г. Томск, пр-т Академический, 2/4✉ yudin@npcsamara.ru

Аннотация. Коррозия является одной из главных причин выхода из строя нефтегазового оборудования. Помимо уменьшения его срока службы, она оказывает влияние на безопасность при его эксплуатации. В настоящее время добыча нефти в РФ осложнена обводненностью скважинной продукции, что в значительной степени интенсифицирует процессы коррозии. Применение внутренних полимерных покрытий трубопроводов частично решает данную проблему, однако доля отказов, связанных с коррозией, до сих пор остается на высоком уровне. Для эффективной протекторной защиты нефтепроводов с использованием полимерных покрытий необходимо понимание механизмов их разрушения, в том числе в приближенных к реальным условиям эксплуатации. Это позволит находить эффективные решения, способствующие поддержанию эксплуатационного фонда нефтяных скважин в работоспособном состоянии. В настоящей работе описаны основные механизмы разрушения полимерных покрытий на металлических поверхностях, в том числе при их эксплуатации в агрессивных средах. Выделены основные факторы, обуславливающие разрушение покрытий нефтепроводов: диффузия и абсорбция молекул воды внутри полимерной матрицы; нарушение связей внутри полимерной сети покрытия; отслоение покрытий из-за потери адгезии между ним и металлом; межфазная коррозия; катодное отслоение; образование пузырей; эрозионные процессы. Приведены результаты исследования различных антикоррозионных покрытий нефтепроводов на эпоксисинволачной основе после эксплуатации на месторождениях. Продемонстрированы изображения покрытий на различных этапах разрушения. Цель работы заключалась в обобщении механизмов разрушения полимерных покрытий на металлах в различных условиях и уточнении стадийности разрушения покрытий нефтепроводов.

Ключевые слова: коррозия, эрозия, полимерные покрытия, внутренние антикоррозионные покрытия (ВАКП), нефтепроводы, насосно-компрессорные трубы (НКТ), диффузия, деградация, расслоение

Благодарности: Работа частично выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема FWRW-2022-0002.

Для цитирования: Юдин П.Е., Ложкомоев А.С. Механизмы разрушения антикоррозионных полимерных покрытий на металлических поверхностях нефтепромысловых трубопроводов: обзор. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2025;19(6):65–82. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-6-65-82>

Mechanisms of failure in anti-corrosion polymer coatings on metallic surfaces of oilfield pipelines: Review

P. E. Yudin^{1,2}, A. S. Lozhkomoev³

¹Samara State Technical University

133 Molodogvardeyskaya Str., Samara 443001, Russia

²Samara Research and Production Center LLC

3B Garazhny Pr., Samara 443022, Russia

³Institute of Strength Physics and Material Science,
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

2/4 Akademicheskiiy Prosp., Tomsk 634055, Russia

✉ yudin@npcsamara.ru

Abstract. Corrosion is one of the primary causes of failure in oil and gas equipment, affecting not only its service life but also operational safety. In the Russian Federation, crude-oil production is increasingly complicated by the high water content of produced fluids, which significantly accelerates corrosion processes. The use of internal polymer coatings in pipelines partly mitigates this problem; however, the proportion of corrosion-related failures remains high. Effective protection of oil pipelines using polymer coatings requires a clear understanding of their degradation mechanisms, including under conditions that closely approximate field operation. Such understanding enables the development of effective solutions that help maintain the operating stock of oil wells in serviceable condition. This work summarizes the principal mechanisms of degradation of polymer coatings on metallic surfaces, including under exposure to aggressive environments. The key factors governing coating failure in oil pipelines are identified: diffusion and absorption of water molecules within the polymer matrix; disruption of molecular interactions in the polymer network; delamination due to loss of adhesion between the coating and the metal; interfacial corrosion; cathodic delamination; blister formation; and erosion-driven damage. The study presents results of the examination of various epoxy–novolac-based anticorrosion coatings removed from pipelines after field service and provides representative images of coatings at different degradation stages. The aim of the work was to consolidate current knowledge on the degradation mechanisms of polymer coatings on metals under diverse conditions and to refine the staged description of coating degradation in oil pipelines.

Keywords: internal anticorrosion coatings (IACCs), oil pipelines, production tubing, diffusion, degradation, delamination

Acknowledgements: This work was partially carried out within the framework of the State Assignment of the Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, project FWRW-2022-0002.

For citation: Yudin P.E., Lozhkomoev A.S. Mechanisms of failure in anti-corrosion polymer coatings on metallic surfaces of oilfield pipelines: Review. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2025;19(6):65–82.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-6-65-82>

Введение

Все полимеры теоретически проницаемы для скважинных жидкостей при добыче нефти, что в конечном итоге приводит к коррозии и отслоению внутренних полимерных покрытий (ВП) нефтепромысловых трубопроводов [1]. Проницаемость воды, кислорода, ионов электролитов через покрытие является его фундаментальной характеристикой, определяющей этапы нарушения защитных свойств покрытия и последующую коррозию металла трубопроводных систем [2]. Механизм разрушения ВП включает:

- проникновение воды и ионов в покрытие (вода диффундирует через покрытие, изменяя его механические свойства);
- разрушение молекулярной структуры полимера (вода способна разрушать двойные связи эпоксидной матрицы, вызывая разрыв полимерной цепи);

- вода скапливается в микропорах покрытия, образуя каналы для проникновения ионов, что впоследствии приводит к его отслоению от поверхности металла [2].

Одним из основных факторов разрушения эпоксидных покрытий на трубах, применяемых в нефтегазовой отрасли, является проникновение влаги в покрытия [3], которое приводит к возникновению пузырьков (вздутию), растрескиванию, локальному отслаиванию эпоксидного слоя. При длительном контакте с водой и агрессивными химическими веществами молекулы воды замещают полярные связи между покрытием и сталью, ослабляя сцепление. Коррозия под покрытием – это конечная стадия разрушения, когда потеря адгезии и осмотическое давление приводят к образованию трещин и дефектов, что влечет за собой его разрушение и, соответственно, сокращение срока службы трубопровода [3].

Процесс коррозии связан с анодными и катодными реакциями на границах раздела металл/полимер [4; 5]. Катодные реакции на поверхности металла сопровождаются образованием щелочи [6; 7], что приводит к чрезвычайно высокому значению pH (>14) под покрытием вблизи зоны отслоения [7]. В связи с этим катодное отслоение покрытий может быть связано со следующими факторами:

- электрохимическим восстановлением оксида металла [8];
- щелочным гидролизом [9] или электрохимической деструкцией [10] приповерхностного полимерного слоя, ответственного за образование адгезионных связей с поверхностью;
- щелочным разрушением межфазных связей [8].

Также полимерный слой на границе раздела с металлом подвергается деструкции за счет действия свободных радикалов, образующихся в реакции Фентона между Fe^{2+} и H_2O_2 , или органических пероксидов [11; 12]. Пероксидные соединения являются промежуточными продуктами в реакции катодного восстановления кислорода. Они реагируют с катионами железа, присутствующими в электролите вблизи границы раздела металл–полимер. Дегградация полимерного слоя вблизи поверхности металла под действием свободных радикалов приводит к разрушению адгезионных связей и, как следствие, ускоренному отслоению покрытия [11; 12]. Кроме того, катодная поляризация металла приводит к выделению на его поверхности газообразного водорода [13; 14]. Выделение молекулярного газообразного водорода на границе раздела металл–полимер может вызывать высокое давление и дополнительное механическое напряжение в отслоении, что подтверждается выявленной корреляцией между током

электролитического внедрения водорода в металл и скоростью катодного отслоения [13].

В настоящем обзоре описаны общие механизмы разрушения полимерных покрытий на металлических поверхностях в атмосферных условиях или в ионизированной воде, где основным коррозионно-активным газом является кислород; приведены более конкретные результаты исследования внутренних антикоррозионных покрытий (ВАКП), эксплуатировавшихся в составе нефтесборных коллекторов, водоводов и колонн насосно-компрессорных труб (НКТ); уточнена стадийность разрушения ВАКП на нефтепроводах.

Катодное отслоение покрытий

В работе [15] представлена схема катодного отслоения покрытия (рис. 1), основанная на экспериментальном исследовании дегградации полибутиadiенового покрытия на стали под воздействием 0,5М раствора NaCl и катодного потенциала –1,5 В после 1000 ч испытания [8]. На краю отслоившейся области было зафиксировано значительное уменьшение толщины оксида по сравнению с центром [8]. Повышение pH на кончике отслоившегося покрытия приводит к растворению оксида, но по мере увеличения щели (расстояния от металла до отслоившегося покрытия) значение pH уменьшается, а толщина оксида снова возрастает.

Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [8] внутри отслоившейся области показали наличие поверхности металла под покрытием без оксида. По мнению авторов, это может свидетельствовать о том, что поверхностный слой оксида претерпевает восста-

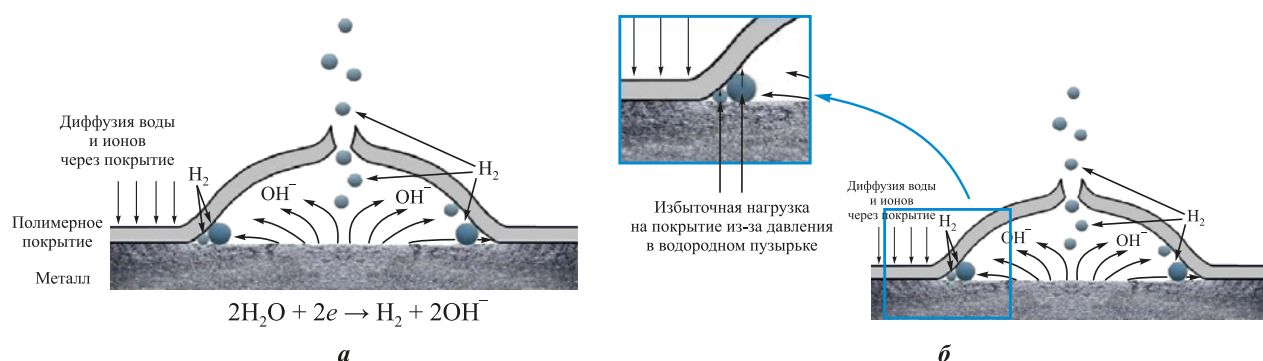


Рис. 1. Схема процессов, протекающих в дефектном полимерном покрытии и приводящих к катодному отслоению покрытия [15]

а – процессы в дефекте и под отслоившимся покрытием; б – процессы в дефекте и под отслоившимся покрытием с детализацией границы раздела металл–полимер и зоны отслоения покрытия

Fig. 1. Schematic representation of the processes occurring in a defective polymer coating and leading to cathodic delamination of the coating [15]

а – processes within the defect and beneath the delaminated coating; б – processes within the defect and beneath the delaminated coating, with detailed representation of the metal–polymer interface and the delamination zone

новление или растворение. Это приводит к внутри-фазной деградации межфазных связей и вызывает расслоение по границе раздела металл/оксид металла с удалением последнего с поверхности вместе с отслоившимся покрытием. За пределами области расслоения покрытие легко отслаивается, не разрушаясь, от поверхности металлической подложки [8].

Анодная коррозия

Анодная подрывная, или нитевидная, коррозия была обнаружена в металлах с полимерным покрытием, подвергавшихся воздействию влажной атмосферы, которая усиливается искусственными или естественными примесями, такими как диоксид серы или хлориды [16; 17]. Этот тип коррозии (рис. 2) обычно начинается с разрывов в местах, где имеются пористость и пустоты, механические дефекты и области с малой толщиной покрытия. Нитевидная коррозия характеризуется линейными путями распространения, где локальная водная агрегация на границе раздела металл/покрытие запускает электрохимические процессы [18; 19]. Локализованные анодные реакции на стали могут вызвать восстановление кислорода, что приводит к катодной деградации адгезионной связи.

Диффузия реагентов через полимерные покрытия

На рис. 3 показаны этапы отслоения покрытия при высоком гидростатическом давлении, предложенные авторами [20]. В покрытии из эпоксидного лака давление значительно ускоряет диффузию воды к границе между покрытием и основой, что приводит к образованию множества мелких пузырей, заполненных водой.

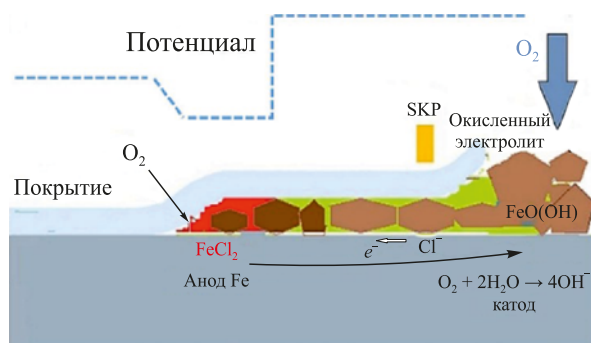


Рис. 2. Схема анодного отслоения покрытия под воздействием коррозии и распределение потенциала вдоль границы основы и покрытия [16]

Fig. 2. Schematic representation of anodic delamination driven by corrosion, and the potential distribution along the metal–coating interface [16]

Одним из важнейших механизмов деградации является старение покрытия, приводящее к потере его барьерных свойств и механических характеристик. Оно происходит под воздействием температуры, химически агрессивных веществ, давления и механических нагрузок [21]. Важным механизмом разрушения также является образование пузырей при декомпрессии. В работе [21] описывается проникновение газов в поры материала при высоком давлении. При резком снижении давления растворенные газы расширяются, образуя пузыри в покрытии, что приводит к его разрушению (рис. 4, а). Коррозия также возникает в местах повреждений покрытия в результате механических воздействий (рис. 4, б). В таких случаях происходит контакт основного металла трубы с агрессивной средой, что приводит к развитию коррозии. При наличии повреждений коррозия развивается с одинаковой интенсивностью вне зависимости от типа покрытия [21].

В работе [22] авторы исследовали влияние длительного (85 недель) воздействия горячей воды (65 °С) на эпоксидные порошковые барьерные покрытия, применяемые для защиты металлических поверхностей, в том числе нефтегазового оборудования. Показано, что деградация покрытия начинается уже через 8 недель, а окисление подложки становится заметным спустя 182 дня. Измерения адгезионной стойкости показали, что прочность сцепления покрытий быстро уменьшается из-за водной пластификации, но затем незначительно восстанавливается.

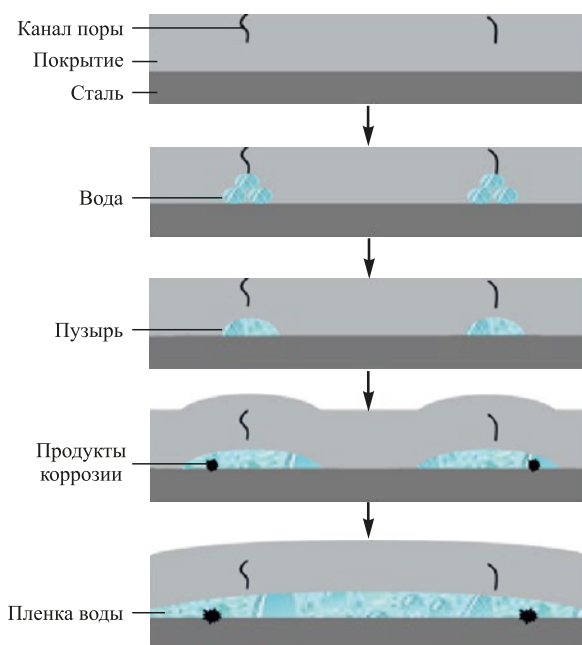


Рис. 3. Схематическое изображение процесса разрушения покрытий под высоким гидростатическим давлением [20]

Fig. 3. Schematic representation of the coating-failure process under high hydrostatic pressure [20]

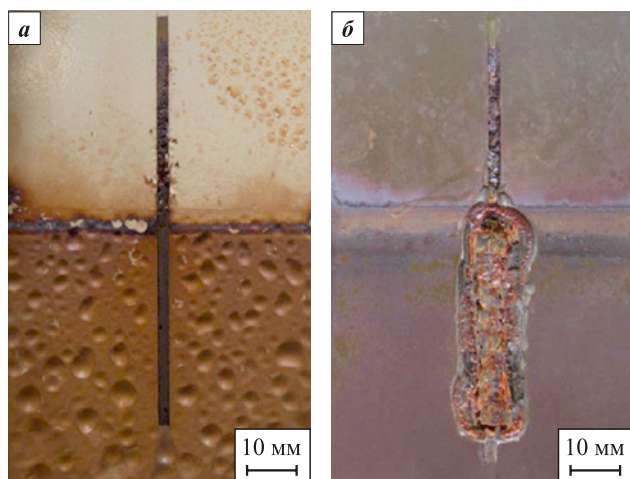


Рис. 4. Разрушение покрытия после коррозионных автоклавных испытаний [21]

а – образование пузырей из-за малой толщины пленки;
б – коррозия в поврежденном покрытии

Fig. 4. Coating failure after corrosion autoclave testing [21]

a – blister formation caused by insufficient film thickness;
b – corrosion developing in a damaged coating

ливается за счет вторичного сшивания эпоксидной структуры [22].

В работе [23] изучены принципы разрушения покрытий на основе эпоксидных новолачных смол (EN) и бисфенола F (BPF), отвержденных аминами, в условиях высоких давлений и температур (НРНТ-условия). Были проведены их автоклавные испытания. Установлено, что механизм разрушения защитных покрытий на основе EN и BPF в условиях НРНТ связан с комплексным воздействием газовой, углеводородной и водной фаз, а также их совместным влиянием на полимерную структуру и подложку. В газовой фазе, состоящей из азота и углекислого газа, покрытия остаются в неизменном виде, так как отсутствуют существенное воздействие или физические повреждения. Однако при контакте поверхности покрытия с углеводородами (параксиолом) происходит диффузия растворителя в полимерную матрицу покрытия, что приводит к увеличению свободного объема в слое покрытия. На рис. 5 показаны механизмы разрушения покрытия в условиях воздействия высокого давления и температуры при автоклавной выдержке в параксилоле, а также при декомпрессионном сбросе давления [23].

В исследовании [24], проведенном с использованием одновременного воздействия 3 фаз (газовой фазы, жидкой углеводородной и минерализованной воды), рассмотрено влияние углекислого газа (CO_2), присутствующего в газовой фазе при НРНТ, на деградацию EN, отвержденного амином. Установлено, что совместное воздействие газовой, углеводородной и водной фаз ухудшает качество покрытия и приводит

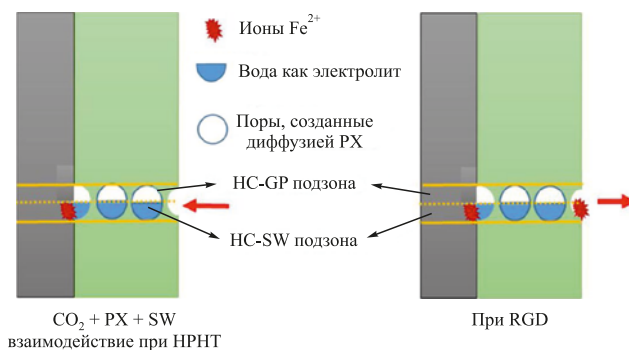


Рис. 5. Проникновение воды через покрытие к металлу и путь ионов железа к поверхности покрытия при декомпрессионном сбросе давления [23]

Fig. 5. Water ingress through the coating toward the metal and the migration route of iron ions toward the coating surface during decompression-driven pressure release [23]

к подпленочной коррозии. При воздействии каждой из них по отдельности в условиях низкого давления сеть EN оставалась неповрежденной и непроницаемой. Однако в зоне, подверженной воздействию углеводородов, совместное действие параксилола и углекислого газа при высоких давлениях и температуре инициирует снижение температуры стеклования с последующим размягчением сетки EN. Это позволило растворенному CO_2 диффундировать в сетку EN, образуя микроскопические отверстия на поверхности покрытия (рис. 6).

В работе [25] были проведены сравнительные автоклавные испытания (в условиях высоких давлений и температур) эпоксидно-силоксановых гибридных покрытий. Отмечается их преимущество по сравнению с EN-покрытиями, которые под воздействием углеводородов (например, параксилола) размягчаются, что снижает их температуру стеклования и ускоряет диффузию газов и ионов.

Длинная полимерная цепь покрытий на силоксановой основе (EN-EPDMS) способствует захвату молекул воды, особенно при высоком давлении. Для такого покрытия характерно образование неразрывавшихся пузырей при быстром снижении давления. Покрытие, модифицированное короткоцепочечным 3-глицидилокси-пропил-три-метоксисилоном (EN-GPTMS), показало высокую стойкость к декомпрессии (рис. 7).

Таким образом, можно констатировать, что при условии целостности покрытий и отсутствии дефектов и примесей под ними первопричиной разрушения покрытий и начала коррозии является диффузия реагентов через слой полимера (рис. 8).

Однако, как выяснили авторы обзора [26], до сих пор остается множество вопросов, связанных с пониманием процесса набухания полимеров, сложностью описания диффузионных процессов, отклоняющихся

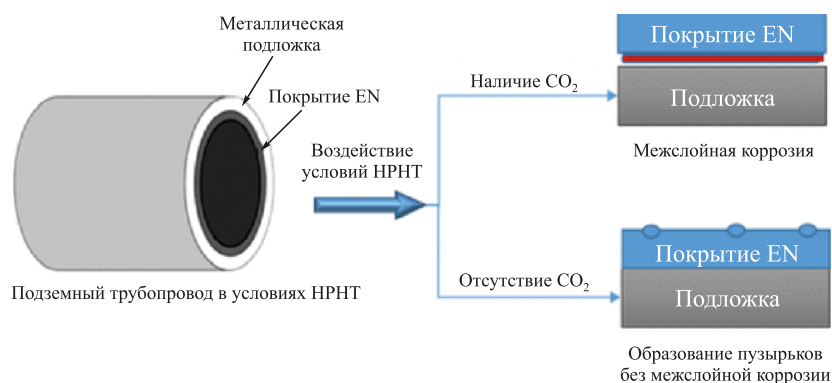


Рис. 6. Механизмы воздействия углеводородной и водной фаз на эпоксидно-новолачное покрытие в условиях высоких давлений и температур при наличии углекислого газа в системе и без него [24]

Fig. 6. Mechanisms by which the hydrocarbon and aqueous phases affect an epoxy–novolac coating under high-pressure, high-temperature conditions, in the presence and absence of carbon dioxide in the system [24]

от идеальной диффузии (второй закон Фика), и др. (рис. 9).

В целом разрушение полимерного покрытия складывается из следующих процессов и/или их совокупности.

- Диффузия и абсорбция молекул воды внутри полимерной матрицы. На данные процессы влияют топография поверхности, структура полимера и условия окружающей среды. Свободные объемы и микротрещины в структуре полимерных покрытий обеспечивают пути для диффузии молекул воды, которая может следовать процессам фиковской, нефиковской и/или капиллярной диффузии. С точки зрения их распространения от поверхности покрытия к области границы покрытие/металл молекулы воды могут либо свободно перемещаться, либо взаимо-

действовать с полярными сегментами полимерной сети. Поглощение воды полимером приводит к структурной нестабильности сети полимерных молекул (пластификации), что способствует объемному расширению, расслаиванию и эрозии покрытия [27–30].

- Нарушение связей Ван-дер-Ваальса и водородных связей в полимерной сети в результате взаимодействия молекул воды с полярными сегментами полимерной сетки, приводящего к ее расширению в различных направлениях. Эти объемные изменения и вызванные напряжения могут навсегда изменить микроструктуру покрытия, что приводит к созданию и/или расширению микротрещин в теле покрытия и на границе раздела покрытие/металл [31–34].

- Фрагментация полимерных цепей за счет гидролитической деградации полимерных покрытий,

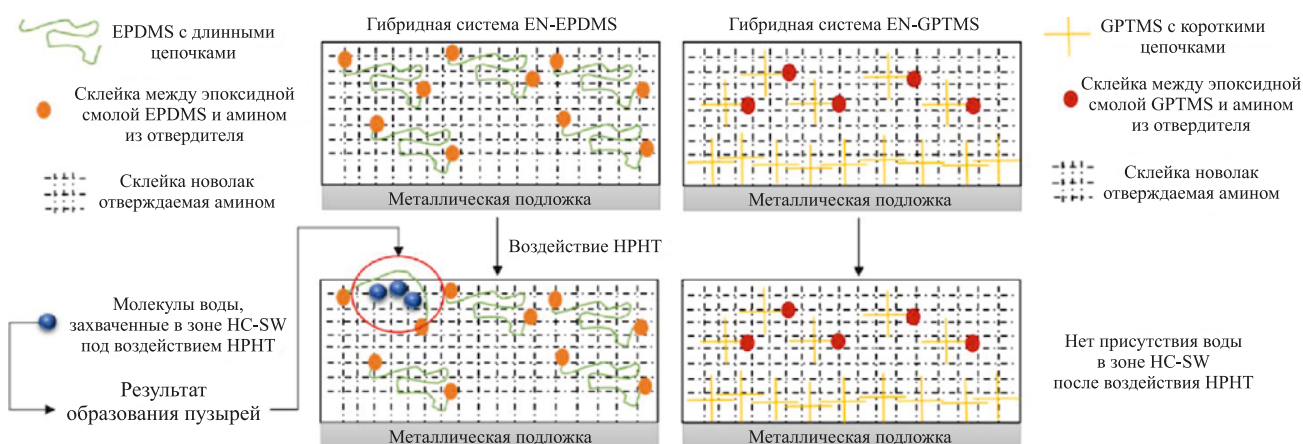


Рис. 7. Схематическая иллюстрация сшивания EN-EPDMS и EN-GPTMS до и после воздействия НРHT [25]

Длинная и гибкая цепь EN-EPDMS демонстрирует захваченные молекулы воды в зоне HC–SW, что приводит к образованию неопнувших пузырей. Напротив, короткая цепь в EN-GPTMS сшитой структуре не показывает никаких изменений при воздействии высоких давлений и температур

Fig. 7. Schematic illustration of crosslinking in EN-EPDMS and EN-GPTMS coatings before and after HPHT exposure [25]

The long and flexible EN-EPDMS chains exhibit trapped water molecules in the HC–SW region, which leads to the formation of unruptured blisters. By contrast, the short-chain, EN-GPTMS–crosslinked network shows no detectable changes under high-pressure, high-temperature exposure

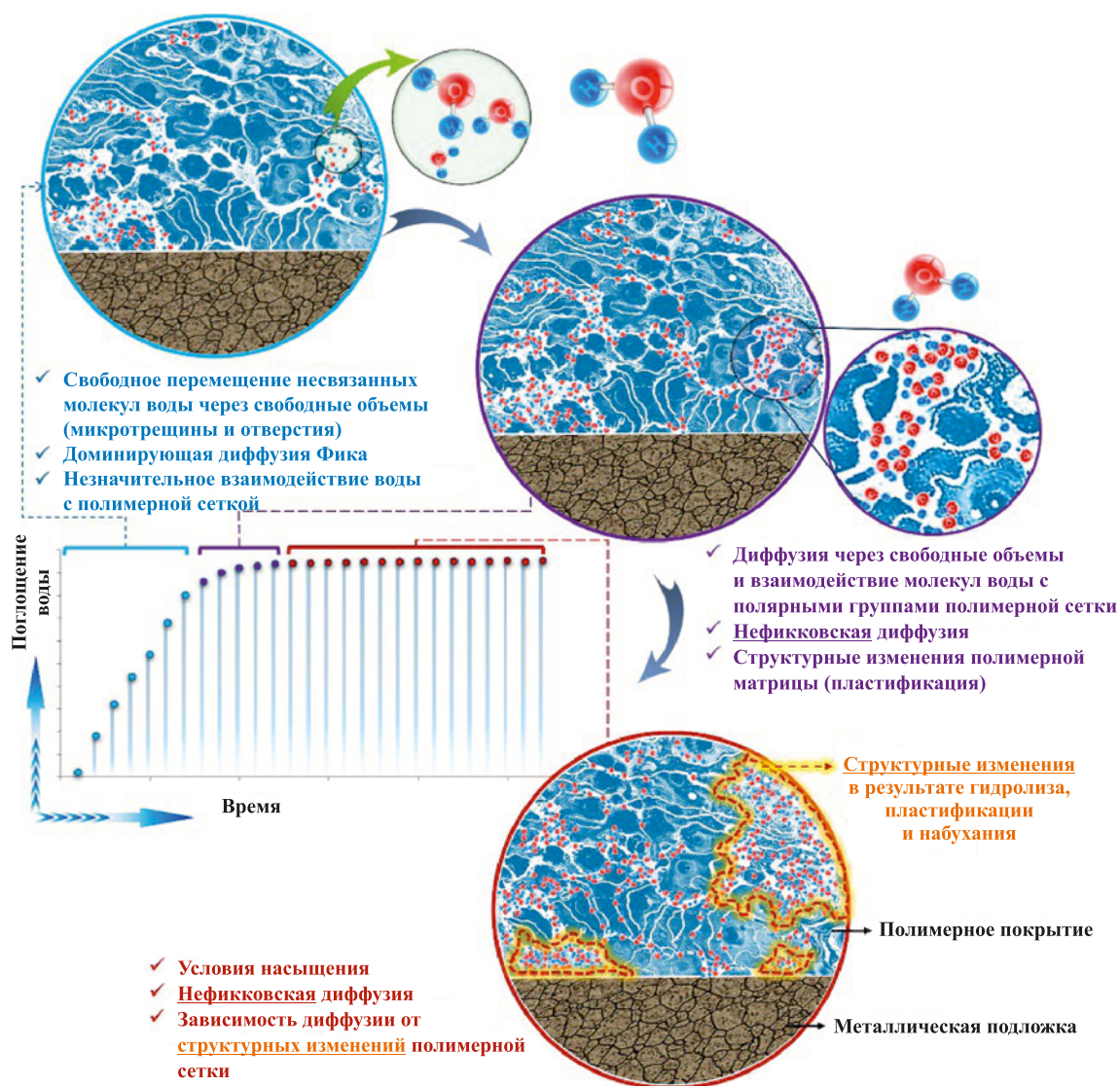


Рис. 8. Схематическая иллюстрация изменения водопоглощения в полимерных покрытиях с течением времени [18]

Fig. 8. Schematic illustration of changes in water uptake in polymer coatings as a function of exposure time [18]

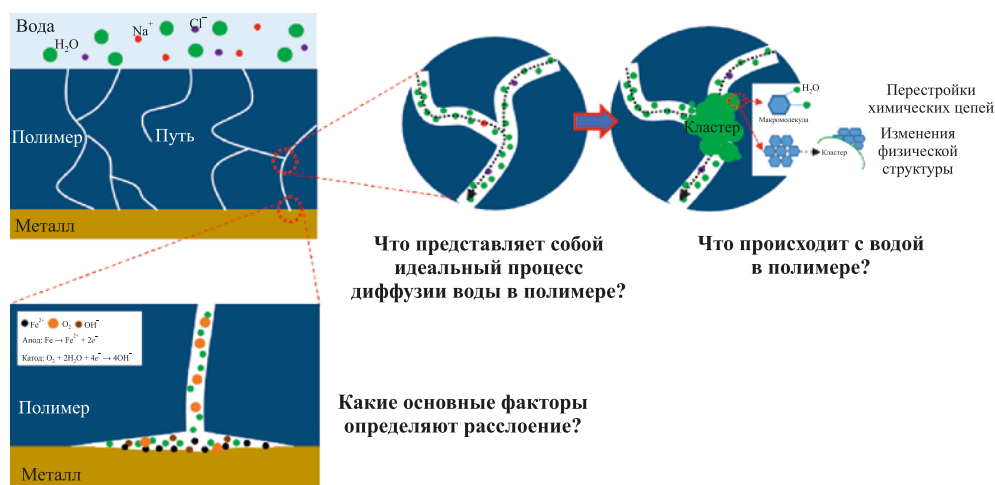


Рис. 9. Схема диффузии воды через слой полимера к металлической поверхности и связанные с этим вопросы [26]

Fig. 9. Schematic representation of water diffusion through a polymer layer toward the metallic surface and the associated unresolved questions [26]

содержащих гидролизующие связи. Помимо гидролитической деградации возможно растворение компонентов покрытия (таких как пигменты и добавки), что приводит к потере его массы и структурным изменениям. Процесс гидролиза может ускорить деградацию полимера за счет изменения pH областей, окружающих реакционные участки [35–37].

- Отслоение (деламинация), связанное с потерей адгезии из-за повреждения молекулярных связей между покрытием и металлом, с нарушением термодинамического равновесия металла и полимера на границе раздела, а также разрушением механического сцепления и/или создания осмотического давления. Отслоение обусловлено проникновением молекул воды сквозь покрытие, которые достигают металлического субстрата, что ставит под угрозу целостность покрытия и ускоряет потерю адгезии. Как правило, отслоению предшествуют пластификация и набухание покрытия, а также изменение химии поверхности раздела [38–41].

- Расслоение за счет межфазной коррозии металла. Изменение значения pH в межфазной области нарушает термодинамическое равновесие, полученное из кислотно-щелочных взаимодействий Льюиса, тем самым снижая прочность адгезии [18]. Коррозия на границе раздела металл/покрытие нарушает механическое сцепление между покрытием и металлической подложкой, еще больше ослабляя адгезию. Накопление продуктов коррозии в межфазном зазоре вызывает механические напряжения из-за сил расширения (например, образование или рост ржавчины) [42]. Кроме того, гигроскопичные свойства ржавчины увеличивают поглощение влаги, что приводит к размерным изменениям и дальнейшим механическим напряжениям в покрытии. Эти напряжения способствуют расслоению и растрескиванию. Более того, боковое расширение расслоившихся покрытий,

вызванное накоплением продуктов коррозии, может привести к образованию пузырей [43].

- Катодное отслоение полимерных покрытий, которое обусловлено щелочной средой, создаваемой катодными реакциями на границе раздела полимерное покрытие/металл. В результате нарушается термодинамическое равновесие, существующее на границе раздела: щелочной продукт растворяет тонкий оксидный слой на металле и вызывает химическую деградацию полимера через щелочной гидролиз и реактивные промежуточные соединения. Этот процесс также способствует коррозии подложки, нарушая локальный баланс заряда и облегчая транспорт заряженных частиц. В конечном итоге эти механизмы ставят под угрозу силы адгезии между покрытием и подложкой [39; 44–46].

- Расслоение покрытий, вызванное образованием пузырей, является результатом поглощения воды и электрохимических реакций, при которых накопление воды с растворимыми компонентами на границе раздела покрытие/подложка, а также возникающие в результате осмотическое давление и механические напряжения снижают адгезию покрытия к металлической подложке и приводят к его расслоению [47–52].

Эрозионно-коррозионные процессы

Описанные процессы, совокупность которых приводит к разрушению защитного полимерного покрытия, протекают с большей скоростью, если защитное покрытие в процессе эксплуатации дополнительно подвергается воздействию потоком проточной среды. В работе [53] было проведено сравнение ухудшения барьерных свойств покрытий в режиме потока и в статических условиях испытаний с использованием установки, принципиальная схема которой представлена на рис. 10.

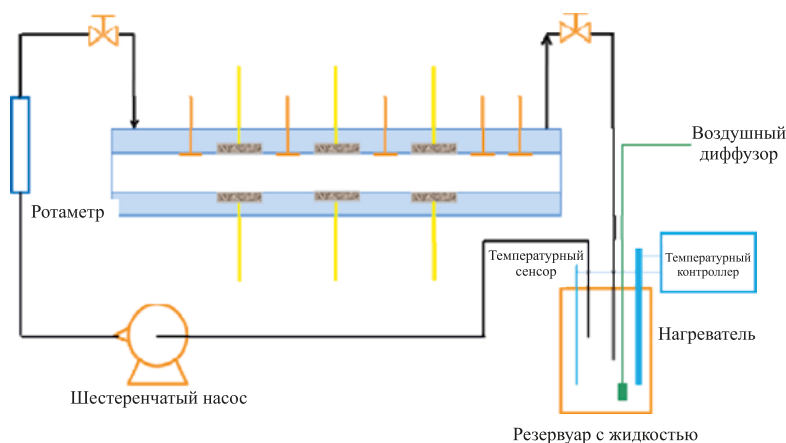


Рис. 10. Принципиальная схема установки, моделирующей условия воздействия потока жидкости на полимерное покрытие [53]

Fig. 10. Schematic diagram of the setup used to simulate fluid-flow effects on a polymer coating [53]

Оценка барьерных свойств покрытия непосредственно во время испытаний проводилась методом электрохимической импедансной спектроскопии (EIS). Полученные результаты показали, что модуль импеданса покрытия в условиях потока уменьшается более существенно, на основании чего можно сделать вывод, что движение жидкости вдоль защитного покрытия ускоряет ее проникновение в покрытие [53]. Вывод о том, что деградация органического покрытия ускоряется при погружении в две различные рабочие жидкости (ДИ-воду и 3,5 %-ный раствор NaCl) в условиях ламинарного потока по сравнению с испытаниями при стационарном погружении, был также сделан авторами [54].

В работе [55] представлен обзор существующих исследований в области трибокоррозии покрытий, т.е. их поведения при одновременном воздействии эрозионного износа и коррозии. При эрозионном воздействии на защитное покрытие в условиях потока авторы различают три механизма разрушения покрытия:

– повреждение поверхности покрытия, при котором дефект пассивной пленки вызывает ее репассивацию и восстановление на поверхности покрытия (рис. 11, а);

– коррозионный износ твердых покрытий на металлической поверхности приводит к образованию питтингов и вздутию защитного покрытия, что влечет за собой его механическое разрушение и отслоение (рис. 11, б);

– абразивное воздействие на поверхность покрытия, вызванное разнозаряженностью металлической подложки под покрытием и абразивными частицами, в результате чего истирание поверхности покрытия активизируется (рис. 11, в).

В работе [56] описывается механизм разрушения защитных эпоксидно-новолачных покрытий под воздействием эрозии и коррозии. На первой стадии разрушения в результате эрозионного воздействия в покрытии образуются микротрещины исключительно вокруг частиц наполнителя. Они создают пористую структуру, которая позволяет электролиту постепенно проникать вглубь покрытия. Однако на этом этапе оно все еще выполняет свою барьерную функцию, благодаря которой предотвращается коррозионный процесс.

На второй стадии трещины начинают расширяться, а барьерные свойства покрытия ослабевают под воздействием агрессивной среды (высокая температура, низкий pH, наличие CO_2 и хлоридов). Электролит проникает глубже, достигает границы раздела покрытие/сталь. В результате начинается локальная коррозия, которая приводит к образованию продуктов коррозии (оксидов железа) в порах покрытия. Это снижает его сопротивление, которое фиксируется электрохимическими измерениями.

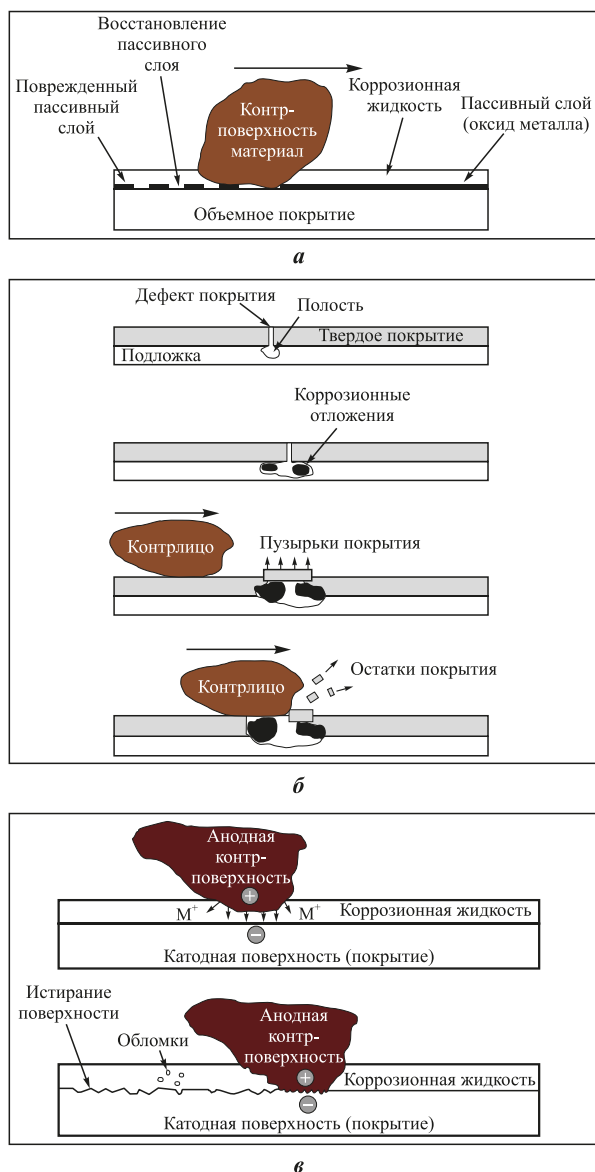


Рис. 11. Три механизма разрушения покрытия в условиях эрозионного воздействия [55]

- а** – износ 1-го типа: коррозия твердых покрытий на металлических подложках, при которой повреждение пассивной пленки приводит к повторной ее пассивации и регенерации на покрытии;
- б** – коррозионный износ твердых покрытий на металлической поверхности, приводящий к образованию питтингов и вздутию защитного покрытия и в результате – к его механическому разрушению и отслоению;
- в** – абразивное воздействие на поверхность покрытия, вызванное разнозаряженностью металлической подложки под покрытием и абразивными частицами, в результате чего происходит активация истирания поверхности покрытия

Fig. 11. Three coating–failure mechanisms under erosive conditions [55]

- a** – type-1 wear: corrosion of hard coatings on metallic substrates, in which damage to the passive film leads to its repassivation and regeneration on the coating surface;
- b** – corrosive wear of hard coatings on a metallic surface, resulting in pitting and blistering of the protective coating, followed by mechanical damage and delamination;
- c** – abrasive action on the coating surface caused by the potential difference between the metallic substrate beneath the coating and entrained abrasive particles, which activates surface wear of the coating

На третьей стадии механическая целостность покрытия серьезно нарушается. За счет дальнейшего углубления и роста коррозии под покрытием оно отслаивается, а его структура становится еще более рыхлой. В результате увеличивается доступ агрессивных сред к металлическому субстрату, что вызывает появление новых очагов коррозии, и покрытие полностью теряет свои барьерные свойства. Все три стадии разрушения покрытия показаны на рис. 12.

Таким образом, были рассмотрены основные стадии и закономерности разрушения полимерных покрытий в условиях высоких давлений и температур, а также воздействия абразивных частиц. В большинстве случаев исследования проводились в атмосферных условиях или в ионизированной воде, где основным коррозионно-активным газом является кислород.

Разрушение внутренних антикоррозионных покрытий нефтепроводов

Ранее был проведен обзор механизмов разрушения внутренних антикоррозионных покрытий (ВАКП), эксплуатировавшихся в составе нефтесборных кол-

лекторов, водоводов и колонн насосно-компрессорных труб (НКТ) [57]. Все исследуемые покрытия имеют эпоксисовлачную основу (с различным соотношением эпоксидного пленкообразующего компонента и новолака). Нанесение порошковых покрытий осуществлялось путем электростатического распыления, а жидких – безвоздушным методом с последующей сушкой или полимеризацией.

Параллельно в покрытии происходят несколько процессов: диффузия коррозионно-активных компонентов, разрушение адгезионных связей, деструкция, которая приводит к снижению когезионных связей. Интенсивность этих процессов в значительной степени зависит от температуры и скачкообразно растет при приближении к температуре стеклования T_g (с учетом особенностей ее изменения при водопоглощении), поэтому корректно говорить о поведении покрытий в стеклообразном состоянии [58].

На текущий момент времени стадийность разрушения может быть представлена следующей схемой (рис. 13). На первой стадии происходят процессы водопоглощения полимером. При этом значительно изменяются его физико-механические свойства: T_g уменьшается на 30 °С при водопоглощении 1,5 %, а прочность на разрыв снижается на 20 % [58].

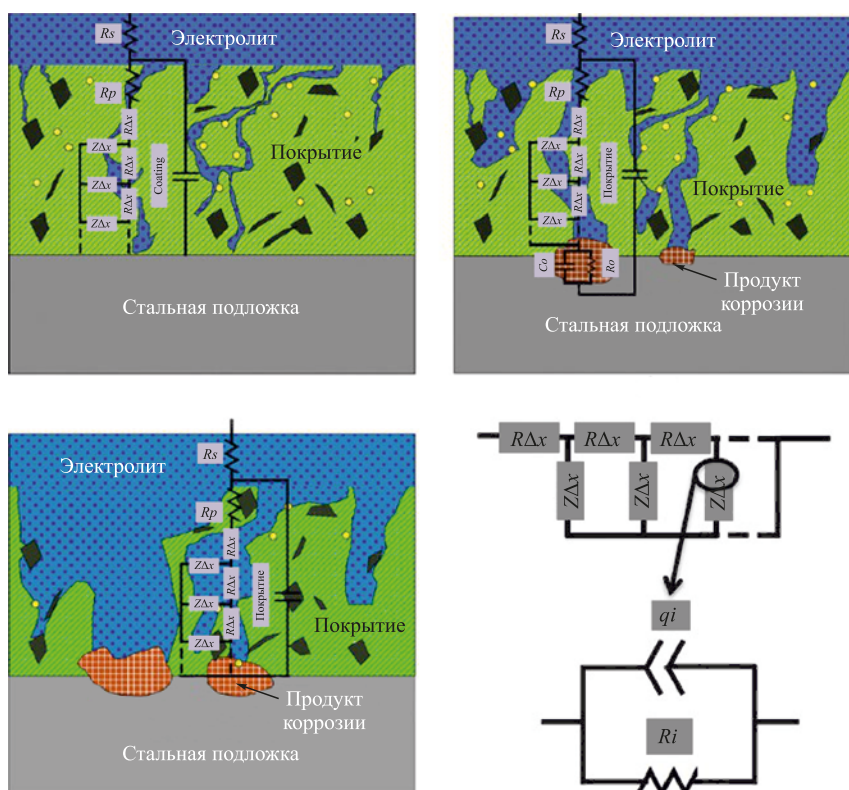


Рис. 12. Стадии разрушения полимерного покрытия в результате эрозионного износа, а также эквивалентные схемы EIS, соответствующие этим стадиям [56]

Fig. 12. Stages of polymer-coating degradation under erosive wear, together with the corresponding EIS equivalent circuits for each stage [56]

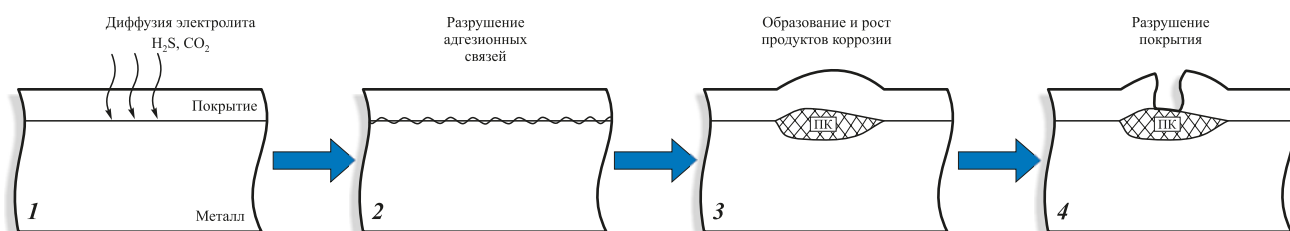


Рис. 13. Стадийность процесса разрушения внутренних защитных покрытий

Fig. 13. Staged degradation process of internal protective coatings

Первый этап происходит достаточно быстро и может быть описан уравнением диффузии [26]:

$$q(t) = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left\{ -\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D}{4l^2} t \right\},$$

где $q(t)$ – средняя по толщине слоя полимера концентрация пенетранта в момент времени t , с; D – коэффициент диффузии из постоянного источника в слой полимера толщиной l , см²/с.

Значения D лежат в диапазоне от $1,0 \cdot 10^{-9}$ до $5,0 \cdot 10^{-8}$ см²/с и зависят от химического состава пленкообразующего и отвердителя, степени сшивки, состава и количества наполнителей, а также от давления и температуры среды.

На втором этапе происходит разрушение адгезионных связей, которое, как правило, носит локальный характер в виде пятен диаметром ~ 10 толщин слоя покрытия (рис. 14). Данный процесс растянут во времени, если эксплуатация покрытия происходит при температуре ниже «мокрой» температуры стеклования полимера и отсутствуют дефекты нанесения. Критериями долговечности будут являться начальная величина адгезии, коэффициент диффузии и стойкость покрытия к химической и физической деструкции в условиях эксплуатации, т.е. сохранение свойств самого покрытия, от которых зависят барьер-

ные характеристики. Например, при деструкции могут образовываться микротрещины, по которым происходит не просто диффузия электролита, а его полноценный массоперенос.

В процессе оценки причин разрушения внутренних полимерных покрытий часто встречаются случаи, в которых основной причиной значительного снижения ресурса являлись нарушения, допущенные в ходе нанесения или эксплуатации. В качестве примера влияния технологии нанесения на ресурс ВП наиболее часто встречается дефект торцев НКТ. Особенности нанесения покрытия на НКТ являются операции свинчивания муфты и зачистки торца и резьбы от заводской смазки (рис. 15).

Удаление смазки с помощью растворителей и механического воздействия не всегда оказывается эффективным, что приводит к локальным вздутиям и разрушению покрытия при сохранении его целостности на остальной площади трубы (рис. 16). Гарантированный эффект удаления смазки дает только высокотемпературное воздействие (отжиг в печах или лазерный отжиг). Характерными особенностями такого вида разрушения являются его локализация на расстоянии не более 100 мм от торца и наличие значительных вздутий, которые образуются из-за отсутствия адгезионных связей на данном участке.

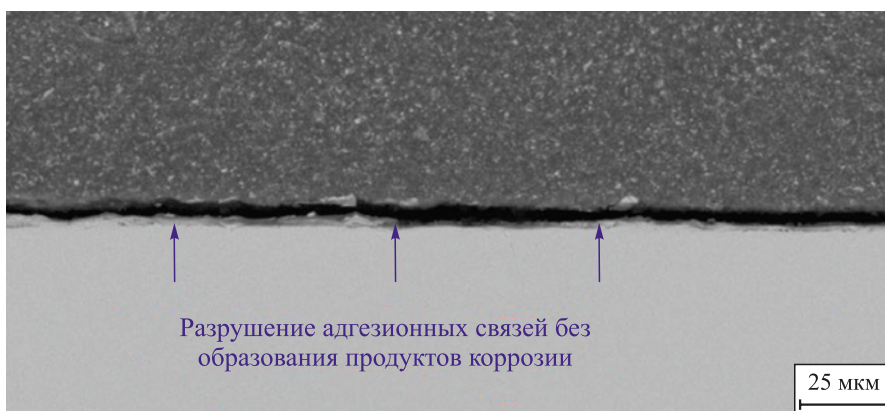
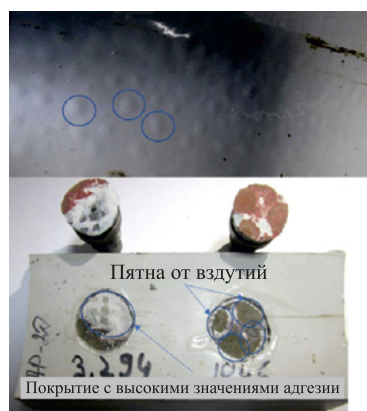


Рис. 14. Локальные вздутия покрытия после эксплуатации (2-я стадия разрушения)

Fig. 14. Localized blistering of the coating after service (2nd degradation stage)

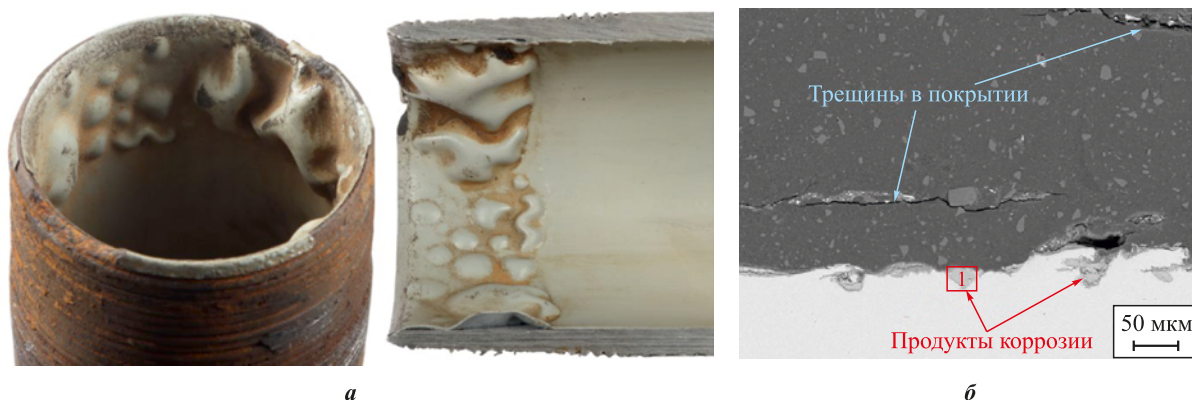


Рис. 15. Внешний вид разрушения внутреннего покрытия НКТ в nipple'ной части, обусловленного нарушением технологии подготовки поверхности перед дробеструйной обработкой (а), и микроструктура зоны разрушения с участками образования продуктов коррозии и трещин в покрытии (б)

Fig. 15. Appearance of damage to the internal coating of production tubing in the nipple region caused by improper surface preparation prior to abrasive blasting (a), and microstructure of the damaged zone showing areas with corrosion products and cracking within the coating (b)

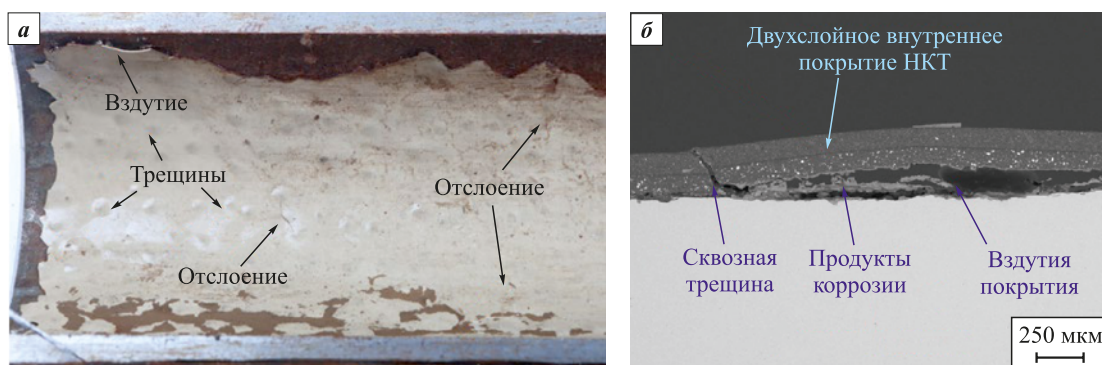


Рис. 16. Внешний вид внутреннего покрытия НКТ Ø73×5,5 мм (наработка 512 сут) (а) и структура покрытия и продуктов коррозии в области разрушения (б)

Fig. 16. Appearance of the internal coating of production tubing, Ø73×5.5 mm (after 512 days of service) (a), and the structure of the coating and corrosion products in the damaged region (b)

Наличие перегрева (в нашем случае – по причине эксплуатации при температуре выше T_g покрытия в водонаполненном состоянии), как правило, визуально мало отличается от механизма разрушения в нормальном состоянии, за исключением срока эксплуатации, который в случае повышенной температуры может снижаться более чем в 10 раз.

Определение термокинетических характеристик материала внутреннего покрытия проводилось с целью оценки степени отверждения покрытия на основе порошкового материала методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Испытания проводились на образцах до и после кондиционирования при температуре 90 °С в течение 24 ч для удаления влаги из покрытия. Полученные результаты приведены в таблице, термограммы ДСК материала покрытий – на рис. 17.

По результатам испытаний наблюдаемая разница температур стеклования 1-го и 2-го нагревов

для образцов в исходном состоянии равна +13,8 и +12,7 °С, а после кондиционирования +1,5 и +2,9 °С соответственно. Это свидетельствует о поглощении влаги покрытием при эксплуатации, что является естественным процессом для полимерных материалов [58]. Отсутствие пика полимеризации на графиче-

Результаты определения степени отверждения покрытия

Results of determining the degree of coating curing

| Образец | $T_{g1},$ °С | $T_{g2},$ °С | $\Delta T_g = T_{g2} - T_{g1},$ °С |
|------------------------------|-----------------|-----------------|---------------------------------------|
| 1 (исходный) | 95,8 | 109,6 | 13,8 |
| 1 (кондиционированный) | 107,8 | 109,3 | 1,5 |
| 2 (исходный) | 99,8 | 112,5 | 12,7 |
| 2 (кондиционированный) | 108,9 | 111,8 | 2,9 |
| Требования ГОСТ Р 58346–2019 | | | $-5 \leq \Delta T_g \leq +5$ |

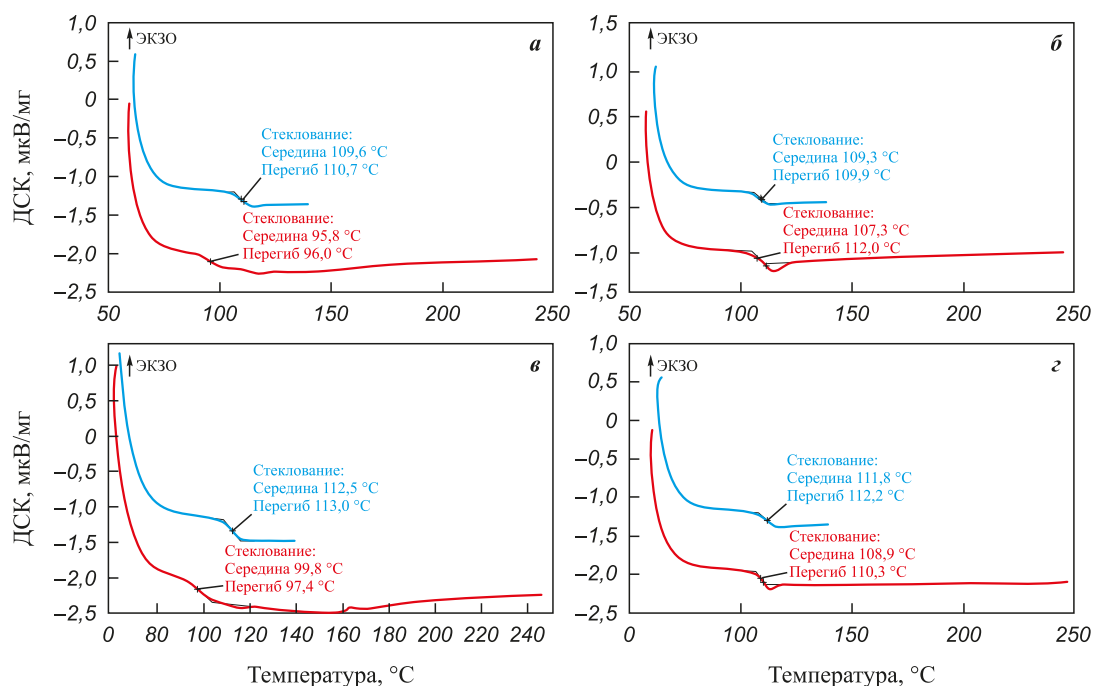


Рис. 17. Термограммы ДСК образцов покрытий

а, в – образцы в исходном состоянии; б, г – образцы после кондиционирования

Tg₁ – красные кривые, Tg₂ – синие кривые

Fig. 17. DSC thermograms of the coating specimens:

а, в – specimens in the as-received state; б, г – specimens after conditioning

Tg₁ – red curves, Tg₂ – blue curves

ках говорит о завершенном процессе полимеризации покрытия. Значения температуры стеклования после кондиционирования (111–113 °C) соответствуют величинам Tg для покрытия в исходном состоянии, что свидетельствует об отсутствии процессов термоокислительной деструкции.

Третья стадия разрушения обусловлена ростом продуктов коррозии и зависит от коэффициента диффузии и коррозионной стойкости стали. Это длительный процесс, и его продолжительность определяется не только свойствами среды и покрытия, но и отсутствием механических воздействий на

ВП, которые могут привести к разрушению вздутия (рис. 18).

Состав и морфология продуктов коррозии характерны для соответствующих коррозионных процессов. Так, при углекислотной коррозии наблюдается образование соли FeCO₃, которая наследует структуру стали, поскольку реакция Fe₃C + CO₂ не протекает, а α-Fe (феррит) реагирует с CO₂ с образованием карбоната железа (рис. 19, а). Формирование вздутий всегда опережает рост слоя продуктов коррозии, поскольку он не подвергается механическому воздействию и не увеличивается в ограниченном прост-

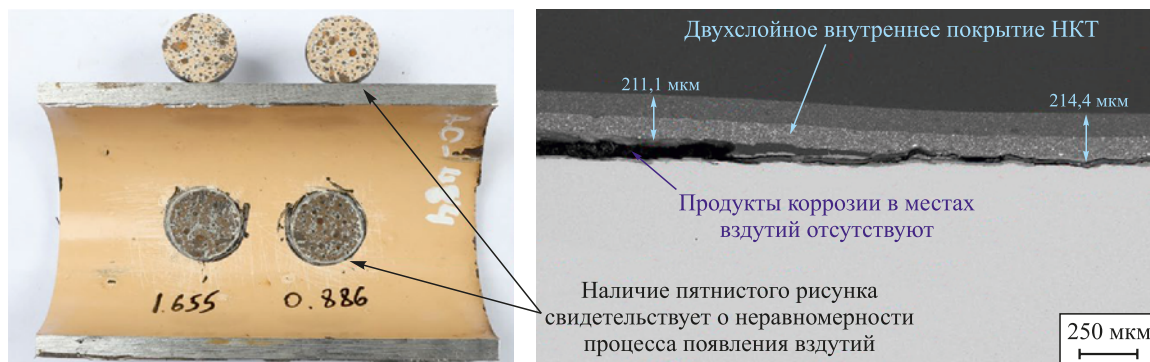


Рис. 18. Характерный пример внешнего вида и структуры покрытия на третьей стадии разрушения

Fig. 18. A typical example of the appearance and structure of the coating at the third destruction stage

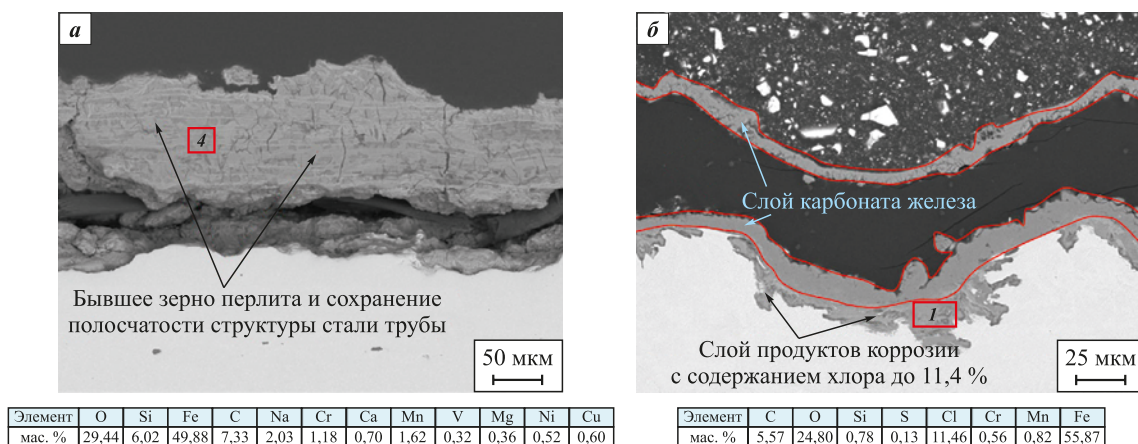


Рис. 19. Структуры продуктов коррозии под покрытием – карбоната железа (а) и хлора (б)

Красным прямоугольником обозначена зона элементного анализа в режиме СЭМ-ЭДС

Fig. 19. Structures of corrosion products beneath the coating: iron carbonate (a) and chlorine-rich corrosion products (b)
The red rectangle marks the area of SEM-EDS elemental analysis

ранстве. Слой продуктов коррозии, обогащенный хлором, локализован на границе металл/продукты коррозии (рис. 19, б), что характерно для всех коррозионных процессов, протекающих в нефтяных трубах. Полная идентичность состава и морфологии продуктов коррозии может свидетельствовать об отсутствии избирательной диффузии или разнице в скорости диффузии различных компонентов через покрытие.

Высота вздутий покрытий может достигать размера в 10 его толщин, что говорит о незначительных процессах деструкции и отсутствии потери эластичности. Разрушения, которым предшествовали минимальные пластические деформации, в практике авторов не встречались даже при значительных (более 10 лет) наработках, а следовательно, процессы разрушения адгезионных связей и образования пузырей всегда опережают процесс старения, сопровождающийся снижением пластических свойств.

Четвертая стадия разрушения обусловлена лавинообразным появлением сквозных язв. Если покрытие не эксплуатировалось при повышенных температурах, то к моменту наступления этой стадии, как правило, происходят значимые деструктивные процессы, покрытие становится хрупким и легко разрушается (рис. 20). При наличии дефектов покрытия коррозионное разрушение интенсифицируется по двум причинам:

- образование гальванической пары, в которой анодом выступает центр вздутия, с последующей интенсификацией за счет появления язвы и формирования дополнительной пары катод–анод;

- вся коррозионная активность среды приходится на один локальный участок, в ней отсутствуют ионы Fe^{2+} , которые образуются при коррозионных процессах непокрытых труб и выступают как ингибиторы коррозионных процессов; характерным разрушением при этом (рис. 21) является сквозная язвенная коррозия

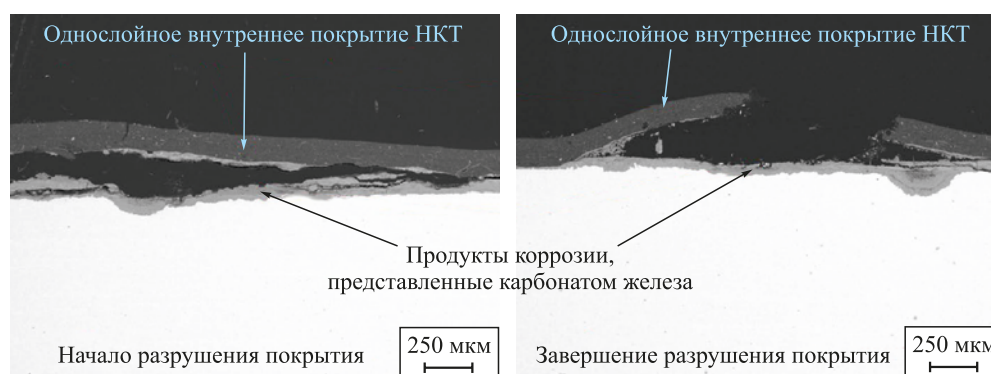


Рис. 20. Структура однослойного внутреннего покрытия НКТ Ø73×5,5 мм с наработкой 934 дня, а также продуктов коррозии

Fig. 20. Structure of a single-layer internal coating of production tubing, Ø73×5.5 mm, after 934 days of service, and morphology of corrosion products



Сквозная язвенная коррозия по нижней образующей трубы

Рис. 21. Последствия эксплуатации трубопровода с разрушенным внутренним покрытием

Fig. 21. Consequences of operating a pipeline with a degraded internal coating

зия, происходящая на фоне сохранения целостности слоя покрытия на удаленных участках.

Выводы

1. Проведен обзор механизмов разрушения полимерных покрытий на металлических поверхностях, таких как диффузия и абсорбция молекул воды внутри полимерной матрицы, нарушение связей внутри полимерной сети покрытия, отслоение из-за потери адгезии между покрытием и металлом, межфазная коррозия, катодное отслоение, образование пузырей, эрозионные процессы.

2. Показано, что разрушение внутренних антикоррозионных покрытий на нефтепроводах можно разделить на 4 этапа. На первом происходят водопоглощение и диффузия транспортируемых компонентов во всем объеме покрытия. Это самый непродолжительный этап, и он может быть описан уравнением диффузии Фика. На втором этапе разрушаются адгезионные связи, и это самая протяженная во времени стадия, которая лимитирует ресурс покрытия. На третьем этапе образуются пузыри и развиваются продукты коррозии на границе металл/покрытие. На завершающей стадии пузырь лопается, и наблюдается появление интенсивной язвенной коррозии.

3. На основании исследования состава и морфологии продуктов коррозии под покрытием и их сопоставления с продуктами коррозии для труб из аналогичных марок сталей, эксплуатировавшихся в аналогичных условиях, установлено, что избирательность процессов диффузии отсутствует. Также нет существенного ограничения по диффузии какого-либо коррозионно-активного компонента.

4. Установлено, что на основании визуального осмотра невозможно в точной мере идентифицировать причину разрушения, поскольку существенный вклад в него может вносить перегрев на несколько градусов относительно температуры стеклования

в водонасыщенном состоянии полимера. Он не приводит к значимой интенсификации термоокислительных процессов и не идентифицируется на диаграммах ДСК и ИК-спектроскопии, однако его наличие на порядок снижает ресурс покрытий.

Список литературы / References

1. Zhao L., Ren J., Dunne T. R., Cheng P. Surface engineering solutions for corrosion protection in CCUS tubular applications. In: *Surface engineering – foundational concepts, techniques and applications*. Wang J., Li C. (eds.). China: InTech, 2025. P. 1–27.
<http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.1007112>
2. Zargamezhad H., Asselin E., Wong D., Lam C.C. A critical review of the time-dependent performance of polymeric pipeline coatings: Focus on hydration of epoxy-based coatings. *Polymers*. 2021;13(9):1517.
<https://doi.org/10.3390/polym13091517>
3. Odette N.F., Soboyejo W. Failure mechanisms in pipeline epoxy coatings. *Advanced Materials Research*. 2016; 1132:366–384.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1132.366>
4. Zumelzu E., Ortega C., Rull F., Cabezas C. Degradation mechanism of metal–polymer composites undergoing electrolyte induced delamination. *Surface Engineering*. 2011;27(7):485–490.
<https://doi.org/10.1179/026708410X12687356948>
5. Shreepathi S. Physicochemical parameters influencing the testing of cathodic delamination resistance of high build pigmented epoxy coating. *Progress in Organic Coatings*. 2016;90:438–447.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.11.007>
6. Nazarov A.P., Thierry D. Mechanism of the corrosion exfoliation of a polymer coating from a carbon steel. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2009;45:735–745.
<https://doi.org/10.1134/S2070205109060173>
7. Leidheiser Jr H., Wang W., Igetoft L. The mechanism for the cathodic delamination of organic coatings from a metal surface. *Progress in Organic Coatings*. 1983;11(1):19–40.
[https://doi.org/10.1016/0033-0655\(83\)80002-8](https://doi.org/10.1016/0033-0655(83)80002-8)

8. Watts J.F. Mechanistic aspects of the cathodic delamination of organic coatings. *The Journal of Adhesion*. 1989;31(1):73–85.
<https://doi.org/10.1080/00218468908048215>
9. Kendig M., Addison R., Jeanjaquet S. The mechanism of cathodic disbonding of hydroxy-terminated polybutadiene on steel from acoustic microscopy and surface energy analysis. *Journal of the Electrochemical Society*. 1990;137(9):2690.
<https://doi.org/10.1149/1.2087011>
10. Pud A.A., Shapoval G.S. Electrochemistry as the way to transform polymers. *Journal of Macromolecular Science, Part A*. 1995;32(sup1):629–638.
<https://doi.org/10.1080/10601329508018952>
11. Kendig M., Mills D.J. An historical perspective on the corrosion protection by paints. *Progress in Organic Coatings*. 2017;102:53–59.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.04.044>
12. Sander J., Manea V., Kirmaier L., Shchukin D., Skorb E. Anticorrosive coatings: Fundamental and new concepts. Hannover, Germany: Vincentz Network, 2014. 216 p.
<https://doi.org/10.1515/9783748602194>
13. Haji-Ghassemi M., Gowers K.R., Cottis R. Hydrogen permeation measurement on lacquer coated mild steel under cathodic polarisation in sodium chloride solution. *Surface Coatings International*. 1992;75:277–80.
<https://doi.org/10.1038/s41598-022-21941-7>
14. Cupertino-Malheiros L., Duportal, M., Hageman T., Zafra A., Martínez-Pañeda E. Hydrogen uptake kinetics of cathodic polarized metals in aqueous electrolytes. *Corrosion Science*. 2024;231:111959.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2024.111959>
15. Petrunin M.A., Maksaeva L.B., Gladkikh N.A., Yurasova T.A., Maleeva M.A., Ignatenko V. E. Cathodic delamination of polymer coatings from metals. Mechanism and prevention methods. A review. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 2024;10(1):1–28.
<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-1-1>
16. Nazarov A., Thierry D. Application of Scanning Kelvin probe in the study of protective paints. *Frontiers in Materials*. 2019;6:192.
<https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00192>
17. Funke W. Blistering of paint films and filiform corrosion. *Progress in Organic coatings*. 1981;9(1):29–46.
[https://doi.org/10.1016/0033-0655\(81\)80014-3](https://doi.org/10.1016/0033-0655(81)80014-3)
18. Sabet-Bokati K., Plucknett K. Water-induced failure in polymer coatings: Mechanisms, impacts and mitigation strategies – A comprehensive review. *Polymer Degradation and Stability*. 2024;230:111058.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2024.111058>
19. Cristoforetti A., Izquierdo J., Souto R.M., Defflorian F., Fedel M., Rossi, S. In-situ measurement of electrochemical activity related to filiform corrosion in organic coated steel by scanning vibrating electrode technique and scanning micropotentiometry. *Corrosion Science*. 2024; 227:111669.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.111669>
20. Liu Y., Wang J., Liu L., Li Y., Wang F. Study of the failure mechanism of an epoxy coating system under high hydrostatic pressure. *Corrosion Science*. 2013;74:59–70.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.04.012>
21. Knudsen O.O., Bjørgum A., Kvernbråten, A.K. Internal coating of multiphase pipelines-requirements for the coating. In: *Corrosion 2010* (March 14–18, 2010). San Antonio, Texas: NACE CORROSION, 2010. 10004 p.
22. Zargamezhad H., Wong D., Lam C.C., Asselin E. Long-term performance of epoxy-based coatings: Hydrothermal exposure. *Progress in Organic Coatings*. 2024; 196:108697.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2024.108697>
23. Rajagopalan N., Weinell C.E., Dam-Johansen K., Kiil S. Degradation mechanisms of amine-cured epoxy novolac and bisphenol F resins under conditions of high pressures and high temperatures. *Progress in Organic Coatings*. 2021;156:106268.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106268>
24. Rajagopalan N., Weinell C.E., Dam-Johansen K., Kiil S. Influence of CO₂ at HPHT conditions on the properties and failures of an amine-cured epoxy novolac coating. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2021;60(41):14768–14778.
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.iecr.1c02713>
25. Rajagopalan N., Olsen M., Larsen T.S., Fjælberg T.J., Weinell C.E., Kiil S. Protective mechanisms of siloxane-modified epoxy novolac coatings at high-pressure, high-temperature conditions. *ACS omega*. 2024;9(28):30675–30684.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.4c02986>
26. Yang C., Xing X., Li Z., Zhang S. A comprehensive review on water diffusion in polymers focusing on the polymer–metal interface combination. *Polymers*. 2020;12(1):138.
<https://doi.org/10.3390/polym12010138>
27. Bratasyuk N.A., Latyshev A.V., Zuev V.V. Water in epoxy coatings: Basic principles of interaction with polymer matrix and the influence on coating life cycle. *Coatings*. 2023;14(1):54.
<https://doi.org/10.3390/coatings14010054>
28. Nogueira P., Ramirez C., Torres A., Abad M.J., Cano J., Lopez J., López-Bueno I., Barral L. Effect of water sorption on the structure and mechanical properties of an epoxy resin system. *Journal of Applied Polymer Science*. 2001;80(1):71–80.
[https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20010404\)80:1<71::AID-APP1077>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20010404)80:1<71::AID-APP1077>3.0.CO;2-H)
29. Chiang M.Y., Fernandez-Garcia M. Relation of swelling and Tg depression to the apparent free volume of a particle – filled, epoxy – based adhesive. *Journal of Applied Polymer Science*. 2023;87(9):1436–1444.
<https://pubs.acs.org/doi/10.1002/app.11576>
30. Luo S., Leisen J., Wong C.P. Study on mobility of water and polymer chain in epoxy and its influence on adhesion. *Journal of Applied Polymer Science*. 2002;85(1):1–8.
<https://doi.org/10.1002/app.10473>
31. Mallarino S., Renaud A., Trinh D., Touzain S. The role of internal stresses, temperature, and water on the swelling of pigmented epoxy systems during hygrothermal aging. *Journal of Applied Polymer Science*. 2022; 139(46):53162.
<https://doi.org/10.1002/app.53162>
32. Alessi S., Toscano A., Pitarresi G., Dispenza C., Spadaro G. Water diffusion and swelling stresses in ionizing radiation cured epoxy matrices. *Polymer Degradation and*

- Stability*. 2017;144:137–145.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.08.009>
33. Croll S.G. Stress and embrittlement in organic coatings during general weathering exposure: A review. *Progress in Organic Coatings*. 2022;172:107085.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.107085>
34. Abdelkader A.F., White J.R. Curing characteristics and internal stresses in epoxy coatings: Effect of crosslinking agent. *Journal of Materials Science*. 2005;40:1843–1854.
<https://doi.org/10.1007/s10853-005-1203-9>
35. Krauklis A.E., Gagani A.I., Echtermeyer A.T. Long-term hydrolytic degradation of the sizing-rich composite interphase. *Coatings*. 2019;9(4):263.
<https://doi.org/10.3390/coatings9040263>
36. Capiel G., Uicich J., Fasce D., Montemartini P.E. Diffusion and hydrolysis effects during water aging on an epoxy-anhydride system. *Polymer Degradation and Stability*. 2018;153:165–171.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.04.030>
37. Göpferich A. Mechanisms of polymer degradation and erosion. *Biomaterials*. 1996;17(2): 103–114.
[https://doi.org/10.1016/0142-9612\(96\)85755-3](https://doi.org/10.1016/0142-9612(96)85755-3)
38. Grujicic M., Sellappan V., Omar M.A., Seyr N., Obieglo A., Erdmann M., Holzleitner J. An overview of the polymer-to-metal direct-adhesion hybrid technologies for load-bearing automotive components. *Journal of Materials Processing Technology*. 2008;197(1-3):363–373.
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.06.058>
39. Schmidt R.G., Bell J.P. Epoxy adhesion to metals. Epoxy Resins and Composites II. *Advances in Polymer Science*. 2005;72:33–71.
<https://doi.org/10.1007/BFb0017914>
40. Posner R., Ozcan O., Grundmeier G. Water and ions at polymer/metal interfaces. *Design of Adhesive Joints Under Humid Conditions. Advanced Structured Materials*. 2013;25:21–52.
https://doi.org/10.1007/978-3-642-37614-6_2
41. Fan X., Zhang G.Q., Van Driel W.D., Ernst L.J. Interfacial delamination mechanisms during soldering reflow with moisture preconditioning. *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*. 2008;31(2):252–259.
<https://doi.org/10.1109/TCAPT.2008.921629>
42. Chen F., Jin Z., Wang E., Wang L., Jiang Y., Guo P., Gao X., He X. Relationship model between surface strain of concrete and expansion force of reinforcement rust. *Scientific Reports*. 2021;11:4208.
<https://doi.org/10.1038/s41598-021-83376-w>
43. Saarimaa V., Virtanen M., Laihin T., Laurila K., Väisänen P. Blistering of color coated steel: Use of broad ion beam milling to examine degradation phenomena and coating defects. *Surface and Coatings Technology*. 2022;448:128913.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128913>
44. Sørensen P.A., Kiil S., Dam-Johansen K., Weinell C.E. Influence of substrate topography on cathodic delamination of anticorrosive coatings. *Progress in Organic Coatings*. 2009;64(2-3):142–149.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.08.027>
45. Sørensen P.A., Dam-Johansen K., Weinell C.E., Kiil S. Cathodic delamination of seawater-immersed anticorrosive coatings: Mapping of parameters affecting the rate. *Progress in Organic Coatings*. 2010;68(4):283–292.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2010.03.012>
46. Jorcin J.B., Aragon E., Merlatti C., Pébère N. Delaminated areas beneath organic coating: A local electrochemical impedance approach. *Corrosion Science*. 2006;48(7):1779–1790.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.05.031>
47. Yang X.F., Tallman D.E., Bierwagen G.P., Croll S.G., Rohlik S. Blistering and degradation of polyurethane coatings under different accelerated weathering tests. *Polymer degradation and stability*. 2002;77(1):103–109.
[https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00085-X](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00085-X)
48. Kotb Y., Serfass C.M., Cagnard A., Houston K.R., Khan S.A., Hsiao L.C., Velev O.D. Molecular structure effects on the mechanisms of corrosion protection of model epoxy coatings on metals. *Materials Chemistry Frontiers*. 2023;7(2):274–286.
<https://doi.org/10.1039/D2QM01045C>
49. Prosek T., Nazarov A., Olivier M.G., Vandermiers C., Koberg D., Thierry D. The role of stress and topcoat properties in blistering of coil-coated materials. *Progress in Organic Coatings*. 2010;68(4):328–333.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2010.03.003>
50. Effendy S., Zhou T., Eichman H., Petr M., Bazant M.Z. Blistering failure of elastic coatings with applications to corrosion resistance. *Soft Matter*. 2021;17(11): 9480–9498.
<https://doi.org/10.1039/D1SM00986A>
51. Hoseinpoor M., Prošek T., Mallégol J. Mechanism of blistering of deformed coil coated sheets in marine climate. *Corrosion Science*. 2023;212:110962.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.110962>
52. Bi H., Sykes J. Cathodic disbonding of an unpigmented epoxy coating on mild steel under semi-and full-immersion conditions. *Corrosion Science*. 2011;53(10):3416–3425.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.06.021>
53. Meng F., Liu L., Liu E., Zheng H., Liu R., Cui Y., Wang F. Synergistic effects of fluid flow and hydrostatic pressure on the degradation of epoxy coating in the simulated deep-sea environment. *Progress in Organic Coatings*. 2021;159:106449.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106449>
54. Zhou Q., Wang Y., Bierwagen G.P. Flow-accelerated coating degradation: Influence of the composition of working fluids. In: Corrosion 2012 (March 11–14, 2012). Salt Lake City, UT: NACE INTERNATIONAL; 2012. C2012-01656 p.
55. Wood R.J. Tribo-corrosion of coatings: A review. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2007;40(18):5502.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/18/S10>
56. Wang D., Sikora E., Shaw B. A study of the effects of filler particles on the degradation mechanisms of powder epoxy novolac coating systems under corrosion and erosion. *Progress in Organic Coatings*. 2018;121:97–104.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.04.026>
57. Юдин П.Е. Функциональные покрытия погружного нефтепромыслового оборудования для защиты от

коррозии, асфальтосмолопарафиновых и солевых отложений: Обзор. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2025; 19(1):58–74.

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-1-58-74>

Yudin P.E. Functional coatings of submersible oilfield equipment for protection against corrosion, asphalt, resin, paraffin and salt deposits: Review. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2025;19(1):58–74.

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-1-58-74>

58. Богатов М.В., Юдин П.Е., Майдан Д.А. Влияние процесса водопоглощения на физико-механические свойства свободной пленки покрытия. *Нефтегазовое дело*. 2025;23(1):77–90.

<https://doi.org/10.17122/ngdelo-2025-1-77-90>

Bogatov M.V., Yudin P.E., Maidan D.A. Influence of the water absorption process on the physical and mechanical properties of the free coating film. *Neftegazovoe delo*. 2025;23(1):77–90. (In Russ.).

<https://doi.org/10.17122/ngdelo-2025-1-77-90>

Сведения об авторах



Павел Евгеньевич Юдин – к.т.н., доцент кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» Самарского государственного технического университета; директор по науке ООО «НПЦ «Самара»

ORCID: 0000-0002-4517-3744

E-mail: yudin@npcsamara.ru

Александр Сергеевич Ложкомоев – д.т.н., вед. науч. сотрудник Института физики прочности и материаловедения СО РАН

ORCID: 0000-0002-1564-0858

E-mail: asl@ispms.ru

Information about the Authors

Pavel E. Yudin – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department of metal science, powder metallurgy, nanomaterials of Samara State Technical University; Director of Science of Samara Scientific and Production Center, LLC

ORCID: 0000-0002-4517-3744

E-mail: yudin@npcsamara.ru

Aleksandr S. Lozhkomoev – Dr. Sci. (Eng.), Leading Researcher of Institute of Strength Physics and Materials Science of SB RAS

ORCID: 0000-0002-1564-0858

E-mail: asl@ispms.ru

Вклад авторов



П. Е. Юдин – формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, проведение испытаний образцов, анализ результатов исследований, формулировка выводов.

А. С. Ложкомоев – подготовка текста статьи, корректировка текста.

Contribution of the Authors

P. E. Yudin – development of the main concept, formulation of the aim and objectives of the study, experimental testing of specimens, analysis of the research results, and formulation of the conclusions.

A. S. Lozhkomoev – preparation of the manuscript text and editorial revision.

Статья поступила 14.04.2025 г.

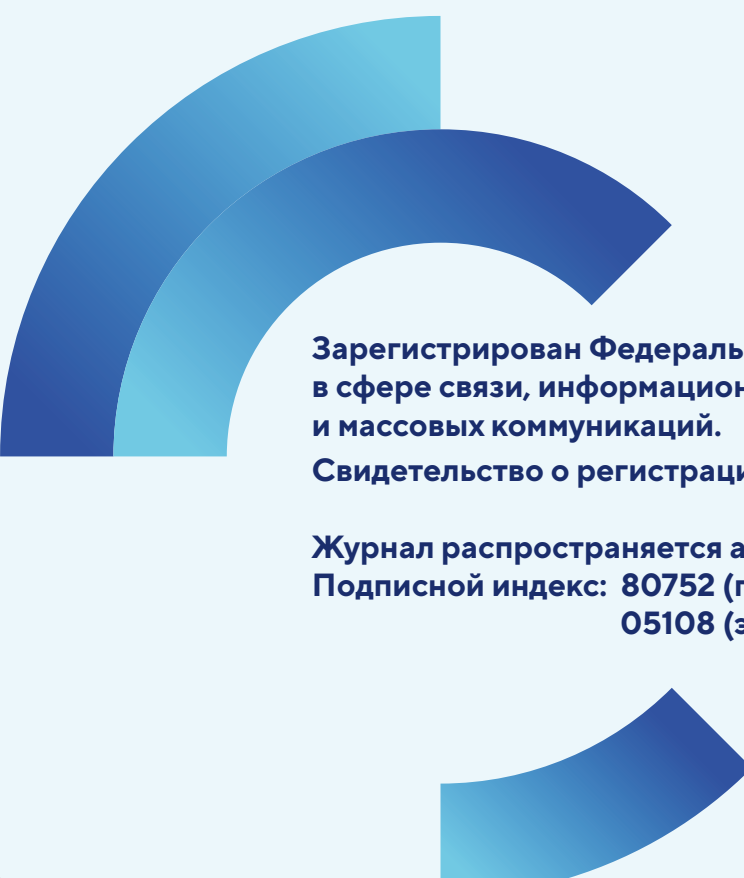
Доработана 20.04.2025 г.

Принята к публикации 21.04.2025 г.

Received 14.04.2025

Revised 20.04.2025

Accepted 21.04.2025

The page features decorative blue curved shapes. On the left side, there are two overlapping semi-circular arcs in shades of blue. At the bottom center, there is a single curved shape, also in blue, pointing upwards.

**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)**