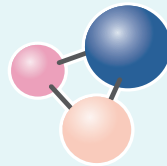


ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ



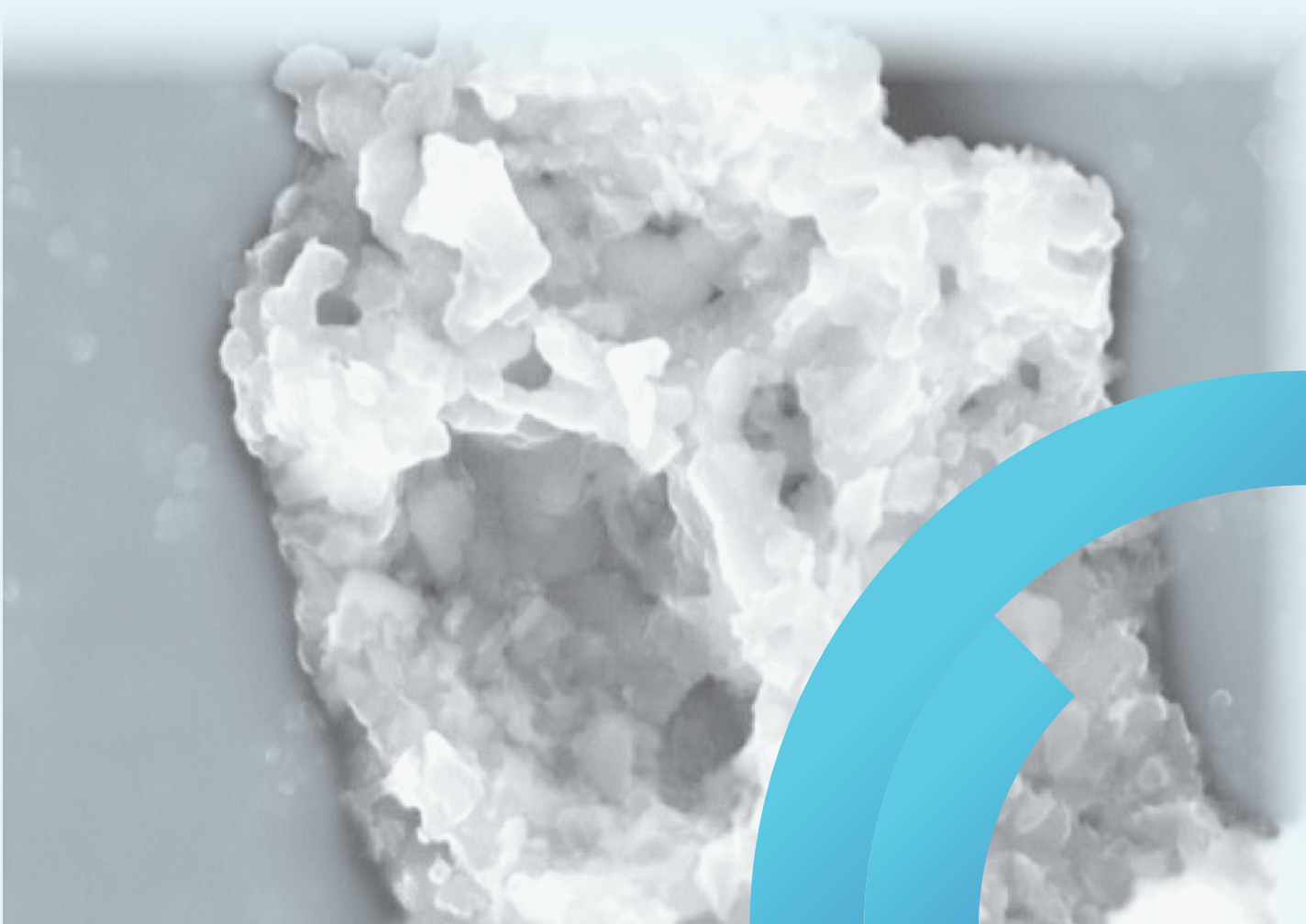
**ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ
И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ**

**POWDER METALLURGY
AND FUNCTIONAL COATINGS**

2026

Том **20** № **2**
Vol. **20** No. **2**

powder.misis.ru



ISSN 1997-308X
eISSN 2412-8767

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Научно-технический журнал

Основан в 2007 г.

Выходит 4 раза в год

2026

Том 20 № 2
Vol. 20 No. 2

POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

Scientific and Technical Journal

Founded in 2007

Four issues per year

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

ISSN 1997-308X
eISSN 2412-8767



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

Главный редактор

Евгений Александрович Левашов

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

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
ОСНОВАН В 2007 Г.
ВЫХОДИТ 4 РАЗА 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., ВолГТУ, г. Волгоград
Ю. В. Левинский – д.т.н., проф., ИСМАН, г. Черноголовка
А. Е. Лигачев – д.ф.-м.н., проф., ИОФ РАН, г. Москва
А. А. Лозован – д.т.н., проф., МАИ (НИУ), г. Москва
В. Ю. Лопатин – к.т.н., доц., НИТУ МИСИС, г. Москва
В. И. Лысак – д.т.н., акад. РАН, проф., ВолГТУ, г. Волгоград
А. В. Макаров – д.т.н., 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. Danningер – Dr. Sci., Prof., Vienna University of Technology,
Vienna, Austria
B. Derin – Dr. Sci. (Phil.), Assoc. Prof., Istanbul Technical University,
Maslak, Istanbul, Turkey
Yu. Estrin – Dr. Sci. (Nat.), Prof., Monash University, Clayton, Australia
I. Konyashin – Dr. Sci. (Econ.), Prof., Element Six GmbH, Burghaun,
Germany
S. A. Kulinich – PhD (Chem.), Associate Prof., Tokai University, Hiratsuka,
Kanagawa, Japan
L. L. Mishnaevsky – Dr. Habil. (Eng.), Technical University of Denmark,
Roskilde, Denmark
A. S. Mukasyan – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., University of Notre Dame,
Notre Dame, USA
R. Orrù – Dr. Sci. (Eng.), Prof., University of Cagliari, Cagliari, Italy
F. Peizhong – Dr. Sci., Prof., China University of Mining and Technology,
Xuzhou, P.R. China
С. Pengwan – Dr. Sci., Prof., Beijing Institute of Technology,
Beijing, P.R. China
F. Rustichelli – Dr. Sci. (Phys.), Prof., University of Marches, Ancona, Italy
Zheng YongTing – Dr. Sci., Prof., Harbin Institute of Technology, Harbin,
P.R. China
F. Zhengyi – Dr. Sci., Prof., Wuhan University of Technology, Wuhan,
P.R. China

Редакция журнала

Адрес: 119049, Москва,
Ленинский пр-т, 4, стр. 1. НИТУ МИСИС
Тел.: +7 (495) 638-45-35

Эл. почта: izv.vuz@misis.ru; izv.vuz.2025@mail.ru

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

 ПМ и ФП
ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ © НИТУ МИСИС, Москва, 2026



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

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

Подписано в печать 25.06.2026. Формат 60×90 ½
Бум. офсетная № 1. Печать цифровая. Усл. печ. л. 13 ½
Заказ 25100. 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
FOUR 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. Danninger – Prof., Dr. Sci., Vienna University of Technology, Vienna, Austria
B. Derin – Assoc. Prof., Dr. Sci. (Phil.), Istanbul Technical University, Maslak, Istanbul, Turkey
V. Yu. Dorofeyev – Prof., Dr. Sci. (Eng.), South-Russian State Polytechnical University (NPI), Novocherkassk, Russia
Yu. Estrin – Prof., Dr. Sci. (Nat.), Monash University, Clayton, Australia
A. Ph. Ilyushchanka – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Acad. of the NAS of Belarus, State Research and Production Powder Metallurgy Association, Minsk, Belarus
Yu. R. Kolobov – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of the RAS, Chernogolovka, Russia
V. S. Komlev – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Corresponding Member of the RAS, Institute of Metallurgy of the RAS, Moscow, Russia
I. Konyashin – Prof., Dr. Sci. (Econ.), Element Six GmbH, Burghaun, Germany
Yu. M. Korolyov – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Scientific and Technical Association "Powder Metallurgy", Moscow, Russia
D. Yu. Kovalev – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Sciences of the RAS, Chernogolovka, Russia
S. A. Kulnich – Assoc. Prof., PhD (Chem.), Tokai University, Hiratsuka, Kanagawa, Japan
S. V. Kuzmin – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Corresponding Member of the RAS, Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia
V. P. Kuznetsov – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia
Yu. V. Levinsky – Prof., Dr. Sci. (Eng.) Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Sciences of the RAS, Chernogolovka, Russia
A. E. Ligachyov – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prokhorov General Physics Institute of the RAS, Moscow, Russia
V. Yu. Lopatin – Cand. Sci., NUST MISIS, Moscow, Russia
A. A. Lozovan – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Moscow Aviation Institute (NRU), Moscow, Russia

V. I. Lysak – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Acad. of the RAS, Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia
A. V. Makarov – Dr. Sci. (Eng.), Acad. of the RAS, M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the RAS, Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia
L. L. Mishnaevsky – Dr. Habil. (Eng.), Technical University of Denmark, Roskilde, Denmark
A. S. Mukasyan – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), University of Notre Dame, Notre Dame, USA
S. A. Oglezneva – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Perm National Research Polytechnical University, Perm, Russia
R. Orrù – Prof., Dr. Sci. (Eng.), University of Cagliari, Cagliari, Italy
I. B. Pantelev – 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; izv.vuz.2025@mail.ru

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



PM & FC © NUST MISIS, Moscow, 2026

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

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

Signed print 25.06.2026. Format 60×90 1/8
Offset paper No. 1. Digital printing. Quires 13 1/2
Order 25100. Free price

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

Содержание



Contents

Процессы получения и свойства порошков

Солодовникова П.А., Рычков В.Н., Смолин М.А.
Влияние способа синтеза на свойства оксида алюминия,
стабилизированного оксидом лантана 6

Теория и процессы формования и спекания порошковых материалов

Архипов В.Е., Пугачев М.С., Москвитин Г.В.
Влияние термической обработки на процесс
модифицирования медно-цинкового покрытия,
нанесенного газодинамическим напылением 16

Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы

Дворник М.И., Михайленко Е.А.
Управление концентрацией углерода и
характеристиками твердого сплава WC–6Co
с помощью различных пластификаторов
и добавок сажи или графита 28

**Гынгазов С.А., Васильев И.П.,
Болтуева В.А., Кривобок В.П.**
Синтез высокоэнтропийной керамики
($Y_{0.2}Yb_{0.2}Lu_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2}$)₃Al₅O₁₂ в пучке быстрых
электронов 40

**Муканов С.К., Романенко Б.Ю., Петржик М.И.,
Пацера Е.И., Иони Ю.В., Левашов Е.А.**
Получение методами СВС и горячего прессования
бимодальной наномодифицированной керамики
TaN–Si₃N₄–SiAlON с повышенной трещиностойкостью
и износостойкостью 48

Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия

Бурков А.А., Николенко С.В., Шельменок Н.А.
Использование порошков SiC и Ti для
электроискрового нанесения металлокерамических
покрытий на титановый сплав Ti6Al4V 61

Материалы и покрытия, получаемые методами аддитивных технологий

Кусков К.В., Непapushev А.А., Московских Д.О.
Селективное лазерное плавление и исследование
функциональных свойств алюмоматричных
композитов AlSi10Mg с добавками Cu, CuNi
и CuNiFeCo 71

Production Processes and Properties of Powders

Solodovnikova P.A., Rychkov V.N., Smolin M.A.
Effect of the synthesis method on the properties
of lanthanum oxide-stabilized aluminum oxide 6

Theory and Processes of Formation and Sintering of Powder Materials

Arkhipov V.E., Pugachev M.S., Moskvitin G.V.
Effect of heat treatment on the modification
of copper-zinc coating deposited by gas-dynamic
spraying 16

Refractory, Ceramic, and Composite Materials

Dvornik M.I., Mikhailenko E.A.
Control of carbon content and properties
of WC–6Co cemented carbide using different
plasticizers and carbon black or graphite additives 28

**Ghyngazov S.A., Vasil'ev I.P.,
Boltueva V.A., Krivobokov V. P.**
Synthesis of high-entropy ($Y_{0.2}Yb_{0.2}Lu_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2}$)₃Al₅O₁₂
ceramics using a fast electron beam 40

**Mukanov S.K., Romanenko B.Yu., Petrzhik M.I.,
Patsera E.I., Ioni Yu.V., Levashov E.A.**
Fabrication of bimodal nanomodified TaN–Si₃N₄–SiAlON
ceramics with enhanced fracture toughness and wear
resistance by self-propagating high-temperature synthesis
and hot pressing 48

Nanostructured Materials and Functional Coatings

Burkov A.A., Nikolenko S.V., Shelmenok N.A.
Use of SiC and Ti powders for electrospark deposition
of cermet coatings on Ti6Al4V titanium alloy 61

Materials and Coatings Fabricated Using the Additive Manufacturing Technologies

Kuskov K.V., Nepapushev A.A., Moskovskikh D.O.
Selective laser melting and functional properties
of AlSi10Mg-based aluminum matrix composites
with Cu, CuNi, and CuNiFeCo additives 71

Содержание



Contents

**Киселев П.А., Оглезнева С.А., Поздеева Т.Ю.,
Андреев А.Л., Головин Е.Д., Каченюк М.Н.**
Применение аддитивной технологии
Metal Binder Jetting на примере изготовления
ступеней погружных ЭЦН 84

Коробов К.С.
Многопараметрическая модель шероховатости
поверхности сплава AlSi10Mg при селективном
лазерном сплавлении на основе методов
поверхности отклика 96

Хроника

Владимиру Ильичу Лысаку – 75 лет 107

**Kiselev P.A., Oglezneva S.A., Pozdeeva T.Yu.,
Andreev A.L., Golovin E.D., Kachenyuk M.N.**
Application of Metal Binder Jetting to the manufacture
of electric submersible pump stages 84

Korobov K.S.
Multivariable model of the surface roughness
of LPBF-manufactured AlSi10Mg alloy based
on response surface methodology 96

Chronicle

On the 75th anniversary of Vladimir Il'ich Lysak 107



Процессы получения и свойства порошков
Production Processes and Properties of Powders



УДК 66.01

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2026-2-6-15>

Научная статья
Research article



Влияние способа синтеза на свойства оксида алюминия, стабилизированного оксидом лантана

П. А. Солодовникова , В. Н. Рычков, М. А. Смолин

Уральский федеральный университет им. первого президента России Б.Н. Ельцина
Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

 solly.polly@yandex.ru

Аннотация. Оксид алюминия широко применяется в промышленности, в том числе в составе трехмаршрутных катализаторов в качестве материала-носителя благородных металлов на своей поверхности. В связи с этим данный материал должен обладать развитой поверхностью, быть высокопористым и оставаться работоспособным при температуре эксплуатации трехмаршрутного катализатора (вплоть до 1100 °С), т.е. характеризоваться термостабильностью. Эффективным способом повышения этих свойств является введение модифицирующей добавки в виде оксида лантана. Проведено сравнение поверхности и термостабильности образцов оксида алюминия, содержащих 3 мас. % оксида лантана в пересчете на смешанный конечный оксид, полученных различными методами: механическим смешением оксидов алюминия и лантана; прямым, обратным и так называемым «быстрым» совместным осаждением гидроксидов алюминия и лантана; способами пропитки гидроксида алюминия нитратом лантана (по влагеомкости и в избытке растворителя), а также совместным контролируемым двухструйным осаждением гидроксидов алюминия и лантана. Описано влияние метода синтеза на характеристики получаемого материала. Уже на стадии синтеза полученные ксерогели отличались по форме и размерам частиц, что в итоге привело к формированию различных показателей поверхности и пористости оксида алюминия. Наиболее высокие значения удельной поверхности имеет образец, полученный методом контролируемого двухструйного осаждения. Такой материал может быть использован в составе трехмаршрутных катализаторов.

Ключевые слова: оксид алюминия, оксид лантана, термостабильность, удельная поверхность, трехмаршрутные катализаторы, автомобильные катализаторы

Для цитирования: Солодовникова П.А., Рычков В.Н., Смолин М.А. Влияние способа синтеза на свойства оксида алюминия, стабилизированного оксидом лантана. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2026; 20(2):6–15. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2026-2-6-15>

Effect of the synthesis method on the properties of lanthanum oxide-stabilized aluminum oxide

P. A. Solodovnikova , V. N. Rychkov, M. A. Smolin

Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin
19 Mira Str., Ekaterinburg 620002, Russia

 solly.polly@yandex.ru

Abstract. Aluminum oxide is widely used in industry, including as a support for precious metals in three-way catalysts. For this application, the material should have a well-developed surface and high porosity and should withstand three-way catalyst operating temperatures of up to 1100 °C, i.e., it should be thermally stable. An effective way to improve these properties is to introduce lanthanum oxide as a modifying additive. This article compares the surface characteristics and thermal stability of aluminum oxide samples containing 3 wt. % lanthanum oxide, calculated relative to the final mixed oxide. The samples were prepared by different methods: mechanical mixing of aluminum and lanthanum oxides; direct, reverse, and so-called fast precipitation of aluminum and lanthanum hydroxides; incipient wetness impregnation and impregnation in excess solvent of aluminum hydroxide with lanthanum nitrate; by capacity and,

and controlled double-jet coprecipitation of aluminum and lanthanum hydroxides. The article examines how the synthesis method affects the characteristics of the resulting material. The samples differed already at the synthesis stage in particle shapes and size, which ultimately led to differences in surface characteristics and porosity. Among the selected precipitation methods, the sample obtained by controlled double-jet coprecipitation had the highest specific surface area. This material can be used in three-way catalysts.

Keywords: aluminum oxide, lanthanum oxide, thermal stability, specific surface area, porosity, controlled double-jet precipitation

For citation: Solodovnikova P.A., Rychkov V.N., Smolin M.A. Effect of the synthesis method on the properties of lanthanum oxide-stabilized aluminum oxide. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2026;20(2):6–15.

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2026-2-6-15>

Введение

В современном мире значимая роль отводится вопросам экологической безопасности. Это в полной мере относится и к требованиям, предъявляемым к выхлопным газам автомобильного транспорта. В связи с этим был принят ряд мер для ужесточения экологических стандартов по составу выхлопных газов и, соответственно, их количеству [1; 2]. Степень конверсии выхлопных газов напрямую зависит от эффективности работы трехмаршрутного катализатора в составе выхлопной системы. Это устройство представляет собой керамическую сотовую структуру с нанесенным покрытием, содержащим благородные металлы [3]. В условиях работы автомобильного катализатора происходит агрегация этих металлов под воздействием высоких температур, что приводит к существенному снижению эффективности их работы и каталитического устройства в целом. Для предотвращения этого нежелательного эффекта применяется носитель катализатора: он «закрепляет» частицы благородных металлов на своей поверхности, предотвращая тем самым их спекание [4]. Такой материал должен иметь развитую удельную поверхность и быть высокопористым [5]. Материалом, обладающим указанными свойствами, является синтетический оксид алюминия [6; 7]. Описания зарубежных материалов такого назначения содержат данные об удельной поверхности материалов в состоянии поставки и после испытаний при температуре 1100 °C: 100–200 и 80–100 м²/г соответственно [8].

Параметры поверхности и пористости оксида алюминия напрямую зависят от способа синтеза [9]. В связи с этим поднимается вопрос о целенаправленном получении оксида алюминия с заранее заданными свойствами. Возможность управления такими важнейшими характеристиками, как текстура поверхности, фазовый и химический составы, является одной из основных задач при разработке методов синтеза носителя [10; 11], так как свойства получаемого конечного оксида алюминия находятся в зависимости от свойств предшествующего гидроксида [12].

Помимо развитой поверхности оксид алюминия, применяемый в трехмаршрутных катализаторах,

должен обладать и термостабильностью, т.е. способностью к сохранению высоких значений параметров поверхности при температурах вплоть до 1100 °C за счет стабилизации фазового состава и предотвращения перехода в более высокотемпературные модификации. Термины «термостабильность» и «термостабильный» (*thermal stability, thermostable*) являются общепринятыми в области катализа при использовании алюмооксидного носителя в составе трехмаршрутных катализаторов [13–18].

Переход оксида алюминия в высокотемпературные модификации при повышении температуры до 1100 °C неизбежен, однако путем введения стабилизатора возможно «сдвинуть» модификацию структуры оксида алюминия [19] и температуру фазового перехода [20], обеспечив образование не устойчивого α -корунда, а других фаз (η , δ , Θ), обладающих более развитой поверхностью по сравнению с α -Al₂O₃ [21]. Самым распространенным стабилизатором для этого является оксид лантана [17; 22]. Термостабилизирующую роль добавок оксида лантана связывают с образованием LaAlO₃ [20].

Наиболее распространенным способом стабилизации носителя является метод пропитки. Авторы [9] выделяют две его разновидности: пропитка по влагоемкости, когда объем пропиточного раствора равен влагоемкости носителя (объему пор носителя), и пропитка в избытке растворителя, когда объем пропиточного раствора в несколько раз больше объема пор носителя, при этом объем раствора должен не менее чем в 2–3 раза превышать насыпной объем носителя. После стадии пропитки гранулы отделяют от избытка пропиточного раствора.

Также известен способ соосаждения [10] гидроксидов алюминия и лантана с последующим прокаливанием их с получением смешанного оксида, представляющий интерес для изучения, так как свойства получаемого материала зависят от условий проведения синтеза. Частным случаем является метод контролируемого двухструйного осаждения (КДО).

Целью настоящей работы являлось изучение влияния способа синтеза оксида алюминия, стабилизированного оксидом лантана, на его свойства.

Методика исследований

Было рассмотрено 7 методов стабилизации оксида алюминия лантаном и исследованы свойства синтезированных образцов. Описание этих методов и соответствующие шифры образцов представлены в табл. 1. Каждый метод направлен на получение оксида алюминия с содержанием 4 мас. % оксида лантана в пересчете на смешанный оксид. Количество модификатора было выбрано исходя из сведений, имеющихся в открытых источниках, о производстве алюмооксидных носителей трехмаршрутных катализаторов [8; 23–24].

С целью уточнения механизма стабилизации лантаном оксида алюминия были рассмотрены методы синтеза с введением стабилизатора на разных стадиях: в процессе осаждения гидроксида алюминия, с пропиткой высушенного гидроксида алюминия после его синтеза, а также при спекании готовых оксидов алюминия и лантана.

Гидрохимический синтез образцов 1–4 проводили из растворов алюмината натрия с концентрацией 2 моль/л раствором азотной кислоты с концентрацией 5 моль/л. Объем использованного раствора алюмината натрия был предварительно рассчитан с целью получения 50 г конечного оксида каждого из образцов 1–4. Процессы осуществляли при комнатной температуре и постоянном перемешивании верхнеприводной мешалкой со скоростью 300 об/мин, растворы подавали с помощью перистальтических насосов.

Образец 1 был синтезирован методом прямого осаждения, когда осадитель подавался в раствор алюмината натрия до полного осаждения катионов

металла. Зафиксированное значение объема осадителя далее было использовано при синтезе гидроксида алюминия методом обратного осаждения (2), когда в него добавляли раствор алюмината натрия. «Быстрое» осаждение включало одновременную разовую подачу всего объема осадителя к объему алюмината натрия. После синтеза образцов 1–3 расчетное количество раствора нитрата лантана с концентрацией 100 г/л подавалось в свежесозажденные суспензии гидроксидов алюминия. Метод КДО (4) проводили при постоянном значении pH = 6, при этом контроль pH осуществляли с помощью автоматической системы управления, обеспечивающей дискретную подачу осадителя в реакционный объем. Для осуществления перемешивания реактор предварительно заполняли на 250 мл дистиллированной водой. После завершения осаждения pH полученной свежей суспензии гидроксида алюминия доводили до значения 9, затем при его поддержании подавали расчетное количество раствора нитрата лантана. Данная операция контроля pH позволяет получить гидроксид лантана с заданными свойствами, а также добиться полноты его осаждения.

Скорость подачи алюминатных растворов в способах 1, 2 и 4 была постоянной и составляла 10 мл/мин. После осаждения осадки в способах 1–4 отделяли от маточного раствора на вакуумном нутч-филт্রে с последующими промывкой (до остаточного содержания ионов натрия не более 0,05 %) и термообработкой.

Синтез образцов путем пропитки по влагоемкости (5) и в избытке растворителя (6) проводили с использованием гидроксида алюминия, предварительно синтезированного методом КДО по способу 4.

Таблица 1. Способы получения оксидов алюминия и шифры образцов

Table 1. Methods for preparing aluminum oxides and sample codes

Способ получения оксида алюминия	Шифр образца
Прямое соосаждение гидроксидов алюминия и лантана, фильтрация и промывка, сушка при $t = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, прокаливание при $t = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$	1
Обратное соосаждение гидроксидов алюминия и лантана, фильтрация и промывка, сушка при $t = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, прокаливание при $t = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$	2
«Быстрое» одновременное добавление всего объема осадителя к раствору солей алюминия и лантана, фильтрация и промывка, сушка при $t = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, прокаливание при $t = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$	3
Контролируемое двухструйное соосаждение гидроксидов алюминия и лантана при pH = 6, фильтрация и промывка, сушка при $t = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, прокаливание при $t = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$	4
Пропитка гидроксида алюминия нитратом лантана по влагоемкости, фильтрация, сушка при $t = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, прокаливание при $t = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$	5
Пропитка гидроксида алюминия нитратом лантана в избытке растворителя, фильтрация, сушка при $t = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, прокаливание при $t = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$	6
Механическое смешение оксидов алюминия и лантана путем растирания в ступе, совместное прокаливание при $t = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$	7

Определяли влагоемкость гидроксида алюминия, а затем добавляли расчетное количество нитрата лантана с концентрацией 100 г/л для пропитки оксида алюминия по влагоемкости (5). Пропитку в избытке растворителя (6) осуществляли после репульсации гидроксида алюминия в воде путем добавления к полученной смеси в капельном режиме расчетного количества нитрата лантана. Полученные влажные порошки подвергали термообработке.

Синтез путем механического смешения (7) готовых порошков оксида алюминия и оксида лантана проводили их совместным измельчением в ступе с последующим прокаливанием. Использовался оксид лантана, имеющий следующие характеристики:

D_{10} , мкм	0,5
D_{50} , мкм	2,6
D_{90} , мкм	7,5
Удельная поверхность (ВЕТ), м ² /г	3,0
Удельный объем пор (ВН), м ³ /г	0,006
Диаметр пор, нм	8,2

Термообработка образцов 1–6 включала сушку тонким слоем при температуре 120 °С в течение 6 ч в сушильном шкафу LF-25/350-GS1 (ЗАО «ЛОИП», Россия) с последующим охлаждением до комнатной температуры. Прокаливание всех образцов 1–7 проводили в муфельной печи 15/11-G1 (ЗАО «ЛОИП») при $t = 900$ °С в следующем режиме: нагрев до заданной температуры с шагом 200 °С/ч, выдержка 4 ч, затем отключение программы и охлаждение до комнатной температуры в закрытой камере печи.

Для определения термостабильности образцов повторяли их прокаливание в муфельной печи при $t = 1100$ °С (моделируемые условия работы трехмаршрутного катализатора) в режиме: нагрев до заданной температуры с шагом 300 °С/ч, выдержка 4 ч с последующим отключением программы и охлаждением до комнатной температуры в закрытой камере печи.

В процессе осаждения отбирали пробы гидроксидов и определяли их морфологию с помощью инвертированного оптического микроскопа «Olympus GX-71» (Olympus Corp., Япония).

Для анализа размеров частиц в отобранных в процессе осаждения пробах применяли лазерный дифракционный анализатор «Analysette 22 MicroTec plus» (FRITSCHE, Германия). Для получения дифракционной картины использовали зеленый ($\lambda = 532$ нм) и ИК ($\lambda = 940$ нм) лазеры. Расчет результатов осуществляли согласно теории Фраунгофера. Для разрушения агрегатов частиц в измерительной ячейке прибора применяли ультразвуковое воздействие, равное половине от максимального для данного прибора (30 Вт).

Параметры пористости и поверхности оксидов исследовали с помощью анализатора сорбции газов «Nova 1200e» фирмы «Quantachrome Instruments» (США). Перед измерением образцы подвергались дегазации при давлении 10^{-3} мм. рт. ст., температуре 290 °С в течение 1 ч. Адсорбтом служил азот при температуре 77 К. Значения объема адсорбированного газа снимали с шагом $P/P_0 = 0,01$ в области низких давлений ($<0,4P_0$) и с шагом 0,05 при относительном давлении $>0,4P_0$. Для оценки удельной поверхности использовали многоточечный метод ВЕТ, а для построения распределения пор по размерам – метод ВН. Теория ВЕТ предназначена для описания полимолекулярной адсорбции паров на твердых телах и позволяет определять их удельную поверхность [25].

Дифрактограммы образцов снимали на дифрактометре «Inel Equinox 3000» (Thermo Fisher Scientific INEL SAS, Франция) с плоским монохроматором и позиционно-чувствительным детектором. Съемка проводилась в течение 60 мин с шагом сканирования 0,012°.

Результаты и их обсуждение

В дальнейшем исследовали образцы 1–4, полученные в процессе синтеза гидрохимическими методами. Фотографии частиц образцов, синтезированных осадительными способами, приведены на рис. 1. Осадки 1 и 2, полученные соответственно прямым и обратным методами, характеризуются гелевой структурой и склонностью к агрегации частиц. Частицы образца 3 («быстрое» осаждение) имеют форму волокон. Для образца 4 (метод КДО) характерны нерегулярная форма и относительно небольшой размер частиц. Различия в морфологии осадков связаны с гидратированностью частиц, что, в свою очередь, зависит от протекания параллельных реакций с захватом и высвобождением ионов H^+ и OH^- в процессе осаждения.

Результаты исследования морфологии гидроксидов подтверждаются данными по установлению их гранулометрического состава (рис. 2). Для образцов, синтезированных методами прямого (1) и обратного (2) осадений, характерно широкое распределение частиц по размерам с максимумами на 30 и 26 мкм соответственно. Для образца 1 наблюдается также второй пик на 4 мкм. Образец 3, полученный методом быстрого осаждения, также характеризуется бимодальным распределением частиц по размерам с максимумами на 36 и 3 мкм. Видно, что образец 4, представляющий метод КДО, имеет наиболее однородное распределение среди всех образцов, о чем свидетельствует наибольшая интенсивность его пика с максимумом на 8 мкм. Наличие второго пика 1,6 мкм, очевидно, связано с образованием в про-

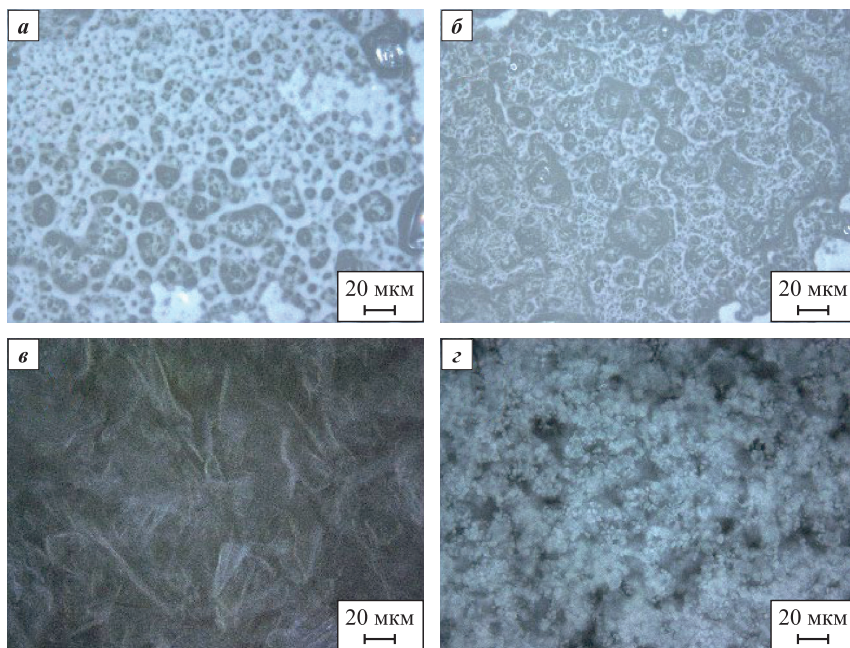


Рис. 1. Морфология поверхности гидроксидов, полученных прямым осаждением (а), обратным (б), «быстрым» (в) и методом КДО (з)

Fig. 1. Surface morphology of hydroxides obtained by direct precipitation (a), reverse precipitation (б), fast precipitation (в) and controlled double-jet precipitation (з)

цессе осаждения мелких частиц, обусловленным значительными изменениями параметров реакционной среды до установления постоянного рН.

В табл. 2 приведены значения параметров и квантилей, соответствующие распределениям частиц гидроксидов по размерам. Наименьшее значение разброса (Span) имеет образец 4, что свидетельствует о наибольшей однородности его частиц в размерах по сравнению с другими образцами. Значения остальных параметров также указывают на наименьший

размер частиц этого образца. Влияние способа получения гидроксида на гранулометрический состав связано с тем, что процессы гидролиза, гидратации и поликонденсации при осаждении гидроксида алюминия зависят от рН [9; 10], контроль которого осуществлялся только при синтезе образца 4. Побочные процессы в других методах синтеза протекают с различной скоростью, что приводит к формированию в реакционном объеме частиц разных размеров.

Далее проводили исследования оксидов, полученных путем прокалывания соответствующих гидроксидов. Очевидно, что структура сформированного в различных условиях гидрогеля будет оказывать значительное влияние на свойства смешанных оксидов, образующихся при дальнейшей термической обработке высушенных гидроксидов. Это подтверждается данными рис. 3, на котором приведены дифферен-

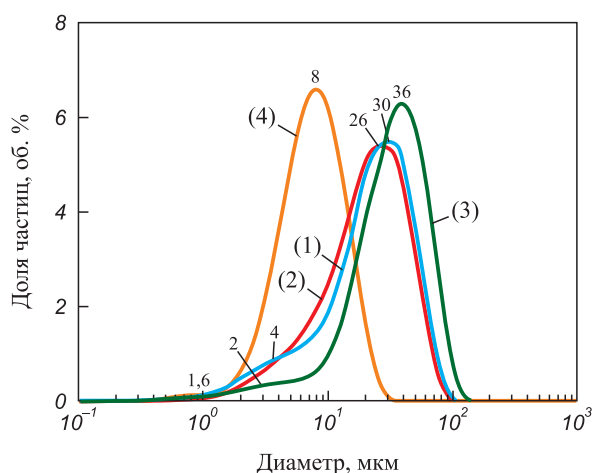


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения частиц гидроксидов (1)–(4) по размерам

Fig. 2. Differential particle size distribution curves of hydroxides (1)–(4)

Таблица 2. Значения параметров распределений частиц гидроксидов по размерам

Table 2. Particle size distribution parameters of hydroxides

Образец	Mode	Span	$D_{[4;3]}$, мкм	D_{10} , мкм	D_{50} , мкм	D_{90} , мкм
1	30,1	2,0	26,3	5,0	23,5	51,0
2	29,1	1,9	24,6	5,8	21,5	47,6
3	36,6	1,7	36,6	10,5	33,3	67,3
4	8,0	1,6	8,7	3,3	7,6	15,3

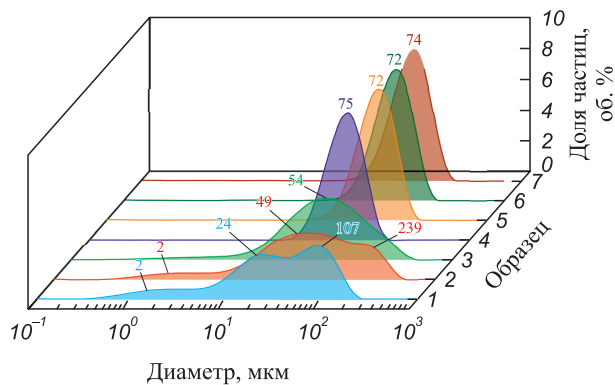


Рис. 3. Дифференциальные кривые распределения по размерам частиц синтезированных оксидов алюминия-лантана

Fig. 3. Differential particle size distribution curves of the synthesized aluminum-lanthanum oxides

циальные кривые распределения по размерам частиц оксидов алюминия, стабилизированных лантаном, полученных путем прокаливании соответствующих гидроксидов.

Свойства оксидов алюминия-лантана полностью коррелируют с аналогичными показателями для их предшественников – смешанных гидроксидов. Для оксидов, полученных на основе методов прямого (1) и обратного (2) осаждений, характерно широкое распределение частиц по размерам: от 1 до 300 мкм с максимумами на 2,24 и 107 мкм для образца 1 и от 1 до 500 мкм с максимумами на 2,49 и 239 мкм для образца 2. Широкий диапазон распределений свидетельствует о неоднородности структуры полученных порошков. Также широкое распределение частиц по размерам от 1 до 400 мкм с максимумом на 54 мкм характерно для образца 3, полученного с использованием метода быстрого осаждения. Мономодальные узкие (от 10 до 200 мкм) распределения частиц по размерам соответствуют образцам 4–7 с максимумами на 75, 72, 72 и 74 мкм соответственно, что сви-

Таблица 3. Значения параметров распределений частиц оксидов по размерам

Table 3. Particle size distribution parameters of oxides

Образец	Mode	Span	$D_{[4:3]}$, мкм	D_{10} , мкм	D_{50} , мкм	D_{90} , мкм
1	107,4	3,5	68,1	4,5	45,1	164,5
2	49,4	4,3	78,5	5,8	46,1	206,3
3	54,0	2,7	57,4	10,4	42,7	124,2
4	74,8	1,2	71,9	35,2	68,1	115,9
5	72,4	1,3	69,5	31,5	66,0	113,9
6	72,4	1,2	70,9	33,9	67,2	114,9
7	74,0	1,3	69,0	34,1	67,8	116,0

детельствует об однородности полученных порошков и их одинаковом гранулометрическом составе.

В табл. 3 приведены значения параметров и квантилей, соответствующие распределениям частиц оксидов по размерам. Образцы 1, 2 и 3 характеризуются высокими показателями разброса (Span) – 3,5, 4,3 и 2,7 соответственно, что связано с широкими распределениями частиц по размеру данных образцов и указывает на их неоднородность. Для образцов 1 и 2 характерны также и высокие значения параметра D_{90} , что обусловлено смещением их максимумов в области больших диаметров, относительно других образцов. Для образцов 4–7 значения приведенных в таблице показателей близки, что объясняется их одинаковым гранулометрическим составом, обусловленным синтезом данных образцов путем получения оксида алюминия методом КДО с отличием только в способе введения стабилизатора. Отсюда следует вывод о том, что способ стабилизации лантаном в рассматриваемых вариантах при одинаковом способе синтеза оксида алюминия не влияет на гранулометрический состав образца.

На рис. 4 приведены изотермы низкотемпературной адсорбции/десорбции азота для синтезированных образцов. Наблюдается несовпадение изотерм адсорбции и десорбции каждого образца, что свидетельствует о протекании капиллярной конденсации и наличии мезопор. Образцы характеризуются IV типом изотерм по классификации ИЮПАК, характерным для мезопористых адсорбентов [25].

Согласно [25], изотермы типа Н1 и Н2 соответствуют образцам 1 и 2, полученным путем прямого и обратного осаждения, поэтому для данных образцов характерен смешанный тип пор (цилиндрический + бутылочный). Образец 3, полученный путем быстрого осаждения, обладает крайне слабо развитыми поверхностью и пористостью в сравнении

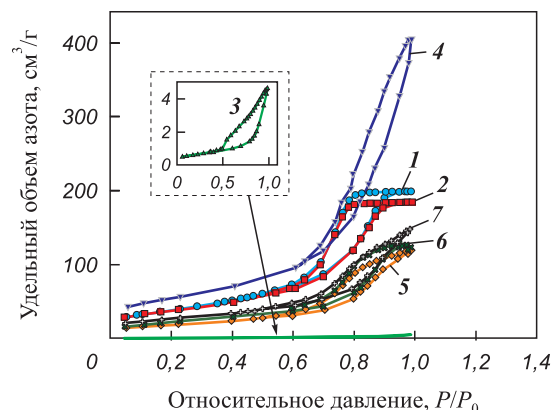


Рис. 4. Изотермы низкотемпературной адсорбции/десорбции азота образцов 1–7

Fig. 4. Low-temperature nitrogen adsorption/desorption isotherms of samples 1–7

с другими образцами и характеризуется смешанным типом изотерм НЗ и Н4 (смешанный тип пор: щелевидный + бутылочный). На заполнение пор образца 4, синтезированного методом КДО, затрачен наибольший объем азота, что указывает на значительный объем его пор (изотерма соответствует типу Н1) – это свидетельствует о цилиндрическом типе пор образца. Такая форма пор наиболее предпочтительна для носителя, так как способствует более равномерному распределению частиц катализатора по его поверхности. В этом случае перенос катализатора в пору не затруднен (в отличие от поры бутылочной формы), а объем поры значителен (по сравнению с щелевидной порой). Образцам 5–7 соответствует смешанный тип пор НЗ и Н4 (щелевидный + бутылочный).

На рис. 5, а приведены рентгенограммы образцов 1, 2, 4–7. Образцы 1, 2 и 4 представляют собой низкотемпературный γ - Al_2O_3 . Для рентгенограмм образцов 1 и 2, полученных путем прямого и обратного осаждения, характерны шумы, в отличие от образца 4, созданного методом КДО. Это явление связано с более выраженной упорядоченностью кристаллической решетки образца 4, т.е. с его кристаллическостью. Образцы 5 и 6 представляют собой преимущественно δ - Al_2O_3 с частичным переходом в более высокотемпературный θ - Al_2O_3 . Образцу 7 соответствует δ - Al_2O_3 . Для низкотемпературных модификаций характерны широкие полосы спектров Al_2O_3 , что связано с низкой кристаллическостью образцов. Ввиду наложения пиков идентификация фазы LaAlO_3 не представляется возможной.

На рис. 5, б приведена рентгенограмма образца 3. Он представляет собой устойчивую фазу α - Al_2O_3 и характеризуется высокой интенсивностью пиков, что свидетельствует о больших размерах его кристаллитов. Процессы фазовых переходов протекают при превращении рентгеноаморфных гидроксидов в кристаллическую α -модификацию через метастабильные (промежуточные) состояния, в которых Al_2O_3 постепенно приобретает более выраженную кристаллическость. В связи с этим высокотемпературные фазы на дифрактограммах характеризуются более узкими пиками. В этом случае представляется возможным идентификация фазы LaAlO_3 .

Сравнения фазового состава образцов проводили и после их повторного прокаливания при $t = 1100^\circ\text{C}$ (рис. 6). Видно, что δ -фаза характерна для образцов 1, 2 и 4, причем для образца 4 наблюдается меньшая ее выраженность, что связано с неполным переходом из низкотемпературной γ -фазы. На рентгенограммах образцов 1 и 2 отмечено наличие острых и более интенсивных пиков на 20° и 31° , в области от 30° до 40° , а также (более интенсивный пик) на 67° . Ввиду наложения пиков идентификация фазы LaAlO_3 в этом случае также невозможна.

На рис. 6, б представлены рентгенограммы образцов 3, 5–7 после их повторного прокаливания при $t = 1100^\circ\text{C}$. Все образцы представляют собой устойчивую высокотемпературную модификацию α - Al_2O_3 , при этом для образцов 5 и 6 наблюдается частичное сохранение θ - Al_2O_3 . Это свидетельствует о неполном фазовом переходе, что подтверждается меньшей интенсивностью пиков образцов 5 и 6 в сравнении с образцами 3 и 7. Наличие пиков, характеризующих фазу LaAlO_3 , для образцов 3–7 указывает на возможность образования аналогичной фазы для образцов 1, 2 и 4.

В табл. 4 приведены значения параметров пористости образцов до и после их повторного прокаливания при $t = 1100^\circ\text{C}$. Значения объема и диаметра пор для исходных образцов коррелируют с данными рис. 4. Все образцы представляют собой мезопористые материалы, у которых диаметр мезопор составляет 2–50 нм [25]. Для материала-носителя, каким является стабилизированный оксид алюминия, важна раз-

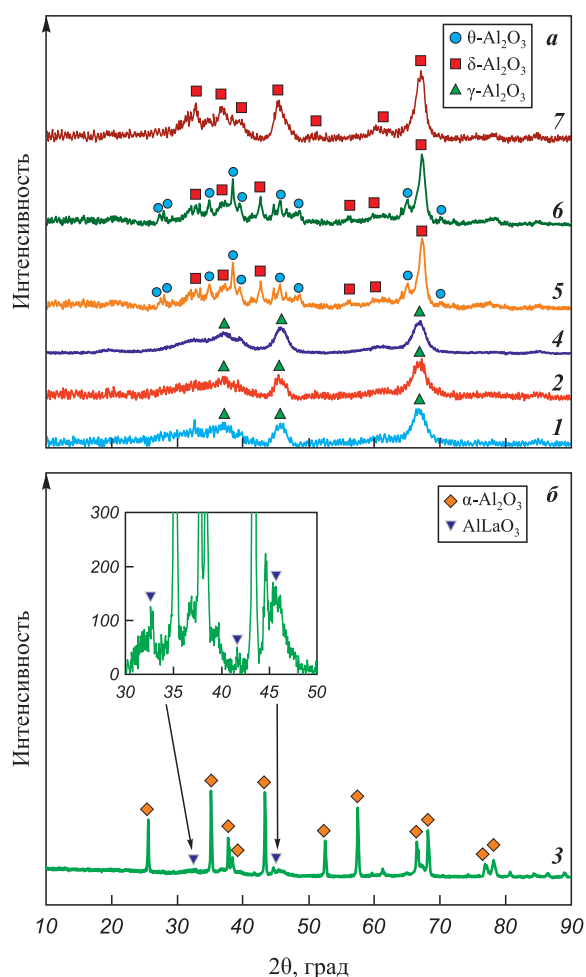


Рис. 5. Дифрактограммы образцов

а – низкотемпературные фазы, б – высокотемпературная фаза

Fig. 5. XRD patterns of the samples

a – low-temperature phases, б – high-temperature phase

витая пористая структура. Как в исходном состоянии, так и после прокаливания при $t = 1100\text{ }^\circ\text{C}$, наиболее развитая пористость наблюдается для образца 4, что указывает на эффективность способа стабилизации путем совместного осаждения гидроксидов алюминия и лантана методом КДО. Образцы 1, 2, 5 и 6 обладают малой пористостью и будут малоэффективными в случае использования их в качестве носителей для трехмаршрутных катализаторов. Образец 3, как и ожидалось, имел слабо развитую пористость уже в исходном состоянии. В процессе спекания пористых материалов происходит уменьшение объема пор и удельной поверхности при росте диаметра пор только до образования устойчивой фазы, после чего изменение параметров не будет столь значительным [9], что характерно для образца 7.

Результаты измерений удельной поверхности исходных образцов после их повторного прокаливания при $t = 1100\text{ }^\circ\text{C}$ представлены на рис. 7. Наиболее высокое значение удельной поверхности и, соответ-

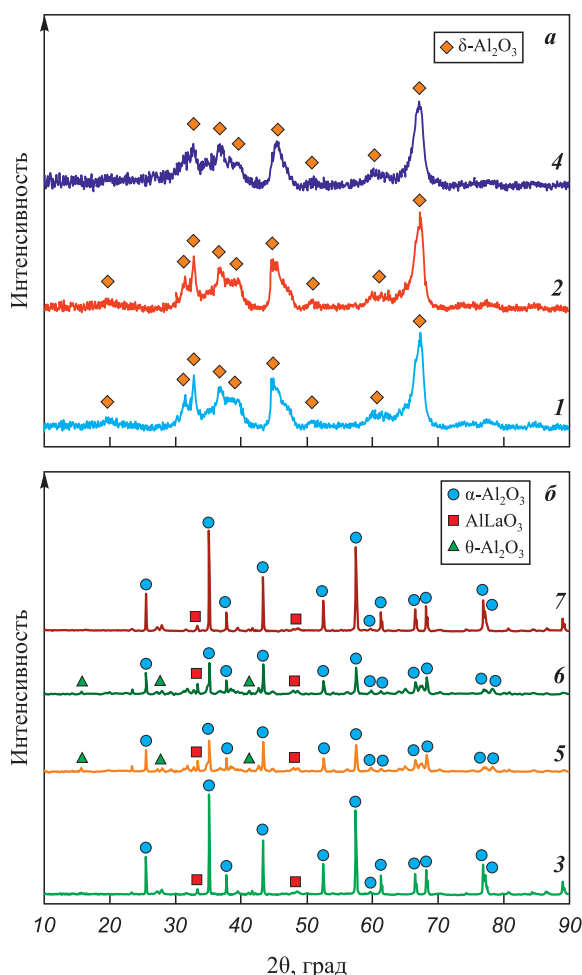


Рис. 6. Дифрактограммы образцов

a – низкотемпературная фаза, b – высокотемпературные фазы

Fig. 6. XRD patterns of the samples

a – low-temperature phase, b – high-temperature phases

Таблица 4. Значения параметров пористости (по ВЖН) образцов

Table 4. VJH porosity parameters of the samples

Образец	Исходный		После $t = 1100\text{ }^\circ\text{C}$	
	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Диаметр пор, нм	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Диаметр пор, нм
1	0,300	8,6	0,150	11,7
2	0,290	7,5	0,140	10,4
3	0,008	12,9	0,002	19,0
4	0,630	13,0	0,430	17,8
5	0,190	8,6	0,030	3,1
6	0,190	9,7	0,020	3,9
7	0,230	9,4	0,009	8,6

ственно, высокая термостабильность характерны для образца 4, синтезированного методом КДО. Это связано с формированием в процессе синтеза частиц гидроксида малого диаметра, а также с равномерностью встраивания лантана в решетку оксида алюминия. Малый диаметр частиц гидроксида алюминия приводит к формированию высокопористого оксида с развитой поверхностью, при этом равномерное распределение гидроксида лантана в объеме гидроксида алюминия способствует равномерному формированию LaAlO_3 в структуре Al_2O_3 при прокаливании. Схожее явление наблюдается у образцов 1, 2, 5 и 6, однако эффект стабилизации проявляется в гораздо меньшей степени. Поэтому после повторного прокаливания при $t = 1100\text{ }^\circ\text{C}$ образцы обладают значениями удельной поверхности, недостаточными для применения материала в качестве носителя для трехмаршрутных катализаторов.

Образец 3, полученный путем быстрого осаждения, представляет собой устойчивый $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ уже

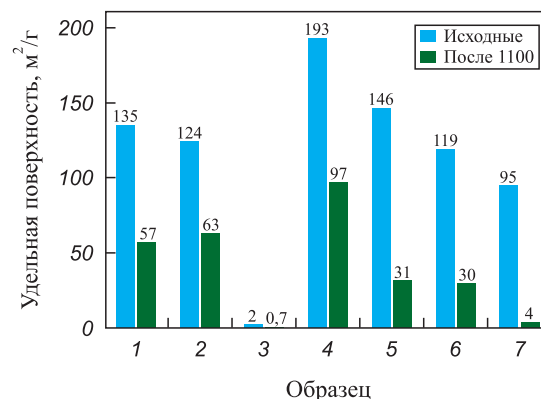


Рис. 7. Значения удельной поверхности исходных образцов повторно прокаленных при $t = 1100\text{ }^\circ\text{C}$

Fig. 7. Specific surface area of the initial samples after repeated calcination at $t = 1100\text{ }^\circ\text{C}$

в исходном состоянии, что обуславливает крайне низкие значения его удельной поверхности и, соответственно, термостабильности. Образец 7 уже в исходном состоянии отличался низким значением удельной поверхности и после последующего прокаливания при $t = 1100$ °C являл собой устойчивый $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Представляло интерес сравнение образцов 4–7, так как они отличаются только стадией синтеза, на которой было проведено введение стабилизатора. Показано, что наибольший эффект стабилизации поверхности оксида алюминия достигается при введении лантана на стадии синтеза гидроксида алюминия. Образец 4 может быть использован в каталитических трехмаршрутных системах.

Очевидно, что стабилизация алюмооксидного материала эффективнее на ранних стадиях его синтеза. По всей видимости, при прокаливании всех образцов происходит образование LaAlO_3 . Согласно [16], LaAlO_3 формируется на поверхности оксида алюминия, однако его возникновение на образце 7, полученном путем механического смешения оксидов алюминия и лантана с их совместным прокаливанием, не дало стабилизирующего эффекта. Возможно, в этом случае образуются кристаллы LaAlO_3 вне поверхности оксида алюминия. Данное явление указывает на существование более сложного механизма стабилизации, а полученные результаты согласуются с предположением [20] о встраивании LaAlO_3 в вакансии решетки Al_2O_3 . В этом случае предотвращается образование $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, что подтверждает предположение о большей эффективности стабилизации на более ранних стадиях синтеза за счет равномерного распределения модификатора. Сравнивая между собой образцы 1–4, полученные гидрохимическими методами и содержащие предшественник стабилизатора в свежесоаженном гидроксиде алюминия, можно сделать вывод, что термостабильность оксида алюминия зависит от способа его синтеза и стабилизация алюмооксидного материала происходит параллельно с формированием его структуры.

Заключение

Проведены сравнительные исследования удельной поверхности, пористости и термостабильности образцов оксида алюминия, стабилизированных оксидом лантана, полученных различными способами. Показано, что уже на стадии синтеза осадительными методами гидроксиды алюминия-лантана существенно отличаются размерами и формой частиц, что обусловлено различной скоростью протекания параллельных процессов гидролиза и гидратации.

При исследовании оксидов, полученных из соответствующих гидроксидов, выявлено, что синтезированные образцы обладают различными поверх-

ностью и пористостью. Установлено, что формирование свойств, в том числе поверхности и пористости, смешанного оксида алюминия-лантана происходит уже на стадии соосаждения гидроксидов.

Для образцов, полученных методом КДО, характерно образование наиболее однородных по размеру и форме частиц, обладающих наименьшим диаметром, что приводит к формированию однородной структуры оксидов с развитой поверхностью и высокой пористостью.

Показано влияние фазового состояния алюминия на свойства смешанного оксида алюминия-лантана. Подтверждено образование алюмината лантана, определяющего термостабильность материалов, используемых в процессе производства трехмаршрутных катализаторов.

Список литературы / References

- ГОСТ Р 41.83-99 (Правила ЕЭК ООН № 83). Единообразные предписания, касающиеся официального утверждения транспортных средств в отношении выбросов загрязняющих веществ в зависимости от топлива, необходимого для двигателей. М.: Госстандарт России, 1999. 133 с.
- European Commission [Электрон. ресурс]: Press release, European Green Deal: Commission proposes transformation of EU economy and society to meet climate ambitions, Brussels, 14 July 2021. URL: https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/ip_21_3541 (accessed: 03.02.2024).
- Рычков В.Н., Машковцев М.А., Бакшеев Е.О., Буньков Г.М., Кириллов Е.В. Способ приготовления автомобильного трехмаршрутного катализатора: Патент 2756178 (РФ), 2021.
- Hangas J., Chen A.E. Comparative analytical study of two Pt–Rh three-way catalysts. *Catalysis Letters*. 2006; 108(1):103–111. <https://doi.org/10.1007/s10562-006-0016-z>
- Kaspar J., Fornasiero P. Nanostructured materials for advanced automotive de-pollution catalysts. *Journal of Solid State Chemistry*. 2003;171(1–2):19–29. [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(02\)00141-X](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(02)00141-X)
- Шкрабина Р.А., Корябкина Н.А., Ушаков В.А., Лаусберг М., Мороз Э.М., Исмагилов З.Р. Термостабильность системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Кинетика и катализ*. 1996;37(1):116–123. Shkrabina R.A., Koryabkina N.A., Ushakov V.A., Lausberg M., Moroz E.M., Ismagilov Z.R. Thermostability of the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ system. *Kinetika i kataliz*. 1996;37(1):116–123. (In Russ.).
- Попова Н.М. Катализаторы очистки выхлопных газов автотранспорта. Алма-Ата: Наука, 1987. 224 с.
- Chemicals. Sasol [Электрон. ресурс]. Doped aluminas. URL: <https://chemicals.sasol.com/products/doped-aluminas> (accessed: 09.10.2024).
- Пахомов Н.А. Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику. Новосибирск: Из-во СО РАН, 2011. 260 с.

10. Иванова А.С. Оксид алюминия: применение, способы получения, структура и кислотно-основные свойства. М.: Калвис, 2011. 105 с.
11. Чалый В.П. Гидроокиси металлов. Киев: Наукова думка, 1972. 153 с.
12. Чукин Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2010. 288 с.
13. Schaper H., Doesburg E.B.M., de Korte P.H.M., van Reijen L.L. Thermal stabilization of high surface area alumina. *Solid State Ionics*. 1985;16:261–265.
14. Mokhnachuk O., Soloviev S., Kapran A. Effect of rare-earth element oxides (La_2O_3 , Ce_2O_3) on the structural and physico-chemical characteristics of Pd/ Al_2O_3 monolithic catalysts of nitrogen oxide reduction by methane. *Catalysis Today*. 2007;119(1–4):145–151. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.08.061>
15. Arai H., Fukuzava H. Research and development on hightemperature catalytic combustion. *Catalysis Today*. 1995;26(3–4):217–221. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00142-8](https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00142-8)
16. Monte R., Fornasiero P., Kašpar J., Graziani M., Gatica J.M., Bernal S., Gomez-Herrero A. Stabilisation of nanostructured $\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$ solid solution by impregnation on Al_2O_3 : A suitable method for the production of thermally stable oxygen storage/release promoters for three-way catalysts. *Chemical Communications*. 2000;21:2167–2168. <https://doi.org/10.1039/B006674P>
17. Tijburg I. Preparation and properties of thermastable alumina supported copper catalysts. OMI Grafisch Bedrijf, Netherlands, 1989. 198 p.
18. Rossignol S., Kappenstein C. Effect of doping elements on the thermal stability of transition alumina. *International Journal of Inorganic Materials*. 2001;3(1):51–58. [https://doi.org/10.1016/S1466-6049\(00\)00088-X](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(00)00088-X)
19. Кашцев И.Д. Полиморфизм в оксидных материалах: Учеб. пос. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2001. 32 с.
20. Levy R., Bauer D. The effect of foreign ions on the stability of activated alumina. *Journal of Catalysis*. 1967;9(1):76–86. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(67\)90183-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(67)90183-2)
21. Ozawa M., Kimura M., Isogai A. Thermal stability and characterization of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modified by rare earths. *Journal of the Less Common Metals*. 1990;162(2):297–308. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(90\)90345-K](https://doi.org/10.1016/0022-5088(90)90345-K)
22. Jing Y., Wang G., Maeno Z., Nagaoka S., Shimizu K., Toyao T. Mechanistic study on three-way catalysis over Pd/La/ Al_2O_3 with high La loading. *Catalysis Today*. 2023;410:109–116. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.03.032>
23. Behera S.K. Kinetics of grain growth in La-doped ultra-pure Al_2O_3 . *Journal of Alloys and Compounds*. 2016;683:444–449. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.109>
24. Smith S.J., Huang B., Bartholomew C.H., Campbell B.J., Boerio-Goates J., Woodfield B.F. La-dopant location in La-doped $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanoparticles synthesized using a novel one-pot process. *The Journal of Physical Chemistry*. 2015;119(44):25053–25062. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07256>
25. Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных: Учеб. пос. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. 132 с.

Сведения об авторах



Information about the Authors

Полина Александровна Солодовникова – аспирант, инженер-исследователь кафедры редких металлов и наноматериалов Уральского федерального университета им. первого президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ)


 ORCID: 0000-0003-3303-8518

 E-mail: solly.polly@yandex.ru

Владимир Николаевич Рычков – д.х.н., профессор кафедры редких металлов и наноматериалов УрФУ

 E-mail: v.n.rychkov@urfu.ru

Михаил Александрович Смолин – студент кафедры редких металлов и наноматериалов УрФУ

 ORCID: 0009-0007-3975-4263

 E-mail: smolin.mikhail78@gmail.com

Polina A. Solodovnikova – Postgraduate Student, Research Engineer, Department of Rare Metals and Nanomaterials, Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin (UrFU)

 ORCID: 0000-0003-3303-8518

 E-mail: solly.polly@yandex.ru

Vladimir N. Rychkov – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of Rare Metals and Nanomaterials, UrFU

 E-mail: v.n.rychkov@urfu.ru

Mikhail A. Smolin – Student, Department of Rare Metals and Nanomaterials, UrFU

 ORCID: 0009-0007-3975-4263

 E-mail: smolin.mikhail78@gmail.com

Вклад авторов



Contribution of the Authors

П. А. Солодовникова – идея, концептуализация, поиск и анализ литературы, написание текста статьи, оформление и представление экспериментальных данных.

В. Н. Рычков – обсуждение результатов, консультирование.

М. А. Смолин – синтез и анализ образцов.

P. A. Solodovnikova – developed the idea and concept of the study, searched for and analyzed the literature, wrote the manuscript, and prepared and presented the experimental data.

V. N. Rychkov – participated in the discussion of the results and provided scientific guidance.

M. A. Smolin – synthesized and analyzed the samples.

Статья поступила 07.11.2024 г.
 Доработана 22.09.2025 г.
 Принята к публикации 02.10.2025 г.

Received 07.11.2024
 Revised 22.09.2025
 Accepted 02.10.2025



УДК 621.793

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2026-2-16-27>

Научная статья
Research article



Влияние термической обработки на процесс модифицирования медно-цинкового покрытия, нанесенного газодинамическим напылением

В. Е. Архипов, М. С. Пугачев , Г. В. Москвитин

Институт машиноведения им. А.А. Благонравова Российской академии наук
Россия, 101000, г. Москва, Малый Харитоньевский пер., 4

 pugachevmax@mail.ru

Аннотация. Приведены результаты исследования влияния температуры и продолжительности ступенчатой термической обработки (ТО) на модификацию медно-цинкового покрытия типа «латуни», нанесенного методом холодного газодинамического напыления, с фазовым составом на основе меди, твердого раствора электронного типа на базе Cu_5Zn_8 (γ -фазы) и неупорядоченного твердого раствора на базе CuZn_3 (ε -фазы) с их содержанием 35,6, 41,3 и 14,6 мас. % соответственно. Процесс ТО ($t = 430$ °С, $\tau = 10$ мин) сопровождается структурно-фазовыми превращениями до состава на основе двух твердых растворов цинка в меди (содержание меди 94,9 и 59,8 ат. %) и твердого раствора электронного типа на базе CuZn (β' -фазы), составляющих 8,6, 44,1 и 34,6 мас. %. Повышение температуры на 100 °С в течение 20 мин до 530 °С ($V \approx 5$ °С/мин) приводит к формированию структуры покрытия на основе твердого раствора цинка в меди (доля меди 60,2 ат. %) и твердого раствора электронного типа на базе CuZn (β' -фазы) в соотношении 84,7 и 10,4 мас. % соответственно, что по химическому и фазовому составам соответствует двойной латуни типа Л59. При увеличении общей продолжительности выдержки в печи до максимальной (60 мин) содержание меди в α -фазе повышается до 62,8 ат. %, что связано с изменением химического состава покрытия ($Zn = 39,9$ ат. % \rightarrow 38,2 ат. %), и покрытие по химическому и фазовому составам соответствует двойной латуни типа Л63. В ходе ТО в течение 40 и 50 мин происходит формирование покрытия с составом «двойной латуни» на основе α -фазы ($\text{Cu} = 61,1$ ат. %) и γ -фазы, а также твердого раствора цинка в меди ($\text{Cu} = 65,9$ ат. %) и неупорядоченного твердого раствора на базе CuZn_3 , что обусловлено нарушением термодинамического равновесия между фазовым и химическим составами и изменением характера процесса диффузии. Ступенчатая ТО позволяет существенно (до 6 раз) сократить время модификации медно-цинкового покрытия типа «латуни» до двойной латуни типа Л59.

Ключевые слова: медно-цинковые покрытия, латуни, фазовый состав, газодинамическое напыление, термическая обработка, диффузия, микродеформации, параметры решетки

Благодарности: Работа выполнена за счет средств госзадания (тема FFGU-2024-0020).

Для цитирования: Архипов В.Е., Пугачев М.С., Москвитин Г.В. Влияние термической обработки на процесс модифицирования медно-цинкового покрытия, нанесенного газодинамическим напылением. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2026;20(2):16–27. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2026-2-16-27>

Effect of heat treatment on the modification of copper-zinc coating deposited by gas-dynamic spraying

V. E. Arkhipov, M. S. Pugachev[✉], G. V. Moskvitin

Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences
4 Malyi Khariton'evskii Pereulok, Moscow 101000, Russia

✉ pugachevmax@mail.ru

Abstract. The article presents the results of studying the effect of temperature and duration of stepwise heat treatment on the modification of a copper-zinc coating of the “brass” type, applied by cold gas-dynamic spraying with a phase composition based on copper, a solid solution of the electron type based on Cu_5Zn_8 (γ -phase) and a disordered solid solution based on CuZn_3 (ε -phase) with a mass fraction of 35.6, 41.3 and 14.6 wt. %, respectively. Heat treatment at a temperature of 430 °C for 10 min is accompanied by structural and phase transformations to a composition based on two solid solutions of zinc in copper with a copper content of 94.9 and 59.8 at. % and a solid solution of the electron type based on CuZn (β' -phase) with a mass fraction of 8.6, 44.1 and 34.6 wt. %. An increase in temperature by 100 °C for 20 min to 530 °C ($V \approx 5$ °C/min) leads to the formation of a coating structure based on a solid solution of zinc in copper with a copper content of 60.2 at. % and a solid solution of the electron type based on CuZn (β' -phase) with a mass fraction of 84.7 and 10.4 wt. %, respectively, which in terms of chemical and phase composition corresponds to double brass type CW509L. An increase in the total holding time in the furnace to the maximum of 60 min leads to an increase in the copper content in the α -phase to 62.8 at. %, which is associated with a change in the chemical composition of the coating ($\text{Zn} = 39.9$ at. % \rightarrow 38.2 at. %) and the coating in terms of chemical and phase composition corresponds to double brass type CW508L. Heat treatment for 40 and 50 min is accompanied by the formation of a coating with the composition of “double brass” based on the α -phase with a copper content of 61.1 at. % and γ -phase and a solid solution of zinc in copper with a copper content of 65.9 at. % and a disordered solid solution based on CuZn_3 , which is due to the violation of the thermodynamic equilibrium between the phase and chemical composition and a change in the nature of the diffusion process. Stepwise heat treatment allows to significantly – up to 6 times reduce the time of modification of the copper-zinc coating of the “brass” type to double brass of the CW509L type.

Keywords: copper-zinc coatings, brass, phase composition, gas-dynamic spraying, heat treatment, diffusion, microstrain, lattice parameters

Acknowledgements: This work was carried out within the framework of state assignment (No. FFGU-2024-0020).

For citation: Arkhipov V.E., Pugachev M.S., Moskvitin G.V. Effect of heat treatment on the modification of copper-zinc coating deposited by gas-dynamic spraying. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2026;20(2):16–27.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2026-2-16-27>

Введение

Ресурс деталей, узлов, изделий существенно зависит от сопротивления разрушению металла при ударных воздействиях или приложении знакопеременных нагрузок (усталость), а также способности сохранять целостность поверхности (износ, питтинг) при контактном воздействии сопряженной поверхности в узлах трения скольжения [1]. Для повышения долговечности изделия в качестве основы обычно используют железоуглеродистые сплавы с последующей объемной или поверхностной термической или химико-термической обработкой. Улучшение свойств поверхности и, как следствие, повышение ее сопротивления износу могут достигаться за счет изменения ее структуры и фазового состава (например, при насыщении азотом в результате процесса азотирования и/или нанесения покрытий) с помощью разнообразных приемов, основанных на физических, химических и физико-

химических методах осаждения и модифицирования [2]. Наиболее экономичными и перспективными способами улучшения состояния поверхности являются те, при использовании которых не изменяются физико-механические свойства подложки, что позволяет избежать дополнительных механической и термической обработок, и к таким методам следует отнести низкотемпературное газодинамическое напыление, при котором разогрев подложки не превышает 160 °C [3–5].

Принцип газодинамического напыления основан на использовании энергии потока газа (воздуха), имеющего скорость истечения из аэродинамического сопла больше скорости звука, в который вводятся порошки чистых металлов или их механические смеси с разными оксидами для повышения плотности наносимого слоя металла и увеличения качества сцепления с поверхностью (адгезии), а также улучшения когезионной прочности металла покрытия (когезии) [6–8]. Этот метод позволяет наносить

покрытия разной функциональной принадлежности на незначительные участки поверхности изделия.

Для изготовления подшипников трения скольжения используются разнообразные металлические и неметаллические материалы, металлы и сплавы, в частности медь, латуни и бронзы [9; 10]. В российских и зарубежных научных центрах проводятся работы по газодинамическому нанесению покрытий триботехнического назначения на основе частиц латуней разных марок и механической смеси частиц меди, а также меди и цинка с химическими соединениями, например оксидом алюминия, с предварительной или последующей термической обработкой (ТО) [3; 4; 8].

Результаты исследования покрытий, нанесенных холодным газодинамическим напылением с применением механической смеси частиц меди, цинка и оксида алюминия (корунда) при использовании температуры потока газа в диапазоне 270–540 °С, показывают наличие структурно-фазовых превращений за счет диффузии меди в частицу цинка, в результате которой содержание меди изменяется от 100 до 6–8 ат. %, что сопровождается формированием фаз, присущих латуням, от твердого раствора цинка в меди (α -фаза) до твердого раствора меди в цинке (η -фаза), в результате чего формируется микроградиентная по свойствам структура (рис. 1) [11].

Проведенные исследования позволили выявить влияние на последовательность и полноту структурно-фазовых превращений деформации и дробления металлов с учетом изменения механических свойств компонентов покрытия при нагреве [11]. При низкой (270 °С) и средней (360 °С) температурах потока газа на общий процесс диффузии основное влияние оказывает межграницная диффузия за счет измельчения структуры, когда размер областей когерентного рассеяния (ОКР) составляет 20–30 нм. С повышением температуры напыления до 450 °С и выше основной вклад в процесс структурно-фазовых превращений вносит диффузия по вакансионному механизму, что существенно влияет на скорость

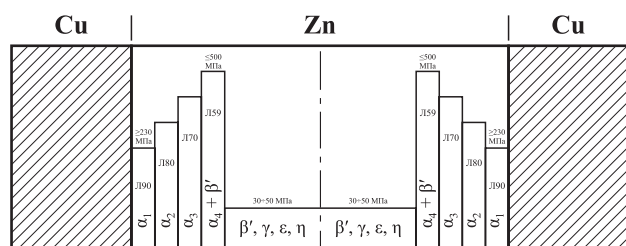


Рис. 1. Принципиальная схема

изменения механических свойств по телу частицы цинка в зависимости от содержания компонентов

Fig. 1. Schematic diagram showing changes in the mechanical properties of zinc particle depending on component content

диффузии, коэффициент диффузии при этом составляет $D_m = 0,56 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ [11].

Испытания медно-цинкового покрытия, нанесенного при $t = 450 \text{ °С}$, в смазочной среде индустриального масла И-20А в паре с контртелом из стали ШХ15, термически обработанной до твердости 58–62 HRC, показали высокие триботехнические характеристики покрытия и выявили низкую интенсивность изнашивания пары трения (вплоть до эффекта безызносности) при повышении нагрузки до 30 МПа при сохранении качества поверхности покрытия и контртела [12].

Результаты сравнительных испытаний покрытий на основе механической смеси частиц меди и корунда, а также меди, цинка и корунда (типа «латуни»), нанесенных на подложку из стали 40Х при $t = 450 \text{ °С}$, в паре с образцом из коррозионно-стойкой стали ЭП302М в условиях сухого трения при комнатной температуре показали, что износ медно-цинкового покрытия до 4 раз меньше, чем покрытия из меди, износ которого сопоставим с износом стали ШХ15 после азотирования в тлеющем разряде при близких условиях испытания. При этом интенсивность изнашивания контртела в паре с покрытием типа «латуни» выявить методом взвешивания не удалось, что, безусловно, свидетельствует о перспективности использования медно-цинковых покрытий типа «латуни», нанесенных газодинамическим напылением, в парах трения скольжения.

Полученные предварительные результаты испытания медно-цинковых покрытий типа «латуни» в смазочной среде и условиях сухого трения, а также особенности формирования структуры многокомпонентных микро- и макроградиентных по свойствам и фазовому составу покрытий, нанесенных газодинамическим напылением механической смеси частиц меди, цинка и корунда, дают основание отнести формируемые медно-цинковые покрытия к новым материалам триботехнического назначения, которые могут найти широкое применение для поверхностей подшипников трения скольжения с целью повышения ресурса ответственных узлов машин, механизмов и оборудования.

Исследования влияния термической обработки медно-цинкового покрытия, нанесенного при температуре потока воздуха 450 °С, в печи при $t = 420 \div 430 \text{ °С}$ с выдержкой в интервале 3–180 мин на процесс модификации позволили выявить последовательность структурно-фазовых превращений до формирования покрытия латуни, которое после максимальной выдержки соответствует двойной латуни типа Л63 [13]. Исследования когезионной прочности нанесенного слоя металла покрытия, подвергнутого ТО, при испытании на разрыв методом кольцевого отрыва показали, что когезионная прочность суще-

ственно повышается и, с увеличением доли твердого раствора цинка в меди выше 70 мас. %, составляет 95 МПа по сравнению с исходной (78 МПа). Так как подшипники трения скольжения при эксплуатации испытывают нагрузки, распределенные по нормали и касательной к поверхности, что может привести к разрушению подшипника, то изучение влияния ТО на структурные и фазовые превращения в медно-цинковом покрытии является актуальной научной и практической задачей для повышения ресурса изделий.

Целью данной работы являлось исследование влияния режимов ступенчатой термической обработки (температуры и времени) на структурно-фазовые превращения медно-цинкового покрытия типа «латуни», нанесенного при $t = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ с использованием механической смеси частиц меди, цинка и оксида алюминия, с оценкой характера и последовательности проходящих промежуточных и конечных превращений до получения покрытия латуни.

Материалы, методики, оборудование

Покрытие напылялось с использованием газодинамической установки ДИМЕТ-404 при температуре потока воздуха $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ и скорости перемещения сопла распылителя относительно поверхности образца 10 мм/с при расстоянии от среза сопла до поверхности 10 мм [11; 14]. Напыление проводилось одновременно на 6 образцах, изготовленных из стали 40Х, толщиной 3 мм и размером $15 \times 15\text{ мм}$ при смещении сопла распылителя на 3 мм от ранее нанесенного слоя металла до нанесения покрытия на всю поверхность с последующим повторением нанесения слоев друг на друга до 5 раз (5 циклов напыления) для получения покрытия необходимого химического состава с содержанием цинка порядка 40 ат. % [14]. При нанесении покрытия применялась механическая смесь частиц меди, цинка и оксида алюминия (Al_2O_3) в состоянии поставки марки С-01-11 (соотношение ингредиентов $\text{Cu}:\text{Zn}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 35:35:30$ (мас. %)), изготовленная в Обнинском центре порошкового напыления [15].

Образцы с нанесенным покрытием в количестве 5 шт. закладывались в печь при температуре $430\text{ }^{\circ}\text{C}$, и после выдержки в течение 10 мин один из них вынимался, а остальные нагревались до $530\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение ≈ 20 мин, после чего еще один образец извлекался из печи. Остальные образцы находились в печи при $t = 530\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение, соответственно, 10, 20 и 30 мин. Последующим металлофизическим исследованиям, таким образом, подвергались образцы, выдержанные в печи 10, 30, 40, 50 и 60 мин.

Фазовый состав покрытий системы Cu–Zn исследовался на многофункциональном рентгеновском

дифрактометре «Ultima IV» (Rigaku Corporation, Япония) с использованием CuK_α -излучения и параллельного пучка. Для формирования параллельного пучка применялась рентгеновская оптика в виде многослойного параболического зеркала. Дифрактограммы снимались в симметричном режиме, диапазон сканирования $2\theta = 20 \div 120^{\circ}$, шаг – $0,05^{\circ}$, скорость детектора – 3 град/мин .

Анализ дифрактограмм осуществляется на основе программного продукта PDXL (Rigaku) с помощью базы данных PDF-2. Количественный анализ проводился с использованием метода Ритвелда, реализованного в пакете программ PDXL (Rigaku).

Анализ уширения дифракционных линий с целью определения параметров тонкой кристаллической структуры (размер блоков, микродеформации) выполнялся с применением программного продукта PDXL (Rigaku) методом Ритвелда. Учет инструментального уширения производился с помощью съемки эталона – гексаборида лантана (LaB_6), не обладающего физическим уширением.

Рентгенофлуоресцентный анализ осуществлялся на спектрометре «Rigaku Primus II» (Япония) с использованием в качестве источника рентгеновского излучения рентгеновской трубки с Rh-анодом, в вакууме и диапазоне элементов от Ca до U. Количественный анализ проводился после записи и расшифровки экспериментальных спектров от исследуемых образцов с помощью специального программного обеспечения ZSX фирмы «Rigaku» методом фундаментальных параметров SQX (без использования эталонных образцов).

Результаты исследования

Рентгенофлуоресцентный анализ покрытия в исходном состоянии показал наличие цинка в количестве 39,9 мас. %, которое после выдержки в печи в течение 60 мин незначительно снижается на 1,7 мас. % до 38,2 мас. %, что, по-видимому, обусловлено выделением-выпариванием цинка из покрытия в атмосферу печи (табл. 1). Содержание остальных элементов в составе покрытия, имеющих высокую температуру плавления, остается без изменения. Таким образом, термическая обработка медно-цинкового покрытия с таким содержанием

Таблица 1. Химический состав покрытия
Table 1. Chemical composition of the coating

Время выдержки в печи, мин	Содержание, мас. %				
	Cu	Zn	Fe	Ti	Cr
0	59,60	39,90	0,189	0,212	0,07
60	61,40	38,20	0,186	0,157	0,07

цинка и меди должна модифицировать его до двойной латуни марок типа Л63.

Рентгеноструктурным фазовым анализом была выявлена фаза с ГЦК-решеткой и периодом $a = 0,3615$ нм в количестве 35,6 мас. %, что, исходя из состава механической смеси частиц, соответствует меди (табл. 2, 3) [16; 17]. Она формируется при наличии остаточных микродеформаций величиной 0,169 %, что в целом совпадает с ранее полученными результатами при нанесении медно-цинковых покрытий по аналогичным режимам [14]. Формирование микродеформаций и напряжений в меди происходит в результате соударения металла с подложкой и твердыми частицами корунда с последующей их релаксацией при нагреве наносимого слоя металла за счет кооперированного смещения атомов меди в частицу цинка и образованием фаз, присущих латуням, в модифицированной частице цинка [18; 19].

Кроме того, в покрытии присутствуют твердый раствор электронного типа на базе Cu_5Zn_8 (γ -фаза) в количестве 41,3 мас. % и неупорядоченный твердый раствор меди в цинке на базе $CuZn_3$ (ϵ -фаза) содержанием 14,6 мас. % (табл. 2, 3). У γ -фазы, которая

имеет простую кубическую решетку, период составляет $a = 0,8894$ нм, что несколько выше, чем у данной фазы в латунях (0,8888 нм) [10; 17]. Это может быть обусловлено наличием внедренных примесных атомов из-за высокой скорости диффузии при формировании фазы, что, кстати, сопровождается достаточно существенной массовой долей фазы, а также полным отсутствием в составе покрытия чистого цинка.

Как показывают исследования покрытий, нанесенных газодинамическим напылением механической смеси частиц меди, цинка и корунда при разных технологических параметрах напыления, формирование и массовая доля γ - и β' -фаз в покрытии существенно зависят от температуры и продолжительности напыления, а неупорядоченный твердый раствор (ϵ -фаза) наблюдается всегда в диапазоне температур 270–540 °С при количестве циклов напыления от 2 до 5 с увеличением количества этой фазы при повышении температуры напыления. В указанном диапазоне режимов напыления эта фаза, которая, как и цинк, имеет ГПУ-решетку, формируется с отношением периодов решетки $c/a = 1,56$, что соответствует результатам, приведенным для латуней ($c/a = 1,57$),

Таблица 2. Фазовый состав медно-цинкового покрытия после напыления и термической обработки при $t = 430\div 530$ °С

Table 2. Phase composition of the copper-zinc coating after spraying and heat treatment at $t = 430\div 530$ °C

Время выдержки в печи, мин	Содержание, мас. %								
	Cu	α_1 -тв. р-р	α_2 -тв. р-р	$CuZn_3$ (ϵ)	Cu_5Zn_8 (γ)	$CuZn$ (β')	α_3 -тв. р-р	ZnO	Al_2O_3
0	35,6	–	–	14,6	41,3	–	–	3,7	4,8
10	8,6	44,1	–	–	–	34,6	–	6,9	5,8
30	–	79,4	–	–	–	10,4	–	4,9	5,3
40	–	73,8	–	–	12,9	–	–	7,4	5,9
50	–	–	85,9	2,8	–	–	–	8,7	2,6
60	–	–	–	–	–	0,2	87,7	6,4	5,7

Таблица 3. Параметры кристаллической решетки основных фаз покрытия после термической обработки при $t = 430\div 530$ °С

Table 3. Crystal lattice parameters of the main coating phases after heat treatment at $t = 430\div 530$ °C

Время выдержки в печи, мин	Период решетки (a), нм							
	Cu	α_1 -тв. р-р	α_2 -тв. р-р	α_3 -тв. р-р	$CuZn_3$ (ϵ)	Cu_5Zn_8 (γ)	$CuZn$ (β')	α_4 -тв. р-р
0	0,3615	–	–	–	0,2750 / 0,4290	0,8894	–	–
10	–	0,3624 (94,9)	0,3705 (60)	–	–	–	0,2950	–
30	–	–	0,3704	–	–	–	0,2955	–
40	–	–	0,3702 (61)	–	–	0,8867	–	–
50	–	–	–	0,3691 (66)	0,2757 / 0,4338	–	–	–
60	–	–	–	–	–	–	0,3187	0,3698 (63)

Примечание. В скобках указано содержание меди (ат. %) в твердом растворе цинка в меди.

и только в случае температуры потока газа 270 °С имеет увеличенное отношение c/a до 1,62, что обусловлено деформацией металлов в холодном состоянии [11; 14]. В нанесенном покрытии ϵ -фаза имеет отношение $c/a = 1,56$, что полностью соответствует ранее полученным результатам ($c/a = 1,56$), и массовую долю 14,6 % (табл. 2, 3) [10; 14]. Кроме того, в покрытии фиксируются оксид цинка и оксид алюминия (корунд) в количестве 3,7 и 4,8 мас. % соответственно (табл. 2).

Выдержка образцов в печи в течение 10 мин сопровождается значительным изменением фазового состава покрытия в результате процессов диффузии цинка и взаимодиффузии компонентов с формированием двух фаз с ГЦК-решеткой ($a = 0,3624$ и $0,3705$ нм) (табл. 2 и 3). Оценка содержания компонентов в зависимости от величины периода решетки показывает, что в покрытии формируются твердые растворы цинка в меди с содержанием меди $\alpha_1 \approx 94,9$ ат. % (8,6 мас. %) (красная латунь) и $\alpha_2 \approx 59,8$ ат. % (44,1 мас. %) (желтая латунь) (табл. 2 и 3) [10; 17]. Микродеформации в твердых растворах существенны и составляют 0,42 % (для α_1) и 0,30 % (для α_2), причем их большая величина у первого твердого раствора может быть обусловлена значительным отличием содержания цинка в нем от равновесного состояния.

Непродолжительная ТО сопровождается формированием новой фазы – твердого раствора электронного типа на базе CuZn (β' -фаза) в количестве 34,6 мас. %, которая более обогащена медью, чем γ - и ϵ -фазы. Период ОЦК-решетки β' -фазы составляет $a = 0,2952$ нм и значительно отличается от периода, приводимого для этой фазы в сплавах меди и цинка (0,2900 нм), что можно интерпретировать наличием внедренных в фазу примесных атомов и формированием неупорядоченного раствора (табл. 3) [10; 20]. Полученное покрытие в соответствии с фазовым составом можно отнести к двойным латуням на основе $\alpha + \beta'$ -фаз при наличии двух твердых растворов цинка в меди.

На формирование твердых растворов цинка в меди со столь значительным отличием содержания меди в них окажет влияние существенный градиент содержания компонентов в модифицированных частицах цинка при наличии твердых растворов на базе Cu_5Zn_8 и CuZn_3 , отличающихся параметрами решеток и содержанием металлов. Кроме того, анализ фазового состава покрытий, нанесенных при одинаковых параметрах напыления механической смеси частиц меди, цинка и оксида алюминия (корунда), позволяет сделать вывод о существенном влиянии на процесс диффузии и модификацию структуры характера размещения частиц металлов в покрытии относительно друг друга [14].

Для рассмотрения процессов диффузии и интерпретации результатов структурно-фазовых превращений необходимо учитывать некоторые особенности влияния параметров напыления на модификацию частиц цинка. Результаты рентгено-спектрального анализа показывают, что при напылении с низкой температурой потока газа (270 °С) наблюдается скачкообразное, через прохождение резких максимумов, изменение содержания меди в частице цинка, что обусловлено преимущественным влиянием на структурно-фазовые превращения межграницной диффузии при дроблении частиц цинка на фрагменты с размерами областей когерентного рассеяния 20–30 мкм. При температуре потока газа, превышающей температуру плавления цинка (450 °С), диффузия меди протекает равномерно по всему объему частицы за счет вакансионного механизма диффузии, невзирая на то, что при незначительной продолжительности напыления (2 цикла) и отсутствии существенного разогрева нанесенного слоя покрытия также происходит дробление частиц металлов и размер ОКР цинка не превышает 30 нм (рис. 2) [11].

Изменения в структуре металлов и превращения в твердой фазе сопровождаются формированием микродеформаций и напряжений, которые могут способствовать диффузии и последующим структурно-фазовым превращениям [18; 19]. Вопрос влияния неравновесных искажений и напряжений, обусловленных, например, действием внешней, в том числе ударной, нагрузки или фазовыми превращениями, а также неоднородным распределением компонентов сплава на процесс диффузии в металлах и сплавах детально рассмотрен С.Т. Конобеевским [19]. Хотя на процесс диффузии оказывают влияние много факторов, например таких, как состояние и строение структуры, но исследователи при анализе этого процесса в основном принимают во внимание влияние градиента концентрации, упругой деформации и температуры, и уравнение диффузии в общем виде выглядит следующим образом:

$$\frac{dq}{d\tau} = D_c \frac{\partial c}{\partial x} + D_\epsilon \frac{\partial \epsilon}{\partial x} + D_t \frac{\partial t}{\partial x}, \quad (1)$$

где c – концентрация; ϵ – деформация; τ – время; t – температура; D_c , D_ϵ , D_t – коэффициенты диффузии, обусловленные наличием, соответственно, градиентов концентрации, напряжений и температуры.

При термической обработке в печи с выдержкой 10 мин влияние градиента температуры на процесс диффузии и структурно-фазовые превращения можно исключить, и коэффициент диффузии, обусловленный наличием градиента температуры (D_t), следует считать равным нулю.

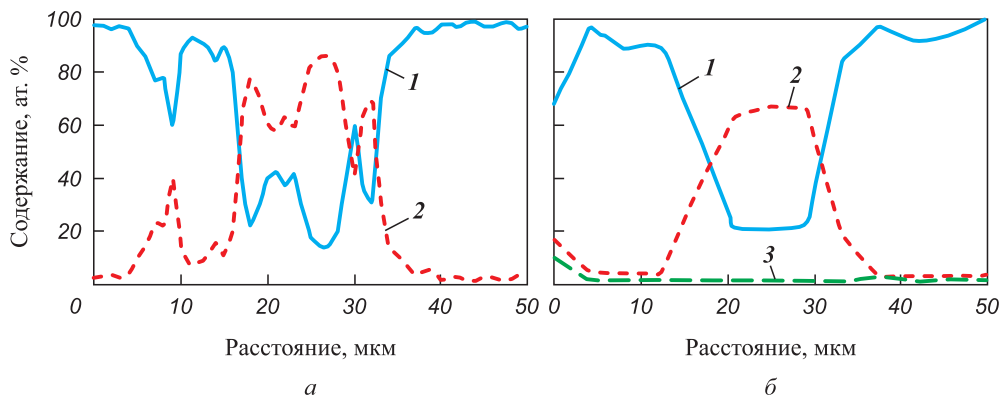


Рис. 2. Изменение содержания металлов по частице цинка в покрытии, нанесенном при температуре 270 °С (а) и 450 °С (б)

1 – медь, 2 – цинк, 3 – алюминий

Fig. 2. Change in copper content in zinc particle in the coating deposited at 270 °C (a) and 450 °C (б)

1 – copper, 2 – zinc, 3 – aluminum

Возможность влияния микродеформаций и напряжений (D_ϵ), сформировавшихся за счет превращений, проходящих в твердой фазе, на процесс диффузии (взаимодиффузии) исключать нельзя, поскольку в микрообъемах частиц цинка присутствуют структурные составляющие, существенно отличающиеся строением решеток и концентрацией компонентов (рис. 3) [10; 19; 20].

На рис. 3 представлены результаты количественного рентгеноспектрального анализа содержания меди в покрытиях, нанесенных при $t = 270 \div 360$ °С (3 цикла напыления) и 450 °С (2 цикла напыления), т.е. при меньшем времени воздействия потока частиц и нагретого воздуха, по точкам инициирования спектров возбуждения, находящихся на расстоянии 3 мм, из-за чего при низкой температуре не наблюдается

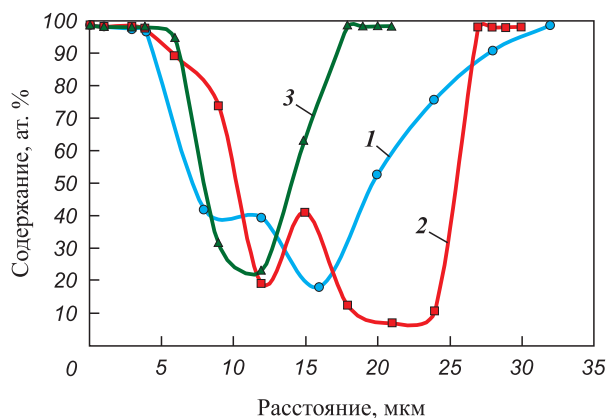


Рис. 3. Изменение содержания меди по частице цинка в медно-цинковых покрытиях, нанесенных при различных температурах
 t , °С: 1 – 270, 2 – 360, 3 – 450

Fig. 3. Change in copper content in zinc particle in the copper-zinc coating deposited at different temperatures
 t , °С: 1 – 270, 2 – 360, 3 – 450

значительных и резких изменений содержания металлов (см. рис. 2).

Фазы, имеющие большее содержание меди, как правило, формируются ближе к границе частиц меди и цинка, если не наблюдается встречная диффузия, когда в середине частицы цинка содержание меди увеличивается до области существования γ -фазы после области с содержанием компонентов, соответствующем образованию ϵ -фазы (рис. 3, кр. 2) [10; 11].

В нашем случае в модифицированной частице цинка на основе γ - и ϵ - фаз, имеющих простую кубическую и ГПУ-решетку, формируется β' -фаза с ОЦК-решеткой, что обуславливает возможность влияния напряжений на структурно-фазовые превращения в твердой фазе при изменении типа решетки и концентрации компонентов в микрообъемах модифицированной частицы цинка [18–20].

В покрытии присутствует ϵ -фаза, которая в соответствии с диаграммой состояния Cu–Zn формируется в области содержания цинка от 64 до 83 ат. %, если учитывать двойную область $\gamma + \epsilon$ -фаз (в данном покрытии они обе присутствуют). В таком случае в модифицированной частице цинка существует существенный градиент по содержанию меди (как, собственно, и цинка), который составляет ≈ 83 ат. %, что, безусловно, будет влиять на процесс диффузии и взаимодиффузии компонентов (D_c).

При проведении различных исследований формирования медно-цинковых сплавов показано, что коэффициент диффузии цинка в меди значительно больше, чем меди в цинке, и отношение коэффициента диффузии цинка к коэффициенту диффузии меди ($D_{Zn} : D_{Cu}$) иногда достигает аномального значения 80:1, что в нашем случае должно предопределять именно диффузию цинка в медь при термической обработке в печи [21].

В таком случае диффузия цинка будет сопровождаться уменьшением содержания его в центре частицы цинка до величины, которая соответствует области существования твердого раствора электронного типа на базе CuZn (45–50 ат. % Zn и 50–55 ат. % Cu) или области 39–50 ат. % Zn (50–61 ат. % Cu) с учетом наличия двойной области $\alpha + \beta'$ -фаз (см. рис. 2). Диффузия цинка в частицы меди способствует формированию твердого раствора цинка в меди с существенным содержанием цинка (α_2 – 40,2 ат. % Zn, 59,8 ат. % Cu) рядом с β' -фазой и в частице меди, прилегающей к частице цинка. В частицах меди по мере удаления их от источника диффузии атомов цинка формируется твердый раствор цинка в меди с низким содержанием цинка (α_1 – 94,9 ат. % Cu).

Следует отметить, что ранее проведенные исследования влияния времени выдержки в диапазоне 3–180 мин при $t = 420 \div 430$ °C на модификацию медно-цинкового покрытия показали, что процесс структурно-фазовых превращений проходит за счет диффузии меди при минимальном времени ТО, что связано с наличием остаточных микродеформаций и их влиянием на процесс структурно-фазовых превращений, и только при $\tau = 10$ мин перестройка структуры осуществляется за счет диффузии цинка [13].

В целом можно отметить, что ТО продолжительностью 10 мин сопровождается формированием двухфазной латуни на основе твердого раствора цинка с разным содержанием цинка в меди (~5 и 40 ат. %) и твердого раствора электронного типа на базе CuZn (β' -фаза).

Повышение температуры на 100 °C до 530 °C в течение ≈ 20 мин сопровождается формированием структуры, где присутствует только один твердый раствор цинка в меди (α_2) с периодом $a = 0,3704$ нм в количестве 84,7 мас. %, если не учитывать содержание оксида алюминия (табл. 2 и 3). Содержание меди в твердом растворе остается практически без изменения (≈ 60 ат. %), как и величина микродеформаций ($\approx 0,30$ %). Кроме того, в медно-цинковом покрытии наблюдается твердый раствор электронного типа на базе CuZn (β' -фаза), доля которого существенно уменьшается с 34,6 до 10,4 мас. %, что более соответствует химическому составу нанесенного слоя металла, и покрытие типа «латуни» становится близким по химическому и фазовому составам к двойной латуни типа Л59 [10]. Продолжение ТО, по существу, способствует приведению фазового состава покрытия в соответствие химическому составу нанесенного слоя металлов. Таким образом, ступенчатая ТО медно-цинкового покрытия типа «латуни», нанесенного газодинамическим напылением смеси частиц меди, цинка и корунда, включающая режим $t = 430$ °C, $\tau = 10$ мин и последующий

нагрев на 100 °C до 530 °C в течение 20 мин, сопровождается его модификацией до покрытия латуни типа Л59.

Продолжение термической обработки ($\tau = 40$ мин) приводит к незначительному изменению периода решетки твердого раствора цинка в меди до $a = 0,3702$ нм, что соответствует содержанию меди в количестве 61 ат. % при существенном снижении массовой доли с 79,4 до 73,8 % (табл. 2 и 3). Величина микродеформаций твердого раствора цинка в меди (α_2) незначительно увеличивается с 0,3 до 0,38 %, что может быть обусловлено изменением содержания компонентов в структуре твердого раствора. Кроме того, фазовый анализ выявил наличие твердого раствора электронного типа на базе Cu_5Zn_8 (γ -фаза) в количестве 12,9 мас. %, в котором существенно меньше содержание меди. Период решетки γ -фазы (0,8867 нм) значительно меньше параметра, который был у этого соединения в исходном составе покрытия (0,8894 нм) и приводится для этой фазы в латунях (0,8888 нм), что можно интерпретировать как наличие дефектов-вакансий [10; 20]. В соответствии с диаграммой состояния Cu–Zn область существования β' -фазы находится в диапазоне 45–50 ат. % Zn, а γ -фазы – в интервале 58–64 ат. % Zn [10]. Таким образом, процесс трансформации – превращение β' -фазы в γ -фазу с более существенным содержанием цинка – должен осуществляться только за счет диффузии атомов меди. Надо отметить, что при данном времени выдержки покрытия в печи ($\tau = 40$ мин) происходит существенное окисление цинка, и содержание оксида цинка в составе покрытия увеличивается с 4,9 до 7,4 мас. %, т.е. количество свободного, не связанного в соединение, цинка уменьшается.

Выше было показано, что твердый раствор электронного типа на базе CuZn формируется в центре модифицированной частицы цинка вместо неупорядоченного твердого раствора на базе $CuZn_3$ (ϵ -фазы) и твердого раствора электронного типа на базе Cu_5Zn_8 (γ -фазы) за счет диффузии атомов цинка в сторону частицы меди (рис. 2). Из диаграммы состояния Cu–Zn видно, что в твердом растворе цинка в меди содержание меди больше, чем в β' -фазе, и на структурно-фазовые превращения может оказать влияние градиент концентрации (D_c). Но наличие восходящей диффузии меди от меньшей концентрации к большей должно быть обусловлено какими-либо причинами внешнего или внутреннего характера, например влиянием деформаций и напряжений, связанных с превращением в твердом состоянии (D_c).

Термическая обработка в естественной атмосфере, как правило, сопровождается окислением металла основы, а также, в определенных случаях, когда температура превышает температуру плавления металлов, их выделением – испарением, что наблюдается

и в нашем случае (см. табл. 1). Поэтому можно предположить, что наиболее вероятным фактором, влияющим на структурно-фазовые превращения при восходящей диффузии меди, является нарушение термодинамического равновесия системы, возникшее из-за изменения химического состава покрытия в связи с уменьшением содержания цинка и несоответствия ему фазового состава покрытия [20; 22].

Дальнейшее увеличение продолжительности выдержки в печи до 50 мин приводит к значительному уменьшению периода решетки твердого раствора цинка в меди с 0,3702 нм (α_2) до 0,3691 нм (α_3), что соответствует содержанию меди 66 ат. % при существенном возрастании массовой доли до 82,5 % [10; 17]. Повышение содержания меди в твердом растворе может быть обусловлено продолжением процесса диффузии меди из «центра» модифицированной частицы цинка в сторону α_2 -фазы или обеднением твердого раствора цинком за счет выделения его из состава покрытия в атмосферу. Величина микродеформаций α -фазы существенно не изменяется и составляет 0,40 %.

Рентгеноструктурный фазовый анализ показывает, что в структуре покрытия вместо γ -фазы присутствует неупорядоченный твердый раствор на базе CuZn_3 (ϵ -фазы) в количестве 2,8 мас. % (табл. 2). Таким образом, формирование ϵ -фазы с меньшим содержанием меди (15–22 ат. %) на базе γ -фазы, содержащей 36–42 ат. % Cu, может проходить только при условии продолжения диффузии меди в сторону твердого раствора цинка в меди, что сопровождается повышением содержания цинка и снижением массовой доли продуктов превращения. В таком случае можно отметить очевидную закономерность в прохождении структурно-фазовых превращений, обусловленную наличием восходящей диффузии меди при увеличении продолжительности термической обработки 30 → 40 → 50 мин, которая заключается в последовательности превращений в твердой фазе соединений: CuZn (β' -фаза) → Cu_5Zn_8 (γ -фаза) → CuZn_3 (ϵ -фаза).

Максимальная выдержка в печи ($\tau = 60$ мин) приводит к очередному изменению периода решетки твердого раствора цинка в меди с 0,3691 нм (α_3) до 0,3698 нм (α_4), что соответствует содержанию меди ≈63 ат. % при существенном повышении ее массовой доли до 94,4 %, без учета содержания оксида алюминия [10; 17]. Величина микродеформаций у твердого раствора цинка в меди существенно не изменяется и составляет 0,40 %. Кроме того, фазовый анализ показывает наличие в структуре покрытия соединения на основе ОЦК-решетки с периодом, равным 0,3187 нм, в количестве 0,2 мас. % (см. табл. 2 и 3). Полученный результат можно интерпретировать как формирование твердого раствора электронного типа

на базе CuZn (β' -фазы), образовавшегося на базе ϵ -фазы [10; 17]. В соответствии с диаграммой состояния Cu-Zn содержание цинка в неупорядоченном твердом растворе на базе CuZn_3 существенно больше (78–85 ат. %), чем у соединения на базе CuZn (45–50 ат. % Zn, а с учетом двойной области $\alpha + \beta'$ -фазы – 39–50 ат. % Zn). Формирование β' -фазы на основе ϵ -фазы может проходить за счет диффузии цинка из состава соединения в твердый раствор цинка в меди с изменением содержания компонентов в α_3 -фазе или за счет диффузии меди из твердого раствора в соединение. Учитывая, что коэффициент диффузии цинка в меди значительно больше коэффициента диффузии меди в цинке и, самое главное, что массовая доля продукта превращения ϵ -фаза → β' -фаза становится существенно меньше (с 2,8 до 0,2 %), что может произойти только при диффузии – оттоке цинка из соединения, то можно утверждать, что структурно-фазовые превращения при максимальном времени выдержки образцов в печи осуществляются за счет диффузии цинка. Предел растворимости цинка в меди при нормальных условиях составляет 39 ат. %, однако в отдельных научных трудах приводят информацию о незначительном присутствии β' -фазы при меньшем содержании цинка, в таком случае данный фазовый состав покрытия латуни можно считать соответствующим химическому составу нанесенного слоя металла (Cu – 61,4 ат. %, Zn – 38,2 ат. %) [10].

Следует отметить, что массовая доля оксида цинка имеет тенденцию к повышению при увеличении времени выдержки в печи: 4,9 % (30 мин) → 7,4 % (40 мин) → 8,7 % (50 мин) (особенно существенный прирост – при $\tau = 40$ мин), что напрямую свидетельствует о повышении интенсивности процесса окисления цинка, а также его выделения – выпаривания из состава покрытия, приводящего к изменению химического состава нанесенного слоя металла.

Заключение

Как видно из полученных и представленных результатов, ступенчатая термическая обработка, состоящая из выдержки медно-цинкового покрытия в печи в течение 10 мин при температуре 430 °C и последующего его нагрева до 530 °C за 20 мин ($V \approx 5$ °C/мин), сопровождается формированием покрытия типа латуни на основе твердого раствора меди в цинке с содержанием меди порядка 60 ат. % (84,7 мас. %), а также твердого раствора электронного типа на базе CuZn (β' -фазы) в количестве 10,4 мас. %, что по составу соответствует двойной латуни типа Л59. Таким образом, процесс модификации медно-цинкового покрытия типа «латуни» в покрытие латуни можно считать завершенным, а при наличии

столь высокой массовой доли твердого раствора цинка в меди в составе покрытия можно рассчитывать на его высокую когезионную прочность и сопротивление разрушению при воздействии касательных нагрузок.

Последующая выдержка при $t = 530$ °C продолжительностью 30 мин сопровождается формированием латуни на основе α -фазы (94,4 мас. %) с содержанием меди порядка 62,8 ат. %, а также β' -фазы в незначительном количестве (0,2 %), что в целом соответствует химическому составу покрытия: Cu – 61,4 ат. %, Zn – 38,2 ат. %. По химическому и фазовому составу покрытие соответствует двойной латуни типа Л63, которая имеет более высокую пластичность и меньшую прочность, чем латунь типа Л59, что дает возможность использовать процесс газодинамического напыления для получения покрытий, отличающихся механическими и триботехническими свойствами. Наличие высокой массовой доли твердого раствора цинка в меди предполагает высокие когезионные свойства у нанесенного слоя металла и возможность его применения в тяжело нагруженных узлах трения.

Медно-цинковые покрытия, модифицированные при общем времени выдержки 40 и 50 мин, представляют собой структуры типа латуни на основе твердого раствора меди в цинке с содержанием меди 61,1 ат. % и твердого раствора электронного типа на базе Cu_5Zn_8 (γ -фазы) с массовой долей структурных составляющих 79,7 и 12,9 %, а также твердого раствора меди в цинке с содержанием меди 65,9 ат. % и неупорядоченного твердого раствора на базе CuZn_3 (ϵ -фазы) с содержанием фаз 85,1 и 2,8 % соответственно. Латуней с таким составом методом выплавки получить невозможно, поэтому свойства таких латуней неизвестны, а следовательно, исследование их механических, коррозионных и триботехнических свойств и характеристик представляет значительный научный и практический интерес. Основываясь на ранее полученных результатах исследования влияния термической обработки на когезионную прочность медно-цинковых покрытий, можно рассчитывать на то, что значительная доля α -фазы (80–85 мас. %) способна обеспечить высокую когезию покрытия типа латуни, а наличие незначительного количества γ - и ϵ -фаз придаст поверхности высокие свойства сопротивления износу.

Выводы

1. Газодинамическое напыление механической смеси частиц порошков меди, цинка и оксида алюминия при $t = 450$ °C, 5 циклах напыления и смещении сопла на 3 мм формирует на поверхности образца из стали покрытие на основе меди, твердого раствора

электронного типа на базе Cu_5Zn_8 (γ -фазы) и неупорядоченного твердого раствора на базе CuZn_3 (ϵ -фазы) в соотношении 35,6, 41,3 и 14,6 мас. % соответственно, при наличии оксида цинка (3,7 %) и оксида алюминия (4,8 %).

2. Ступенчатая ТО медно-цинкового покрытия типа «латуни» сопровождается его существенными структурно-фазовыми превращениями, которые зависят от температуры и времени выдержки в печи:

– при $t = 430$ °C, $\tau = 10$ мин происходит его модификация до состава на основе двух твердых растворов цинка в меди (Cu – 94,9 и 59,8 ат. %) и твердого раствора электронного типа на базе CuZn (β' -фазы) с содержанием соответственно 8,6, 44,1 и 34,6 мас. %;

– при повышении температуры на 100 °C в течение 20 мин до 530 °C ($V \approx 5$ °C/мин) наблюдается модифицирование до покрытия, которое по фазовому составу соответствует двойной латуни типа Л59 на основе твердого раствора цинка в меди (содержание меди 60,2 ат. %) и твердого раствора электронного типа на базе CuZn (β' -фазы) в количестве 84,7 и 10,4 мас. % соответственно;

– с увеличением общей выдержки в печи до 60 мин отмечается некоторое изменение массовой доли фаз, входящих в структуру покрытия на основе $\alpha + \beta'$ -фаз (93,4 и 0,2 %), и рост в твердом растворе цинка в меди содержания меди до 62,8 ат. %, что соответствует двойной латуни типа Л63, который обусловлен изменением содержания цинка в покрытии с 39,9 до 38,2 ат. %;

– термическая обработка покрытия с общим временем выдержки 40 мин приводит к перестройке исходной его структуры на состав, состоящий из твердого раствора цинка в меди (Cu – 61,1 ат. %) – 79,7 мас. % и твердого раствора электронного типа на базе Cu_5Zn_8 (γ -фазы) – 12,9 мас. %, что можно обозначить как «двойную латунь», которую невозможно получить методом выплавки;

– при общем времени выдержки 50 мин ТО сопровождается структурно-фазовыми превращениями на основе диффузии меди, в результате которых в покрытии выявляются твердый раствор цинка в меди (Cu – 65,9 ат. %) и неупорядоченный твердый раствор на базе CuZn_3 (ϵ -фаза) – их содержание составляет 88,5 и 2,8 мас. % соответственно.

3. Термическая обработка в течение 40 и 50 мин приводит к изменению химического состава – содержание цинка уменьшается с 39,9 до 38,2 ат. %, а доля меди увеличивается с 59,6 до 61,4 ат. %, что сопровождается нарушением термодинамического равновесия между фазовым и химическим составами, в результате чего структурно-фазовые превращения осуществляются за счет восходящей диффузии меди и формируется «двойная латунь» на основе $\alpha + \gamma$ -фаз и $\alpha + \epsilon$ -фаз.

4. Ступенчатая ТО ($t = 430\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 10$ мин и дальнейший нагрев еще на $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 20 мин ($V \approx 5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$)) способствует существенному – до 6 раз – сокращению времени нахождения в печи медно-цинкового покрытия типа «латуни» для модификации его до двойной латуни на основе твердого раствора цинка в меди и твердого раствора электронного типа на базе CuZn (β' -фазы) с более значительной долей α -фазы (84,7 мас. %).


5. Предлагаемый способ ступенчатой термической обработки медно-цинковых покрытий позволяет за счет подбора времени ТО модифицировать их до покрытий двойных латуней типа Л59 и Л63, что дает возможность получения требуемых механических, коррозионных и трибологических свойств и, соответственно, использования пар трения в разных условиях эксплуатации.

Список литературы / References

1. Колобков А.Б. Прочностная надежность и долговечность деталей машин и конструкций. М.: Инфра-Инженерия, 2020. 192 с.
2. Елагина О.Ю. Методы создания износостойких покрытий. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2010. 570 с.
3. Moridi A., Hassani-Gangaraj S.M., Guagliano M., Dao M. Cold spray coating: Review of material systems and future perspectives. *Surface Engineering*. 2014;36(6):369–395. <https://doi.org/10.1179/1743294414Y.0000000270>
4. Raoelison R.N., Verdy Ch., Liao H. Cold gas dynamic spray additive manufacturing today: Deposit possibilities, technological solutions and viable applications. *Materials & Design*. 2017;133:266–287. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.07.067>
5. Шкодкин А.В., Каширин А.И., Клюев О.Ф., Буздыгар Т.В. Газодинамическое напыление – технология наращивания металла без плавления. В сб.: *Перспективные методы поверхностной обработки деталей машин*. М.: ЛЕНАРД, 2019. С. 254–287.
6. Raoelison R.N., Xie Y., Sapanathan T., Planche M.P., Kromer R., Costil S., Langlade C. Cold gas dynamic spray technology: A comprehensive review of processing conditions for various technological developments till to date. *Additive Manufacturing*. 2018;19:134–159. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2017.07.001>
7. Tinashe Sanyangare E. Conceptual design of a low pressure cold gas dynamic spray (LPCGDS) system. MS Thesis. Johannesburg: University of the Witwatersrand, 2010.
8. Dickinson M.E., Yamada M. A new method for measuring shear adhesion strength of ceramic cold spray splats. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*. 2010;2(4): 348–351. <https://doi.org/10.1166/nnl.2010.1106>
9. Gohar R., Rahnejat H. Fundamentals of tribology. 3rd ed. London: World Scientific Publishing Co., 2018. 520 p. <https://doi.org/10.1142/q0152>
10. Ефремов Б.Н. Латуни. От фазового строения к структуре и свойствам. М.: ИНФРА-М, 2020. 314 с.
11. Архипов В.Е., Муравьева Т.И., Пугачев М.С., Шкалей И.В. Влияние технологических параметров газодинамического напыления на структурно-фазовые превращения в покрытиях типа «латуни». *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2020;16(12):554–560. <https://doi.org/10.36652/1813-1336-2020-16-12-554-559>
Arkhipov V.E., Muravyeva T.I., Pugachev M.S., Shkaley I.V. Influence of technological parameters of gas dynamic spraying on structural and phase transformations in the “brass” type coating. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya*. 2020;16(12):554–560. (In Russ.). <https://doi.org/10.36652/1813-1336-2020-16-12-554-559>
12. Kuksenova L.I., Arkhipov V.E., Pugachev M.S., Kozlov D.A. Operational properties of metal–metal friction members with surface layers modified by copper-based alloy. *Surface Engineering*. 2024;66(5):372–381. <https://doi.org/10.1007/s11041-024-01060-y>
13. Архипов В.Е., Муравьева Т.И., Москвитин Г.В., Пугачев М.С., Щербакова О.О. Влияние термической обработки на фазовый состав медно-цинкового покрытия на сталях. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2023;(7):3–7. <https://doi.org/10.30906/mitom.2023.7.3-7>
Arkhipov V.E., Muravyeva T.I., Moskvitin G.V., Pugachev M.S., Shcherbakova O.O. Effect of heat treatment on the phase composition of copper-zinc coating on steels. *Thermochemical Treatment and Coatings*. 2023;65(7):395–399. <https://doi.org/10.1007/s11041-023-00945-8>
14. Архипов В.Е., Москвитин Г.В., Пугачев М.С. Структурно-фазовые превращения в медно-цинковом покрытии типа «латуни», нанесенном методом холодного газодинамического напыления. *Физика и химия обработки материалов*. 2025;(1):33–43. <https://doi.org/10.30791/0015-3214-2025-1-33-43>
Arkhipov V.E., Moskvitin G.V., Pugachev M.S. Structural and phase transformations in a brass-type copper-zinc coating applied by cold gas dynamic spraying. *Physics and Chemistry of Materials Treatment*. 2025;(1):33–43. (In Russ.). <https://doi.org/10.30791/0015-3214-2025-1-33-43>
15. Димет. Применение технологии и оборудования. URL: <http://www.dimet-r.narod.ru> (дата обращения: 26.08.2025).
16. Колачев Б.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. М.: МИСИС, 2005. 432 с.
17. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ. Индексирование рентгенограмм. М.: Наука, 1981. 496 с.
18. Mehrer H. Diffusion in solids: Fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes. Springer Science & Business Media, 2007. 654 p.
19. Еремеев В.С. Диффузия и напряжения. М.: Энергоатомиздат, 1984. 182 с.
20. Ziman J.M. The physics of metals. Cambridge University Press, 2011. 452 p.
21. Smithells C.J. Metals reference book. 5th ed. London, Boston: Butterworths, 1976. 1566 p.
22. Нечаев В.В., Смирнов Е.А., Кохтев С.А. Основы материаловедения. М.: МИФИ, 2007. 608 с.

Сведения об авторах

Владимир Евгеньевич Архипов – к.т.н., вед. науч. сотрудник Института машиноведения им. А.А. Благонравова Российской академии наук (ИМАШ РАН)

 **ORCID:** 0009-0001-8106-1408

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


Максим Сергеевич Пугачев – науч. сотрудник ИМАШ РАН

 **ORCID:** 0000-0002-9159-8831

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


Геннадий Викторович Москвитин – д.т.н., проф., заведующий лабораторией ИМАШ РАН

 **ORCID:** 0009-0006-4659-5056

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

Information about the Authors

Vladimir E. Arkhipov – Cand. Sci. (Eng.), Leading Research Scientist, Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences (IMASH RAS)

 **ORCID:** 0009-0001-8106-1408


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


Maksim S. Pugachev – Research Scientist, IMASH RAS

 **ORCID:** 0000-0002-9159-8831

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

Gennadiy V. Moskvitin – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of Laboratory, IMASH RAS

 **ORCID:** 0009-0006-4659-5056

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

Вклад авторов

В. Е. Архипов – приготовление смесей и исходных образцов, проведение рентгеноструктурного анализа, участие в обсуждении результатов, написание статьи.

М. С. Пугачев – приготовление смесей и исходных образцов, проведение экспериментов и рентгеноструктурного анализа, участие в обсуждении результатов.

Г. В. Москвитин – определение цели работы, участие в обсуждении результатов.

Contribution of the Authors

V. E. Arkhipov – prepared the mixtures and initial samples, performed XRD analysis, participated in the discussion of the results, and wrote the manuscript.

M. S. Pugachev – prepared the mixtures and initial samples, conducted the experiments, performed XRD analysis, participated in the discussion of the results.

G. V. Moskvitin – defined the research objective and participated in the discussion of the results.

Статья поступила 04.09.2025 г.
Доработана 15.12.2025 г.
Принята к публикации 18.12.2025 г.

Received 04.09.2025
Revised 15.12.2025
Accepted 18.12.2025



УДК 621.762

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2026-2-28-39>

Научная статья
Research article



Управление концентрацией углерода и характеристиками твердого сплава WC–6Co с помощью различных пластификаторов и добавок сажи или графита

М. И. Дворник , Е. А. Михайленко

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

 maxxxx80@mail.ru

Аннотация. С помощью различных пластификаторов и добавок свободного углерода можно не только повышать формуемость и прессуемость заготовок твердосплавных изделий, но и управлять концентрацией углерода. В работе исследовано влияние концентрации (1, 2, 4 %) пластификаторов (каучук, ПЭГ-4000, парафин) и добавок графита и сажи на фазовый состав, плотность, пористость, твердость и вязкость разрушения изделий, полученных из порошковой смеси WC–6%Co, содержащей недостаточное количество углерода. Установлено, что при увеличении концентрации каучука на 1 % содержание углерода повышается на 0,2 %. Добавление сажи и графита приводит к эквивалентному росту доли углерода. Использование графита для увеличения концентрации углерода нецелесообразно, так как он неравномерно распределяется по объему образца, что снижает его характеристики. Применение парафина и полиэтиленгликоля в качестве пластификаторов не вызывает заметных изменений концентрации углерода, фазового и химического составов получаемых твердосплавных изделий. Разработаны эмпирические зависимости, которые позволяют прогнозировать содержание углерода, фазовый состав, плотность, твердость и вязкость разрушения получаемых твердосплавных изделий в зависимости от исходной доли углерода и концентрации пластификаторов или добавляемой сажи. Разработаны закономерности, описывающие рост твердости при увеличении концентрации η-фазы и снижение твердости при повышении содержания свободного углерода. Применение 1 % каучука в роли пластификатора и 0,1 % сажи в качестве добавки восполняет недостаток углерода (0,39 %) в заготовках среднезернистого сплава WC–6Co и повышает вязкость разрушения с 8,4 (сплав без пластификатора) до 12,2 МПа·м^{1/2} (для каучука) и 12,7 МПа·м^{1/2} (при использовании сажи). При этом сохраняется высокая твердость образцов ($HV = 1420$ и 1410 соответственно).

Ключевые слова: твердый сплав, пластификатор, каучук, парафин, концентрация углерода, твердость, вязкость разрушения

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания ХФИЦ ДВО РАН (№ 075-00399-26-00).

Для цитирования: Дворник М.И., Михайленко Е.А. Управление концентрацией углерода и характеристиками твердого сплава WC–6Co с помощью различных пластификаторов и добавок сажи или графита. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2026;20(2):28–39. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2026-2-28-39>

Control of carbon content and properties of WC–6Co cemented carbide using different plasticizers and carbon black or graphite additives

M. I. Dvornik , E. A. Mikhailenko

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

 maxxxx80@mail.ru

Abstract. Different plasticizers and free-carbon additives, can be used not only to improve the formability and compactability of cemented carbide blanks but also to control carbon content. This study examined the effect of plasticizer content of 1, 2, and 4 % for rubber, PEG-4000, and paraffin, as well as graphite and carbon black additives, on the phase composition, density, porosity, hardness, and fracture toughness of products obtained from a WC–6Co powder mixture with insufficient carbon content. An increase in rubber content by 1 % increased the carbon content by 0.2 %. The addition of carbon black and graphite resulted in an equivalent increase in carbon content. Graphite is unsuitable for increasing carbon content because it is distributed unevenly throughout the sample volume, which reduces the material properties. Paraffin and polyethylene glycol used as plasticizers did not cause noticeable changes in carbon content or in the phase and chemical composition of the resulting cemented carbide products. Empirical relationships were developed to predict the carbon content, phase composition, density, hardness, and fracture toughness of the resulting cemented carbide products depending on the initial carbon content and the content of plasticizers or added carbon black. Relationships were also established describing the increase in hardness with increasing η -phase content and the decrease in hardness with increasing free-carbon content. The use of 1 % rubber as a plasticizer and 0.1 % carbon black as an additive compensated for the carbon deficiency of 0.39 % in the medium-grained WC–6Co cemented carbide blanks and increased fracture toughness from 8.4 MPa·m^{1/2} for the alloy without a plasticizer to 12.2 MPa·m^{1/2} with rubber and 12.7 MPa·m^{1/2} with carbon black. High hardness was retained in both cases, with *HV* values of 1420 and 1410, respectively.

Keywords: cemented carbide, plasticizer, rubber, paraffin, carbon content, hardness, fracture toughness

Acknowledgements: The work was carried out within the framework of the state assignment of the Khabarovsk Federal Research Center of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences (No. 075-00399-26-00).

For citation: Dvornik M.I., Mikhailenko E.A Control of carbon content and properties of WC–6Co cemented carbide using different plasticizers and carbon black or graphite additives. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2026;20(2):28–39. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2026-2-28-39>

Введение

Вольфрамокобальтовый (WC–Co) твердый сплав был и остается наиболее широко применяемым инструментальным материалом [1–4]. В промышленности изделия из твердого сплава производят с помощью методов порошковой металлургии [5]. Технология производства включает в себя получение гранулированных порошковых смесей, прессование заготовок и спекание изделий. В качестве исходного сырья используются смеси порошков твердого сплава со специальными текучими или легкоплавкими материалами (пластификаторами). Такой подход позволяет организовать массовое производство изделий. Для обеспечения необходимой текучести и снижения давления прессования приходится увеличивать концентрацию пластификатора. В качестве пластификаторов применяются каучук, парафин, полиэтиленгликоль и другие материалы. Пластификаторы наряду с повышением текучести, формруемости и прессуемости заготовок могут при-

водить к повышению пористости или увеличению концентрации углерода, что обуславливает снижение твердости, вязкости разрушения и прочности изделий. Для того чтобы выбрать оптимальный пластификатор, требуются данные о его влиянии на состав, структуру и свойства получаемых изделий.

Одна из проблем производства современных твердых сплавов заключается в возникновении дефицита углерода в исходных порошках, что приводит к формированию η -фазы ($\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}$) при спекании [3–11]. Недостаток углерода выявляется при хранении порошков [12; 13], добавлении в состав оксидов, а также в случае использования высокоэнтропийных сплавов в качестве связки [14–16]. Образование η -фазы приводит к росту пористости, снижению предела прочности, вязкости разрушения, усталостной прочности и износостойкости твердых сплавов [13; 17–19]. Для решения проблемы дефицита углерода спекание можно проводить в атмосфере угарного газа или метана [13; 20–25], однако это требует непрерывного контроля, что затрудняет

получение необходимого результата. Более простой путь повышения содержания углерода – увеличение концентрации пластификатора либо добавление углерода в виде сажи [26; 27] или графита [11] в исходную порошковую смесь. Работ по изучению влияния пластификаторов и добавок сажи и графита на состав и свойства получаемых сплавов авторами не найдено. Это затрудняет применение данных методик для решения указанных проблем.

Для дальнейшего развития технологии производства твердых сплавов проведена работа по исследованию влияния концентрации различных пластификаторов и добавок сажи и графита на содержание углерода, плотность, твердость, вязкость разрушения и прочность изделий из твердого сплава.

Методика исследования

В качестве исходного сырья использовали среднедисперсный порошок WC + 6 % Co (Кировоградский завод твердых сплавов, Россия); три вида пластификатора – каучук синтетический бутадиеновый (марка В, АО «Воронежсинтезкаучук», Россия), пищевой парафин П-2 (ГОСТ 23683-89, ООО ПКФ «ХимАвангард», Россия) и полиэтиленгликоль (ПЭГ-4000, АО «РЕАХИМ», Россия); графит (ГСМ-1, ГОСТ 17022-81, «ФерусХимия», Россия) и сажу

Таблица 1. Вид и концентрации пластификатора и добавок углерода в образцах

Table 1. Type and content of plasticizer and carbon additives in the samples

Образец	Пластификатор		Добавляемый углерод	
	Вид	Концентрация, %	Вид	Содержание, %
1	–	0	–	–
2	Каучук	1	–	–
3	Каучук	2	–	–
4	Каучук	4	–	–
5	Парафин	1	–	–
6	Парафин	2	–	–
7	Парафин	4	–	–
8	ПЭГ-4000	1	–	–
9	ПЭГ-4000	2	–	–
10	ПЭГ-4000	4	–	–
11	Каучук	1	Сажа	0,1
12	Каучук	1	Сажа	0,2
13	Каучук	1	Сажа	0,4
14	Каучук	1	Графит	0,1
15	Каучук	1	Графит	0,2
16	Каучук	1	Графит	0,4

(П-804Т, ТУ 38-1154-88, ЗАО «Электроуглинский завод технического углерода», Россия). В табл. 1 представлены все полученные и исследуемые образцы твердого сплава.

Перед добавлением пластификаторов определяли концентрацию углерода в исходных порошках. Каучук и парафин вводили в виде их 10 %-ного раствора в бензине (марки БР-2, АРИКОН, Россия), полиэтиленгликоль (ПЭГ-4000) – в виде 30 %-ного раствора в изопропиловом спирте (ГОСТ 9805-84, НЕРС+, Россия). Смешивали порошок твердого сплава с растворами пластификаторов с помощью прецизионного электрического миксера модели JJ-1 (Pioway Medical Lab Equipment, Китай). Гранулы получали продавливанием полученной массы через сито с размером ячейки 500 мкм. Прессование гранул проводили в пресс-форме из закаленной стали при давлении 200 МПа на испытательном прессе ИП-250М-авто (ЗАО «ЗИПО», Россия). В итоге получили заготовки образцов со средними размерами 24×8×7 мм.

Спекание образцов осуществляли в два этапа – отгонка пластификатора и окончательное спекание. Сначала нагревали образцы от 20 до 500 °С со скоростью нагрева 1 °С/мин в течение 8,5 ч в вакуумной трубчатой печи (CARBOLITE, Англия), в ходе чего происходило термическое разложение пластификатора с образованием газообразных продуктов. Низкая скорость нагрева обеспечивала постепенное удаление продуктов распада пластификатора без образования крупных пор. Затем при нагреве от 500 до 1000 °С со скоростью 4 °С/мин в течение 2 ч завершали отгонку пластификатора (рис. 1, а). После отгонки и частичного разложения пластификатора измеряли концентрацию углерода в образцах. Далее проводили окончательное спекание образцов при $t = 1450$ °С в течение 1 ч в вакууме в вакуумной трубчатой печи (модель CY-T1700-501-T, CY Scientific Instrument, Китай) (рис. 1, б).

Спеченные образцы шлифовали в размер 20×6,5×5,25 мм. После полирования исследовали

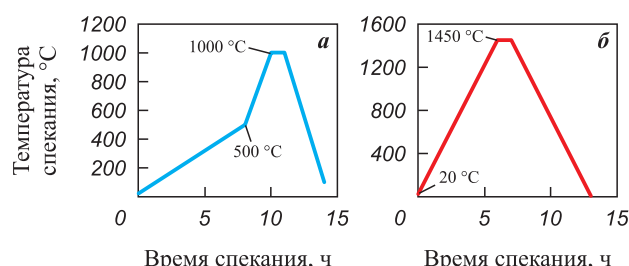


Рис. 1. Температурная программа спекания образцов
а – отгонка пластификатора; б – окончательное спекание образцов

Fig. 1. Temperature program for sample sintering
а – plasticizer removal; б – final sample sintering

их плотность, прочность, твердость и вязкость разрушения. Изучали микроструктуры полученных образцов на оптическом и электронном микроскопах (Альтами MET 3 АПО, Россия и Tescan Vega от компании «Tescan Orsay Holding», Чехия). Гранулометрический состав исходных порошков устанавливали с помощью лазерного анализатора размера частиц «Analysette 22» (MicroTec Fritsch, Германия). Концентрацию углерода в порошковых смесях и спекаемых образцах определяли на анализаторе EMIA-320V2 (HORIBA, Япония) методом сжигания навесок в высокочастотной печи с последующим выявлением образовавшихся газов на ИК-детекторах. Прочность измеряли по ГОСТ 20019-74 (ИСО 3327-82) с помощью пресса ИП-250М (Россия). Твердость образцов оценивали на твердомере HVS-50 (Time Group Inc., Китай) при нагрузке 30 кгс. Вязкость разрушения рассчитывалась методом Палмквиста (ISO 28079) с использованием уравнения Шетти:

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

где K_{1c} – вязкость разрушения, HV – твердость по Виккерсу, P – нагрузка, Σl – длина трещины.

Результаты и их обсуждение

Гранулометрический анализ подтвердил, что используемая в работе порошковая смесь WC + 6 % Co состоит из частиц со средним размером 3,5 мкм (рис. 2, а). Состав сажи включает наноразмерные частицы, собранные в агломераты, средний диаметр которых составляет 9,5 мкм (рис. 2, б). Графит содержит частицы со средним размером 246,9 мкм (рис. 2, в).

В процессе отгонки пластификатора при $t = 20 \div 1000$ °С давление в печи постепенно снижалось с 40 до 10 Па. На этапе окончательного спекания образцов давление в трубке печи не превышало 10 Па, что однозначно указывает на полное удаление и/или разложение пластификаторов.

В полученном без применения пластификатора образце l концентрация углерода составила $\omega_C = 5,37$ %, что заметно меньше минимальной концентрации $\omega_C = 5,68$ %, необходимой для попадания в двухфазную область WC + Co, которая будет показана и рассчитана далее. То есть используемый порошок потерял как минимум 0,31 % углерода при хранении и на начальной стадии спекания в результате восстановления оксидов, образованных при контакте с воздухом.

Анализ на углерод показал, что увеличение концентрации каучука и ПЭГ ведет к повышению доли

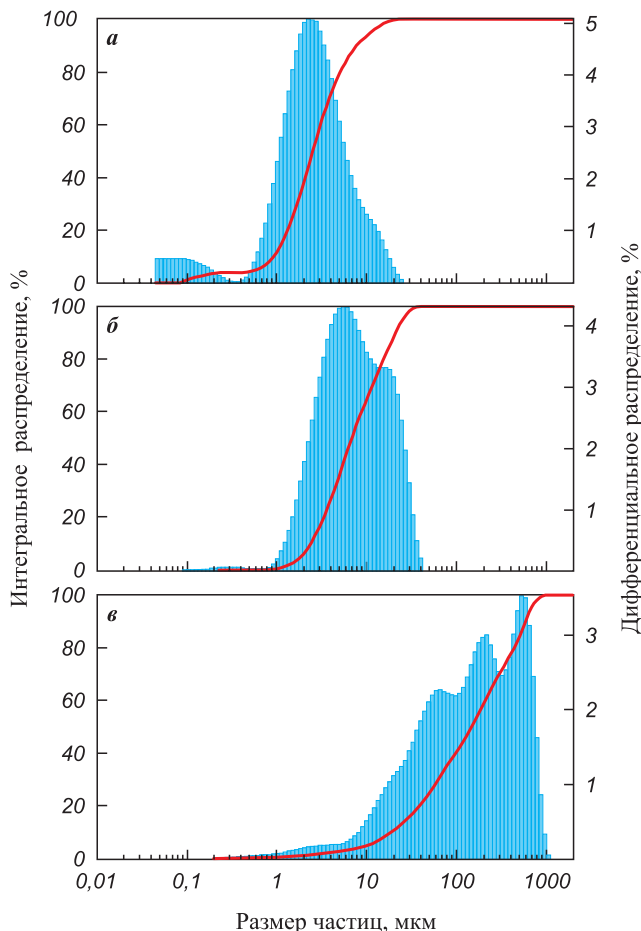


Рис. 2. Гранулометрический состав исходных порошков
 а – смесь WC + 6 % Co, б – сажа, в – графит

Fig. 2. Particle size distribution of the initial powders
 а – WC + 6 % Co mixture, б – carbon black, в – graphite

углерода в образцах (рис. 3, а) из-за того, что некоторая часть пластификатора при отгонке разлагается до свободного углерода, который сохраняется в образце. Особенно сильно растет концентрация углерода при

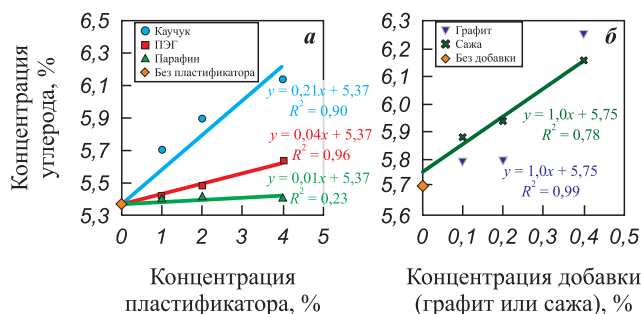


Рис. 3. Зависимость концентрации углерода от концентрации пластификаторов в исходной смеси (а) и от добавок графита или сажи в исходную смесь (б)

Fig. 3. Carbon content as a function of plasticizer content in the initial mixture (а) and graphite or carbon black content in the initial mixture (б)

разложении каучука. В среднем каждый процент каучука добавляет в образец 0,2 % углерода, т.е. в среднем 20 % массы каучука сохраняется в образце в виде углерода. Можно заметить, что при достижении минимального значения концентрации углерода для попадания в двухфазную область ($\omega_c = 5,68\%$) удельный прирост концентрации углерода замедляется примерно до 0,1 % на 1 % каучука.

При использовании ПЭГ в качестве пластификатора содержание углерода возрастает значительно медленнее. Добавление 1 % ПЭГ ведет к увеличению концентрации углерода на 0,04 %. Такой маленький прирост связан с тем, что значительная часть углерода удаляется из ПЭГ в виде CO_2 . Когда в качестве пластификатора применяется парафин, прирост доли углерода не превышает погрешности измерения.

При добавлении графита в образцы наблюдается пропорциональное увеличение концентрации углерода, который распределен не равномерно, в отличие от введения сажи, когда рост содержания углерода хорошо укладывается в закономерность (рис. 3, б). То есть за счет удовлетворительного перемешивания мелкодисперсной сажи она распределена по образцу более равномерно, чем при использовании крупнодисперсного графита.

Из рис. 4 видно, что при $t = 1000\text{ }^\circ\text{C}$ твердый сплав WC–6Co в пределах области гомогенности при концентрации углерода $\omega_c = 5,68 \div 5,78\%$ состоит только из фаз WC и Co. Согласно диаграмме состояния, при избытке углерода ($\omega_c > 5,78\%$) в твердом сплаве WC–6Co появляются включения графита. Растворимость углерода в кобальте при нормальных условиях мала, поэтому ею можно пренебречь. Поэтому концентрация свободного углерода будет определяться разностью между максимальной кон-

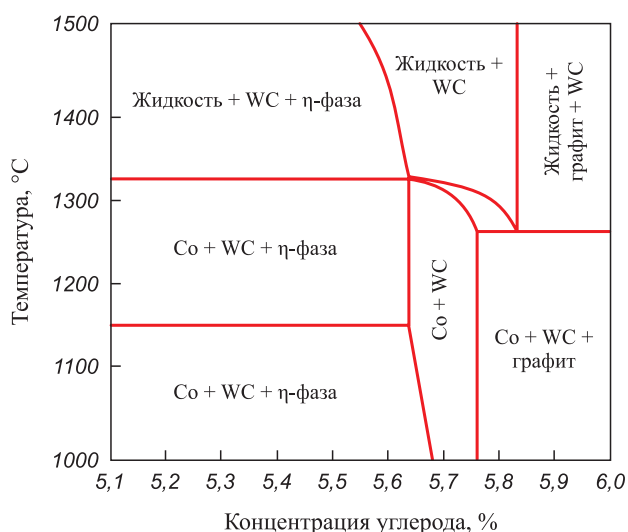
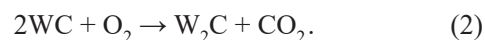


Рис. 4. Диаграмма состояния сплава WC–6Co

Fig. 4. Phase diagram of WC–6Co cemented carbide

центрацией двухфазной области ($\omega_c = 5,78\%$) и экспериментальной концентрацией углерода.

При небольшом снижении доли углерода в результате взаимодействия углерода с кислородом образуется избыточный вольфрам, который растворяется в кобальте. Максимальная растворимость вольфрама в кобальте достигает 22 %. При концентрации кобальта 6 % в нем может раствориться 1,32 % вольфрама, который образовался при снижении содержания углерода с 5,76 до 5,69 %. Растворение вольфрама в кобальте увеличивает двухфазную область пропорционально концентрации кобальта до указанного диапазона концентраций. При дальнейшем снижении доли углерода в результате окисления карбида вольфрама в процессе хранения и на начальной стадии спекания, происходит формирование карбида W_2C на поверхности частиц:



При нагревании в процессе спекания карбид W_2C взаимодействует с кобальтом и формируется η -фаза ($\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$) в результате реакции



Концентрацию η -фазы, кобальта и карбида вольфрама можно вычислить с учетом растворения вольфрама в кобальте с помощью следующих формул:

$$\omega_\eta = \frac{kM_\eta}{1 - 24k}, \quad (4)$$

$$\omega_{\text{Co}} = \frac{\omega_{\text{Co}}^0 - 3kM_{\text{Co}}}{1 - 24k}, \quad (5)$$

$$\omega_{\text{WC}} = \frac{\omega_{\text{WC}}^0 - 3kM_{\text{Co}}}{1 - 24k}, \quad (6)$$

$$k = \frac{\omega_c - (1 - 22\% \omega_{\text{Co}}^0) \omega_{\text{WC}}^0 \frac{M_c}{M_{\text{WC}}}}{24\omega_c - 2M_c}. \quad (7)$$

Здесь $M_c = 12,01$ г/моль, $M_{\text{WC}} = 195,86$ г/моль, $M_\eta = 740,35$ г/моль, $M_{\text{Co}} = 58,93$ г/моль – молярные массы углерода, карбида вольфрама, η -фазы и кобальта; k – параметр, зависящий от концентрации углерода.

Массовые и объемные доли фаз, рассчитанные по формулам (4)–(7), представлены в табл. 2. Определено, что рост концентрации углерода при использовании 1 % каучука позволяет восполнить недостаток углерода. Дальнейшее увеличение концентрации каучука приводит к повышению концентрации свободного углерода. Рост концентрации углерода при добавках ПЭГ и парафина не позволил вос-

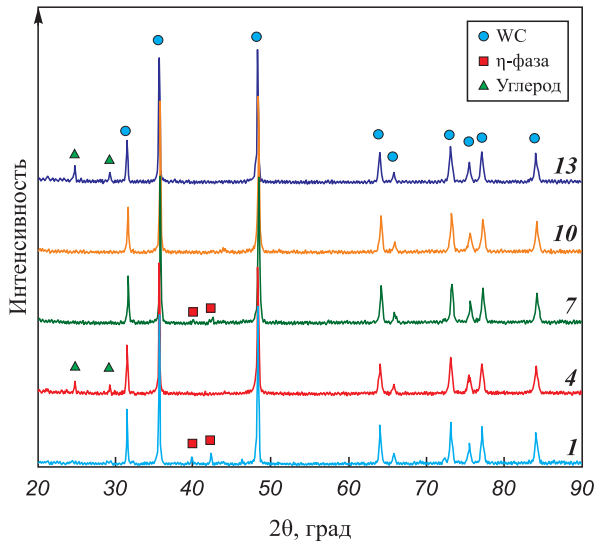


Рис. 5. Фазовый состав спеченных образцов 1, 4, 7, 10, 13
 Fig. 5. Phase composition of sintered samples 1, 4, 7, 10, 13

полнить недостаток углерода и избавиться от η-фазы. Применение сажи и графита способствовало увеличению доли углерода. Однако разброс значений показывает, что углерод распределен по объему образца неравномерно, что особенно заметно при использовании крупнодисперсного графита. Для того чтобы подтвердить результаты анализа и расчетов, был проведен анализ фазового состава и микроструктуры отдельных образцов.

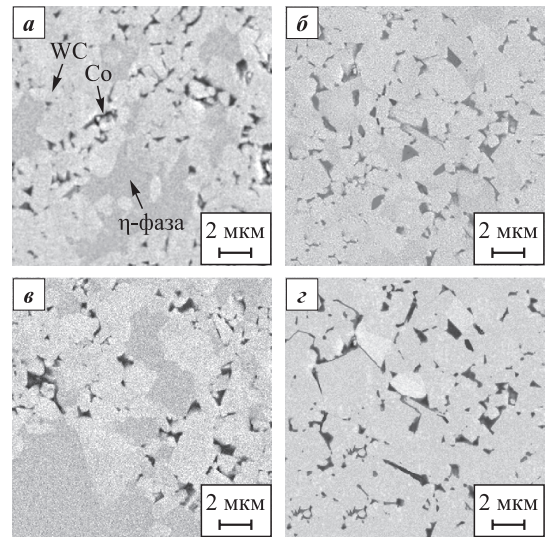


Рис. 6. Микроструктуры спеченных образцов твердого сплава ВК6
 а – образец 1 (без пластификатора), б – 5 (с добавлением 1 % парафина), в – 2 (введение 1 % каучука), г – 11 (0,1 % сажи)

Fig. 6. Microstructures of sintered VK6 cemented carbide samples

а – sample 1 (without plasticizer), б – sample 5 (with 1 % paraffin), в – sample 2 (with 1 % rubber), г – sample 11 (with 0.1 % carbon black)

На микроструктуре образца 1 (рис. 6, а), полученного без применения пластификатора, можно хорошо разглядеть включения η-фазы. Наличие η-фазы подтверждается фазовым анализом (рис. 5).

Таблица 2. Расчет массовых и объемных долей фаз в полученных образцах по уравнениям (4)–(7)

Table 2. Calculation of mass and volume fractions of phases in the obtained samples using equations (4)–(7)

Образец	Концентрация углерода, %	Концентрация фаз							
		Co		WC		η-фаза		Свободный углерод	
		мас. %	об. %	мас. %	об. %	мас. %	об. %	мас. %	об. %
1	5,4	3,6	6,2	86,1	83,2	10,3	10,6	0	0
2	5,7	6,0	10,4	94,0	89,6	0	0	0	0
3	5,9	6,0	10,3	93,9	88,6	0	0	0,1	1,2
4	6,1	6,0	10,0	93,6	86,6	0	0	0,4	3,4
5	5,4	3,7	6,6	86,7	83,7	9,5	9,8	0	0
6	5,4	3,9	6,8	87,2	84,0	8,9	9,2	0	0
7	5,4	3,8	6,7	87,0	83,9	9,2	9,5	0	0
8	5,4	3,9	6,8	87,1	84,0	9,0	9,2	0	0
9	5,5	4,4	7,7	88,8	85,4	6,8	6,9	0	0
10	5,5	4,8	8,4	90,2	86,5	5,0	5,1	0	0
11	5,9	6,0	10,3	93,9	88,6	0	0	0,1	1,1
12	5,9	6,0	10,2	93,8	88,2	0	0	0,2	1,6
13	6,2	6,0	10,0	93,6	86,5	0	0	0,4	3,5
14	5,8	6,0	10,4	94,0	89,4	0	0	0	0,3
15	5,8	6,0	10,4	94,0	89,4	0	0	0	0,3
16	6,3	6,0	9,9	93,5	85,7	0	0	0,5	4,4

Увеличение концентрации углерода в образце 2 при использовании каучука ведет к восстановлению карбида вольфрама и полному исчезновению η-фазы, что хорошо видно на микроструктуре (рис. 6, б). Применение ПЭГ и парафина в качестве пластификаторов не приводит к полному восстановлению WC и устранению η-фазы. На микроструктуре образца 5, при получении которого был использован парафин, видна η-фаза (рис. 6, в). В микроструктуре образца 11, полученного с добавлением сажи, η-фаза не обнаружена, что также соответствует расчетам (см. табл. 2). Изменение состава сплавов проявляется в изменении их плотности.

Плотность твердых сплавов при концентрации углерода в области гомогенности WC + Co ($\omega_C = 5,69 \div 5,78 \%$) в общем виде можно рассчитать по правилу смеси:

$$\rho_{WC-Co} = \left(\frac{\omega_{WC}^0}{\rho_{WC}} + \frac{\omega_{Co}^0}{\rho_{Co}} \right)^{-1}, \quad (8)$$

где $\omega_{Co}^0 = 6 \text{ мас. \%}$ – концентрация кобальта; ω_{WC}^0 – исходная концентрация карбида вольфрама, мас. %; $\rho_{WC} = 15,65 \text{ г/см}^3$ – плотность WC; $\rho_{Co} = 8,7 \text{ г/см}^3$ – плотность Co.

Считая, что плотность включений графита составляет $\rho_C = 1,8 \text{ г/см}^3$ и концентрация кобальтовой и карбидной фаз уменьшается пропорционально концентрации углерода, можно рассчитать плотность твердого сплава в зависимости от концентрации углерода:

$$\rho_{WC-Co}(\omega_C) = \left[\left(\frac{\omega_{WC}^0}{\rho_{WC}} + \frac{\omega_{Co}^0}{\rho_{Co}} \right) (1 - \omega_C) + \frac{\omega_C}{\rho_C} \right]^{-1}. \quad (9)$$

При небольшой концентрации η-фазы плотность сплава увеличивается, так как плотность η-фазы ($\rho_\eta = 14,685 \text{ г/см}^3$ [28]) больше, чем плотность твердого сплава с эквивалентной концентрацией кобальта (около $11,3 \text{ г/см}^3$). Зная объемные доли WC, Co и

η-фазы, можно рассчитать плотность твердого сплава при недостатке углерода по правилу смеси:

$$\rho_{WC-Co}(\omega_C) = \left(\frac{\omega_{WC}}{\rho_{WC}} + \frac{\omega_{Co}}{\rho_{Co}} + \frac{\omega_\eta}{\rho_\eta} \right)^{-1}. \quad (10)$$

На рис. 7 представлена зависимость плотности твердого сплава от концентрации углерода, которая показывает, что реальная плотность находится ниже, чем теоретическая, рассчитанная по теоретическим уравнениям (8)–(10). При отсутствии или малой величине концентрации пластификатора (<1 %) наблюдаемая пористость в микроструктуре образцов 1, 2, 5, 8 (рис. 8, а, б, з, е) не высока. При наличии η-фазы и большей концентрации пластификатора (>1 %) в микроструктуре образцов 7 и 10 (рис. 8, д, ж) наблюдается повышенная пористость, которая возникает из-за нехватки кобальтовой фазы, заполняющей поры при спекании. При избытке углерода плотность снижается в соответствии с предложенными закономерностями (8)–(10) (см. рис. 7). Включения свободного углерода, образованного при разложении каучука (образец 4) и при добавлении сажи (образцы 12 и 13) или графита (образцы 14 и 15), хорошо видны на микроструктуре сплавов (рис. 8, в, з–л).

Механические характеристики твердых сплавов, представленные в табл. 3, определяются их составом и микроструктурой. По результатам анализов микроструктур (см. рис. 6) установлено, что средний диаметр зерен сплава WC–6Co составляет 1,94 мкм. Зная этот параметр, а также концентрацию кобальта, по известной модели твердости для вольфрамокобальтовых твердых сплавов рассчитано, что твердость данного сплава должна составлять 1430 HV [1; 29; 30].

Измерения показали, что рост концентрации углерода ведет к снижению твердости получаемых образцов (рис. 9, а). При увеличении недостатка углерода твердость растет из-за повышения доли

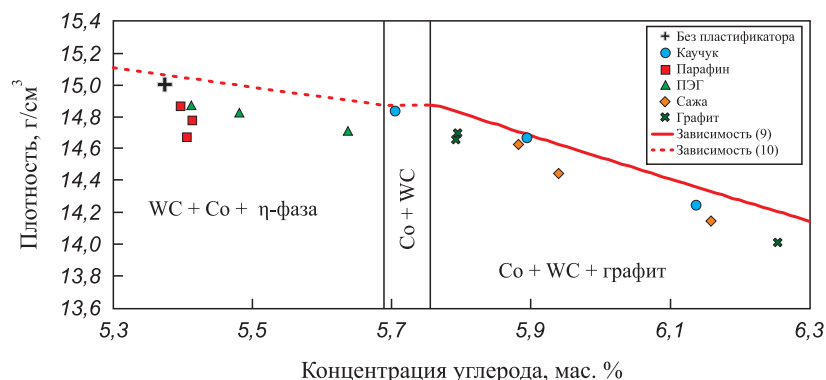


Рис. 7. Зависимость плотности твердого сплава от концентрации углерода (ω_C)

Fig. 7. Density as a function of carbon content (ω_C)

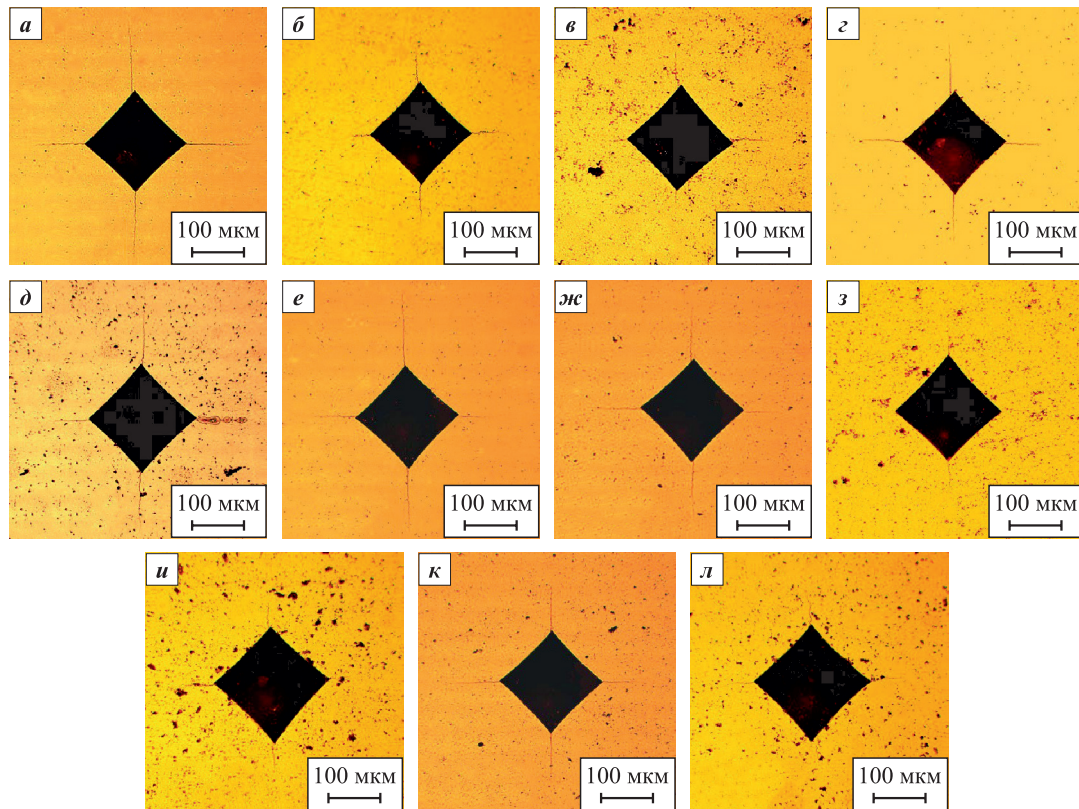


Рис. 8. Фотографии отпечатков и микроструктуры образцов
 а – образец 1, б – 2, в – 4, з – 5, д – 7, е – 8, ж – 10, з – 12, u – 13, к – 14, л – 15

Fig. 8. Indentation imprints and microstructure of samples
 а – sample 1, б – 2, в – 4, з – 5, д – 7, е – 8, ж – 10, з – 12, u – 13, к – 14, л – 15

Таблица 3. Твердость (HV) и вязкость разрушения (K_{1c}) полученных образцов твердых сплавов

Table 3. Hardness (HV) and fracture toughness (K_{1c}) of the obtained cemented carbide

Образец	HV, МПа	K_{1c} , МПа·м ^{1/2}
1	1470	8,4
2	1420	12,2
3	1390	12,8
4	1340	13,1
5	1440	9,8
6	1420	8,4
7	1400	9,5
8	1470	9,4
9	1450	10,0
10	1430	10,6
11	1410	12,7
12	1310	14,0
13	1170	14,0
14	1410	10,4
15	1260	12,8
16	1130	13,1

η-фазы, твердость которой (~15÷25 ГПа [31]) выше, чем у твердого сплава WC–6Co двухфазного состава (~15 ГПа). При увеличении объемной концентрации свободного углерода (V_C) твердость быстро снижается, так как включения углерода играют роль пор. На рис. 9, б хорошо видно, что при повышении объемной концентрации η-фазы ($V_η$) твердость линейно растет, а при увеличении доли свободного углерода она линейно снижается.

Согласно рис. 9, в, с повышением концентрации углерода наблюдается рост трещиностойкости сплава. На рис. 9, з хорошо видно, что вязкость разрушения линейно увеличивается при снижении объемной концентрации η-фазы при недостатке углерода и повышении объемной концентрации свободного углерода при избытке углерода. С уменьшением $V_η$ и ростом V_C увеличивается среднее расстояние между зернами WC и/или включениями η-фазы. Рост трещиностойкости происходит в соответствии с современными представлениями, согласно которым вязкость разрушения повышается при увеличении среднего пути между зернами WC и/или включениями η-фазы.

Эксплуатационные характеристики твердых сплавов определяются комбинацией твердости и трещиностойкости. На рис. 10 для исследуемых

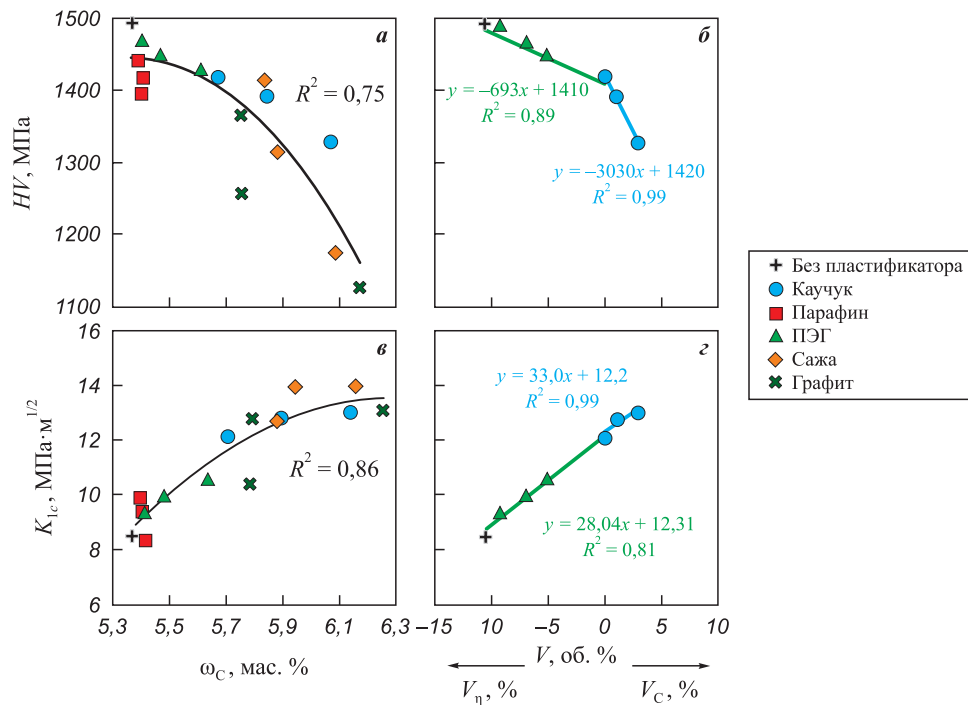


Рис. 9. Зависимости твердости (а, б) и трещиностойкости (в, з) от концентрации углерода (а, в) и от объемной концентрации свободного углерода (V_C) или η -фазы (V_η) (б, з)

Fig. 9. Hardness (а, б) and fracture toughness (в, з) as functions of carbon content (а, в) and the volume fraction of free carbon (V_C) or η -phase (V_η) (б, з)

образцов построена зависимость K_{1c} (HV). Твердый сплав 1, полученный без использования пластификатора, обладает наименьшей вязкостью разрушения ($K_{1c} = 8,5$ МПа·м^{1/2}) из-за наибольшей концентрации η -фазы. Несмотря на повышенную твердость (1470 HV), данное сочетание свойств можно считать неудовлетворительным из-за значительного снижения трещиностойкости. Это же касается всех образцов, содержащих η -фазу. Сочетание характеристик образцов 4, 12–15, содержащих свободный углерод, также нельзя назвать удовлетворительным ввиду существенного уменьшения твердости.

Наилучшим сочетанием твердости и трещиностойкости обладают два образца: образец 2 (1420 HV, $K_{1c} = 12,2$ МПа·м^{1/2}), полученный с применением 1 % каучука в качестве пластификатора, и образец 11 (1410 HV, $K_{1c} = 12,7$ МПа·м^{1/2}) с добавкой 0,1 % сажи. Эти образцы находятся внутри либо вблизи области гомогенности WC + Co (см. рис. 4).

Результаты показывают, что с помощью пластификаторов можно не только повышать уплотняемость и формуемость заготовок, но и управлять концентрацией углерода в образцах твердого сплава.

Заключение

Разработанные эмпирические зависимости позволяют прогнозировать концентрацию углерода, фазовый состав, плотность, твердость и вязкость разрушения получаемых твердосплавных изделий в зависимости от исходного содержания углерода и концентрации пластификаторов или сажи.

Использование каучука в качестве пластификатора дает возможность восполнять углерод при его недостатке в образцах. Увеличение концентрации каучука на 1 % ведет к росту доли углерода на 0,2 %. Добавление сажи к пластификатору также повышает концентрацию углерода. Применение графита для увеличения концентрации углерода нецелесообразно, так как он неравномерно распределяется по объему

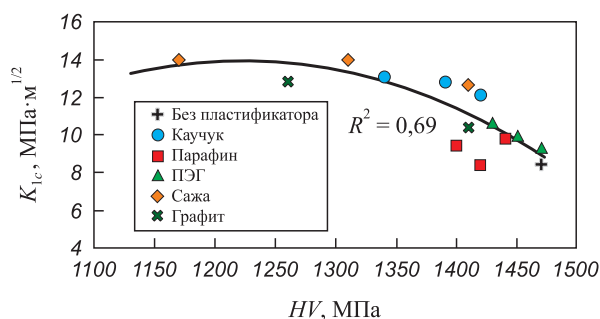


Рис. 10. Зависимость трещиностойкости (K_{1c}) от твердости (HV) полученных образцов твердых сплавов

Fig. 10. Fracture toughness (K_{1c}) as a function of hardness (HV) for the obtained cemented carbide samples

образца. Введение парафина и полиэтиленгликоля в качестве пластификаторов не вызывает заметных изменений доли углерода, фазового и химического составов получаемых твердосплавных изделий.

Использование 1 % каучука в качестве пластификатора и 0,1 % сажи в качестве добавки позволило восполнить недостаток углерода в заготовках среднезернистого сплава WC–6Co и повысить вязкость разрушения с 8,4 до 12,2 МПа·м^{1/2} (для каучука) и до 12,7 МПа·м^{1/2} (в случае сажи) и сохранить высокую твердость (1420 и 1410 HV соответственно).


Список литературы / References

1. Дворник М.И., Михайленко Е.А., Шичалин О.О., Буравлев И.Ю., Бурков А.А., Власова Н.М., Черняков Е.В., Хе В.К., Чигрин П.Г. Смежность зерен карбида вольфрама и твердость наноструктурных и ультрамелкозернистых твердых сплавов WC–(Co)–VC–Cr₃C₂, полученных искровым плазменным и жидкофазным спеканием. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2025;19(2):51–61. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-2-51-61>
Dvornik M.I., Mikhailenko E.A., Shichalin O.O., Buravlev I.Yu., Burkov A.A., Vlasova N.M., Chernyakov E.V., Khe V.K., Chigrin P.G. Grain contiguity of tungsten carbide and hardness of nanostructured and ultrafine-grained WC–(Co)–VC–Cr₃C₂ cemented carbides fabricated by spark plasma and liquid phase sintering. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2025;19(2):51–61. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-2-51-61>
2. Дворник М.И., Михайленко Е.А., Бурков А.А., Черняков Е.В. Исследование характеристик режущих пластин из твердого сплава WC–5TiC–10Co, полученных с применением пластиковой формы, изготовленной методом 3D-печати. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2024;18(5):55–65. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-5-55-65>
Dvornik M.I., Mikhailenko E.A., Burkov A.A., Chernyakov E.V. Investigation of the properties of WC–5TiC–10Co cutting inserts produced using a 3D-printed plastic mold. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(5):55–65. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-5-55-65>
3. Панов В., Шуменко В. Технология и свойства печенных твердых сплавов. М.: Изд-во МИСиС, 2013. 144 с.
4. Nie H., Zhang T. Development of manufacturing technology on WC–Co hardmetals. *Tungsten*. 2019;1(3):198–212. <https://doi.org/10.1007/s42864-019-00025-6>
5. Жадяев А.А., Новиков В.А., Хакимов А.М., Амосов А.П. Определение причины возникновения дефектов микроструктуры твердосплавных изделий WC–Co на производстве. *Современные материалы, техника и технологии*. 2020;6(33):21–28.
Zhadyaev A.A., Novikov V.A., Khakimov A.M., Amosov A.P. Determining the cause of microstructure defects of WC–Co carbon alloy products in production. *Sovremennye materialy, tekhnika i tekhnologii*. 2020;6(33):21–28. (In Russ.).
6. Shi X., Yang H., Wang S., Shao G., Duan X. Influences of carbon content on the properties and microstructure of ultrafine WC–10Co cemented carbide. *Journal of Wuhan University of Technology-Material Science*. 2007;22(3):473–477. <https://doi.org/10.1007/s11595-006-3473-8>
7. Delanoë A., Lay S. Evolution of the WC grain shape in WC–Co alloys during sintering: Effect of C content. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2009;27(1):140–148. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2008.06.001>
8. Gu L., Huang J., Xie C. Effects of carbon content on microstructure and properties of WC–20Co cemented carbides. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2014;(42):228–232. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.09.010>
9. Wang H., Song X., Liu X., Gao Y., Wei C., Wang Y., Guo G. Effect of carbon content of WC–Co composite powder on properties of cermet coating. *Powder Technology*. 2013;246:492–498. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.06.012>
10. Kim S., Han S.-H., Park J.-K., Kim H.-E. Variation of WC grain shape with carbon content in the WC–Co alloys during liquid-phase sintering. *Scripta materialia*. 2003;48(5):635–639. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(02\)00464-5](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(02)00464-5)
11. Ланцев Е.А., Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Болдин М.С., Цветков Ю.В., Благовещенский Ю.В., Исаева Н.В., Андреев П.В., Сметанина К.Е. Исследование кинетики электроимпульсного плазменного спекания ультрамелкозернистых твердых сплавов WC–10%Co. *Физика и химия обработки материалов*. 2019;(6):36–51. <https://doi.org/10.30791/0015-3214-2019-6-36-51>
Lantsev E.A., Chuvil'deev V.N., Nokhrin A.V., Boldin M.S., Tsvetkov Yu.V., Blagoveshchenskiy Yu.V., Isaeva N.V., Andreev P.V., Smetanina K.E. Kinetics of spark plasma sintering of WC–10%Co ultrafine-grained hard alloy. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*. 2019;(6):36–51 (In Russ.). <https://doi.org/10.30791/0015-3214-2019-6-36-51>
12. Красовский П.В., Благовещенский Ю.В., Григорович К.В. Определение содержания кислорода в нанопорошках системы W–C–Co. *Неорганические материалы*. 2008;44(9):1074–1079.
Krasovskii P.V., Blagoveshchenskiy Yu.V., Grigovich K.V. Determination of oxygen in W–C–Co nanopowders. *Inorganic Materials*. 2008;44(9):954–959. (In Russ.). <https://doi.org/10.1134/S0020168508090100>
13. Зайцев А.В. Физико-химический анализ процессов получения нанодисперсных WC–Co порошков и совершенствование технологии их спекания: Дис. канд. техн. наук. Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2016.
14. Yang Y., Luo L. M., Zan X., Zhu X. Y., Zhu L., Wu Y.C. Study on preparation and properties of WC–8Co cemented carbide doped with rare earth oxide. *Internat-*

- tional Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2021;98:105536. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2021.105536>
15. Qian C., Liu Y., Cheng H., Li K., Liu B., Zhang X. The effect of carbon content on the microstructure and mechanical properties of cemented carbides with a CoNiFeCr high entropy alloy binder. *Materials*. 2022;15(16):5780. <https://doi.org/10.3390/ma15165780>
 16. Straumal B., Konyashin I. WC-based cemented carbides with high entropy alloyed binders: A review. *Metals*. 2023;13(1):171. <https://doi.org/10.3390/met13010171>
 17. Ланцев Е.А., Нохрин А.В., Болдин М.С., Попов А.А. Влияние содержания углерода в твердых сплавах на электроимпульсное плазменное спекание WC–Co. В сб.: *III Международная конференция молодых ученых по современным проблемам материалов и конструкций* (24–28 авг. 2019 г.). Улан-Удэ: Бурятский гос. университет им. Доржи Банзарова, 2019. С. 82–86.
 18. Fries S., Burkamp K., Broeckmann C., Richter S., Westermann H., Süess B. Influence of carbon content on fatigue strength of cemented carbides. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2022;105:105823. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2022.105823>
 19. Tang Y., Wang S., Xu F., Hong Y., Luo X., He S., Chen L., Zhong Z., Chen H., Xu G., Yang Q. Effect of carbon content on the properties of inhomogeneous cemented carbides with fine-grained structures produced via one-step transformation. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021;882:160638. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160638>
 20. Дворник М.И., Михайленко Е.А. Создание ультрамелкозернистого твердого сплава WC–15Co из порошка, полученного электроэрозионным диспергированием отходов сплава VK15 в воде. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020;15(3):4–16. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-4-16>
 Dvornik M.I., Mikhailenko E.A. Production of WC–15Co ultrafine-grained hard alloy from powder obtained by VK15 alloy waste spark erosion in water. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2020;15(3):4–16. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-4-16>
 21. Dvornik M.I., Zaitsev A.V., Mikhailenko E.A. The distribution of carbon in a tungsten–cobalt alloy during heat treatment in a gaseous medium of carbon oxides. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2019;53(5):916–920. <https://doi.org/10.1134/S0040579518050081>
 22. Dvornik M.I., Mikhailenko E.A. Control of carbon content in ultrafine cemented carbide by heat treatment in reducing atmospheres containing carbon oxides. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2018;27(7):3610–3618. <https://doi.org/10.1007/s11665-018-3460-1>
 23. Konyashin I., Ries B., Lachmann F., Fry A. A novel sintering technique for fabrication of functionally gradient WC–Co cemented carbides. *Journal of Materials Science*. 2012;47(20):7072–7084. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6516-x>
 24. Parker S.R., Whiting M.J., Yeomans J.A. Control of carbon content in WC–Co hardmetal by heat treatment in reducing atmospheres containing methane. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2017;66:204–210. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2017.02.009>
 25. Kanerva U., Karhu M., Lagerbom J., Kronlöf A., Honkanen M., Turunen E., Laitinen T. Chemical synthesis of WC–Co from water-soluble precursors: The effect of carbon and cobalt additions to WC synthesis. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2016;56:69–75. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2015.11.014>
 26. Wei C., Song X., Fu J., Lv X., Wang H., Gao Y., Zhao S., Liu X. Effect of carbon addition on microstructure and properties of WC–Co cemented carbides. *Journal of Materials Science & Technology*. 2012;28(9):837–843. [https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(12\)60140-6](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(12)60140-6)
 27. Li X., Zhang X., Zhang J., Zhang Q., Ji V., Liu J. Effect of Mo and C additions on eta phase evolution of WC–13Co cemented carbides. *Coatings*. 2022;12(12):1993. <https://doi.org/10.3390/coatings12121993>
 28. Suetin D.V., Shein I.R., Ivanovskii A.L. Structural, electronic and magnetic properties of η carbides ($\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$, $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$, $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ and $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$) from first principles calculations. *Physica B: Condensed Matter*. 2009;404(20):3544–3549. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.05.051>
 29. Lee H.C., Gurland J. Hardness and deformation of cemented tungsten carbide. *Materials Science and Engineering*. 1978;33(1):125–133. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(78\)90163-5](https://doi.org/10.1016/0025-5416(78)90163-5)
 30. Дворник М.И., Зайцев А.В. Изменение прочности, твердости и трещиностойкости при переходе от среднезернистого к ультрамелкозернистому твердому сплаву. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2017;11(2):39–46. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-39-46>
 Dvornik M.I., Zaitsev A.V. Variation in strength, hardness, and fracture toughness in transition from medium-grained to ultrafine hard alloy. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2018;59(5):563–569. <https://doi.org/10.3103/S1067821218050024>
 31. Bonache V., Rayón E., Salvador M.D., Busquets D. Nano-indentation study of WC–12Co hardmetals obtained from nanocrystalline powders: Evaluation of hardness and modulus on individual phases. *Materials Science and Engineering: A*. 2010;527(12):2935–2941. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.01.026>

Сведения об авторах


Максим Иванович Дворник – к.т.н., ст. науч. сотрудник, зав. лабораторией порошковой металлургии Хабаровского федерального исследовательского центра Дальневосточного отделения Российской академии наук (ХФИЦ ДВО РАН)

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

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


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

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

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


Information about the Authors

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

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

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

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

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

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

Вклад авторов


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

Е. А. Михайленко – проведение экспериментов, участие в обсуждении результатов, подготовка текста статьи.

M. I. Dvornik – defined the reserch objective and task, conducted the xperiments, analyzed the results, and wrote the manuscript.

E. A. Mikhailenko – conducted the experiments, participated in the discussion of the results, and prepared the manuscript.

Статья поступила 06.10.2025 г.
 Доработана 12.12.2025 г.
 Принята к публикации 15.12.2025 г.

Received 06.10.2025
 Revised 12.12.2025
 Accepted 15.12.2025



УДК 666.3

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2026-2-40-47>

Научная статья
Research article



Синтез высокоэнтропийной керамики $(Y_{0,2}Yb_{0,2}Lu_{0,2}Eu_{0,2}Er_{0,2})_3Al_5O_{12}$ в пучке быстрых электронов

С. А. Гынгазов , И. П. Васильев, В. А. Болтуева, В. П. Кривобоков

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

 ghyngazov@tpu.ru

Аннотация. При получении высокоэнтропийной керамики для использования в термобарьерных покрытиях ставится цель улучшения их эксплуатационных свойств, в частности увеличение температуры эксплуатации. Синтез высокоэнтропийной керамики является длительным процессом. В настоящей работе задача уменьшения временных затрат на синтез решается за счет применения нетрадиционного метода обработки керамических материалов мощным пучком высокоэнергетических электронов (быстрых электронов). Нагрев порошковой смеси исходных реагентов (Y_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 , Eu_2O_3 , Er_2O_3 , Al_2O_3) быстрыми электронами с энергией 1,4 МэВ проводили на воздухе при различных значениях тока электронного пучка. Скорость перемещения кюветы с порошковой смесью под пучком составляла 1 см/с. Сам пучок сканировали по ширине внутреннего объема кюветы. Общее время нахождения кюветы под пучком – 10 с. Установлено, что при токе ≥ 4 мА в облучаемой порошковой массе образуются капли расплава. Их доля по отношению к нерасплавленному порошку возрастает по мере повышения величины тока. В каплях расплава во время охлаждения происходят процессы кристаллизации. Синтезированный каплевидный керамический продукт имеет высокую пористость вследствие активного газовыделения адсорбированных газов в расплаве. СЭМ-изображения и ЭДС-карты показали равномерное распределение исходных элементов по объему каплевидного керамического продукта. Согласно РФА, материал синтезированной керамики представляет из себя высокоэнтропийную керамику $(Y_{0,2}Yb_{0,2}Lu_{0,2}Eu_{0,2}Er_{0,2})_3Al_5O_{12}$. Порошок, не участвовавший в образовании каплевидного продукта, является промежуточным продуктом, содержащим гранаты $Er_3Al_5O_{12}$, $Y_3Al_5O_{12}$ и оксиды Er_2O_3 , Yb_2O_3 , Y_2O_3 , Eu_2O_3 , Lu_2O_3 , Al_2O_3 .

Ключевые слова: высокоэнтропийная керамика, синтез, мощный электронный пучок

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-79-00014).

Для цитирования: Гынгазов С.А., Васильев И.П., Болтуева В.А., Кривобоков В.П. Синтез высокоэнтропийной керамики $(Y_{0,2}Yb_{0,2}Lu_{0,2}Eu_{0,2}Er_{0,2})_3Al_5O_{12}$ в пучке быстрых электронов. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2026;20(2):40–47. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2026-2-40-47>

Synthesis of high-entropy $(Y_{0,2}Yb_{0,2}Lu_{0,2}Eu_{0,2}Er_{0,2})_3Al_5O_{12}$ ceramics using a fast electron beam

S. A. Ghyngazov , I. P. Vasil'ev, V. A. Boltueva, V. P. Krivobokov

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

 ghyngazov@tpu.ru

Abstract. High-entropy ceramics intended for thermal barrier coatings are developed to improve their performance properties, particularly by increasing their operating temperature. However, conventional synthesis of high-entropy ceramics is time-consuming. This study explores a nonconventional approach to reducing synthesis time by processing ceramic materials with a high-power beam

of high-energy electrons (fast electrons). A powder mixture of the initial reactants Y_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 , Eu_2O_3 , Er_2O_3 , and Al_2O_3 was heated in air using 1.4 MeV electrons at different electron-beam currents. The cuvette containing the powder mixture was moved beneath the beam at 1 cm/s, while the beam was scanned across the width of the internal volume of the cuvette. The total irradiation time was 10 s. At beam currents of 4 mA or higher, melt droplets formed within the irradiated powder mass, and their proportion relative to the unmelted powder increased with increasing current. Crystallization occurred in the melt droplets during cooling. The resulted droplet-shaped ceramic product was highly porous because of the intense release of adsorbed gases from the melt. SEM images and EDS elemental maps revealed a uniform distribution of the constituent elements throughout the droplet-shaped ceramic product. XRD analysis identified the synthesized material as high-entropy $(Y_{0.2}Yb_{0.2}Lu_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2})_3Al_5O_{12}$ ceramic. The powder that did not contribute to the formation of the droplet-shaped product was an intermediate product containing $Er_3Al_5O_{12}$ and $Y_3Al_5O_{12}$ garnets, together with Er_2O_3 , Yb_2O_3 , Y_2O_3 , Eu_2O_3 , Lu_2O_3 , Al_2O_3 oxides.

Keywords: high-entropy ceramics, synthesis, high-power electron beam

Acknowledgements: The work was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation (grant No. 23-79-00014).

For citation: Ghyngazov S.A., Vasil'ev I.P., Boltueva V.A., Krivobokov V. P. Synthesis of high-entropy $(Y_{0.2}Yb_{0.2}Lu_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2})_3Al_5O_{12}$ ceramics using a fast electron beam. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2026;20(2):40–47.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2026-2-40-47>

Введение

Керамика благодаря своим уникальным свойствам часто применяется как альтернатива металлам и сплавам [1]. Там, где необходимые механическая прочность и надежность деталей не достигаются без использования металлов, керамика применяется как дополнительное покрытие, обеспечивающее, например, высокую термостойкость изделия в целом [2; 3]. Создание таких покрытий особенно актуально в авиационной промышленности [4]. Само термобарьерное покрытие (ТБП) представляет систему из нескольких слоев [5], в которых керамический слой обеспечивает высокую термостойкость, например, лопаток газотурбинных двигателей [6; 7]. Традиционно в качестве такой керамики используется диоксид циркония [8; 9]. Так как данная керамика склонна к полиморфизму [10; 11], для стабилизации фазового состояния диоксида циркония применяют добавку оксида иттрия [12]. Но эти меры недостаточны для обеспечения работы изделий при повышенных температурах.

В качестве альтернативы частично или полностью стабилизированному диоксиду циркония в последнее время исследователи рассматривают высокоэнтروпийные керамические (ВЭК) материалы [13–16]. ВЭК представляют собой твердые растворы неорганических соединений с одним или несколькими позициями Вайкоффа, разделенными равными или почти равными атомными отношениями нескольких (не менее 5) главных элементов [13].

Получение ВЭК было стимулировано успехами в создании высокоэнтропийных сплавов [17; 18]. Постепенно концепция высокой энтропии была развита для получения керамических материалов различного назначения [19]. Имеются сообщения об успешном создании ВЭК-материалов, предназначенных для применения в ТБП [20–22]. Однако ключевым оказался вопрос синтеза. Наибольшее распростра-

нение для получения ВЭК получил твердофазный синтез [23–25], который является высокзатратным, энергоемким, так как предполагает использование высокоэнергетической механической обработки и высоких температур выдержки компактированных порошковых реакционных смесей. Причем обе операции проводятся в течение длительного времени [26]. Для улучшения результата эти операции часто проводят повторно по отношению к материалу, полученному после первых таких обработок [26].

Сокращение времени синтеза ВЭК является актуальной задачей современного материаловедения. Один из путей ее решения заключается в использовании установки искрового плазменного спекания [27; 28]. Этот метод не всегда обеспечивает получение монофазного ВЭК-материала, и при его реализации могут вноситься посторонние примеси, что отрицательно сказывается на качестве готовой ВЭК [29]. В последнее время в качестве альтернативы известным методам для синтеза сложных оксидов предлагается использовать нагрев высокоэнергетическими мощными электронными пучками (быстрыми электронами) [30]. За время в несколько секунд на воздухе практически при насыпной исходной плотности порошковой реакционной смеси обработкой быстрыми электронами успешно получают различные виды оксидной керамики – это люминофоры [31; 32], титанаты [33], цирконолит [34] и др. [35].

Цель настоящей работы состояла в получении высокоэнтропийной $(Y_{0.2}Yb_{0.2}Lu_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2})_3Al_5O_{12}$ керамики в пучке быстрых электронов.

Материалы и методика эксперимента

Исходную порошковую смесь оксидов Y_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 , Eu_2O_3 , Er_2O_3 , Al_2O_3 чистотой 99,9 % в стехиометрическом соотношении предварительно подвергали механическому перемешиванию в планетарной мельнице в течение 30 мин. Средний размер

порошка каждого оксида не превышал 5 мкм. Смесь размещали в объеме массивной медной кюветы и подвергали кратковременной обработке быстрыми электронами на воздухе на ускорителе электронов (уникальная научная установка «Стенд ЭЛВ-6», ИЯФ СО РАН, г. Новосибирск). Схема и внешний вид экспериментальной установки представлены в работе [33].

Массу порошковой смеси оксидов, равную $0,59 \text{ г/см}^2$, определяли расчетным путем из условия полного поглощения электронного пучка с энергией 1,4 МэВ в порошковом слое [33]. Облучение проводили при атмосферных условиях. Кювета перемещалась в плоскости, перпендикулярной траектории электронного пучка, в режиме сканирования по ширине углубления в кювете или без сканирования. Подробно техника облучения представлена в работах [34–36]. Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) проводили на приборе ТМ-3000 (Hitachi, Япония). Рентгенофазовый анализ (РФА) порошковых образцов осуществляли с помощью рентгеновского дифрактометра марки X'TRA (ARL, Швейцария). Микротвердость синтезированной керамики измеряли на микротвердомере «Zwick» (Германия).

Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены фотографии кюветы с порошковой смесью до и после обработки быстрыми электронами с энергией $E = 1,4 \text{ МэВ}$ при различных значениях тока электронного пучка (I_3). Скорость перемещения кюветы под пучком во всех случаях составляла $V = 1 \text{ см/с}$. Площадь сечения электронного пучка на поверхности порошка в кювете была $\sim 1 \text{ см}^2$. Плотность мощности при облучении

варьировалась от 2,8 до $16,8 \text{ кВт/см}^2$ в зависимости от изменения величины тока электронов.

Из рис. 1 видно, что при $I_3 \geq 4 \text{ мА}$ часть порошковой смеси подвергается плавлению с последующим образованием при остывании каплевидного керамического продукта. Его средний размер по мере увеличения I_3 возрастает. Доля порошка, которая не участвует в образовании каплевидного керамического продукта, уменьшается с повышением I_3 . Первые мелкие капли керамики наблюдаются при $I_3 = 4 \text{ мА}$. При токе 12 мА практически вся порошковая смесь (>90 мас. %) плавится. Это подтверждается измерением веса порошка в кювете перед облучением и порошка, не подвергнутого плавлению после обработки быстрыми электронами.

Проведенные нами ранее исследования показали, что высокий КПД синтеза (>90 %) достигается путем оптимизации условий облучения [37], а полученные экспериментальные данные полностью подтверждаются термодинамическими расчетами [38]. Каплевидные образования представляют из себя пористый керамический продукт – это хорошо видно из фотографического изображения его поперечного скола (рис. 2). Внутри керамической капли имеются как крупные, так и мелкие поры. Их наличие говорит о том, что процесс плавления сопровождается активным газовыделением, одна из наиболее вероятных причин которого – образование адсорбированных газовых молекул на поверхности частиц порошковой смеси.

На рис. 3 приведены полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии изображения внешней поверхности керамического продукта каплевой формы и поверхности его поперечного скола. Видно, что у внешней поверхности зеренная структура. В большей части поверхности эти зерна имеют оплавленный вид. Кристаллическая структура

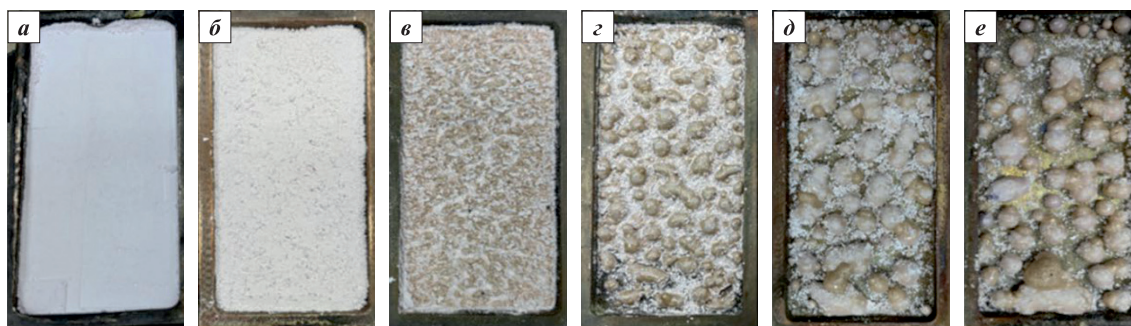


Рис. 1. Фото кюветы с порошковой смесью до и после обработки быстрыми электронами с энергией $E = 1,4 \text{ МэВ}$ при различных значениях тока электронного пучка

Скорость перемещения кюветы под пучком $V = 1 \text{ см/с}$
 I_3 , мА: а – 0, б – 2, в – 4, г – 7, д – 10, е – 12

Fig. 1. Photographs of the cuvette containing the powder mixture before ($I_3 = 0 \text{ мА}$) and after irradiation with 1.4 MeV fast electrons at different electron-beam currents

The cuvette travel speed beneath the beam was $V = 1 \text{ см/с}$
 I_c , мА: а – 0, б – 2, в – 4, г – 7, д – 10, е – 12



Рис. 2. Фотографическое изображение керамического продукта $(Y_{0.2}Yb_{0.2}Lu_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2})_3Al_5O_{12}$ каплевой формы (1) с поперечным сколом (2)

Электронно-лучевая обработка порошковой смеси исходных оксидов Y_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 , Eu_2O_3 , Er_2O_3 , Al_2O_3 проводилась в мощном пучке быстрых электронов при $E = 1,4$ МэВ, $I_s = 12$ мА, $V = 1$ см/с

Fig. 2. Photograph of the droplet-shaped $(Y_{0.2}Yb_{0.2}Lu_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2})_3Al_5O_{12}$ ceramic product (1) showing a cross-sectional fracture (2)

The initial oxide powder mixture, Y_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 , Eu_2O_3 , Er_2O_3 , Al_2O_3 was processed with a high-power fast-electron beam at $E = 1.4$ MeV, $I_c = 12$ mA, $V = 1$ cm/s

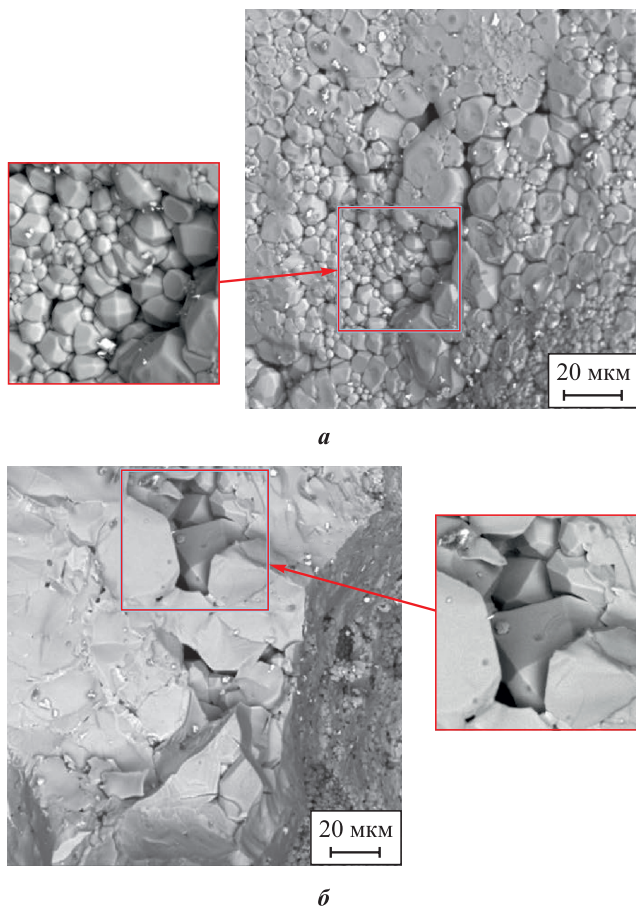


Рис. 3. СЭМ-изображения внешней поверхности керамического продукта каплевой формы (а) и поверхности его поперечного скола (б)

Fig. 3. SEM images of the outer surface of the droplet-shaped ceramic product (a) and its cross-sectional fracture surface (b)

зерен хорошо просматривается в объеме поверхностных пор. Характерная форма кристаллов внутри такой поры представлена на увеличенном фрагменте рис. 3, а. На поверхности поперечного скола вне пор кристаллическая структура видна плохо. В то же время внутри поры (см. увеличенный фрагмент на рис. 3, б) внутренний объем керамического каплевидного продукта имеет кристаллическую структуру.

Представленные на рис. 4 в более крупном масштабе СЭМ-изображения внешней поверхности и соответствующие ей элементные карты энергодисперсионного спектра (ЭДС) основных элементов (Al, Er, Eu, Lu, Y, Yb, O) показывают, что все элементы синтезированной керамики распределены равномерно. Для примера на рис. 4 также приведен один из измеренных спектров (содержания основных элементов) отдельной точки поверхности поперечного скола. Он подтверждает выдвинутое заключение о равномерности распределения элементов по объему синтезированной керамики.

Дифрактограммы для исходной порошковой смеси, каплевидного керамического продукта и порошка, который остался в кювете вокруг него, представлены на рис. 5. Результаты рентгенофазо-

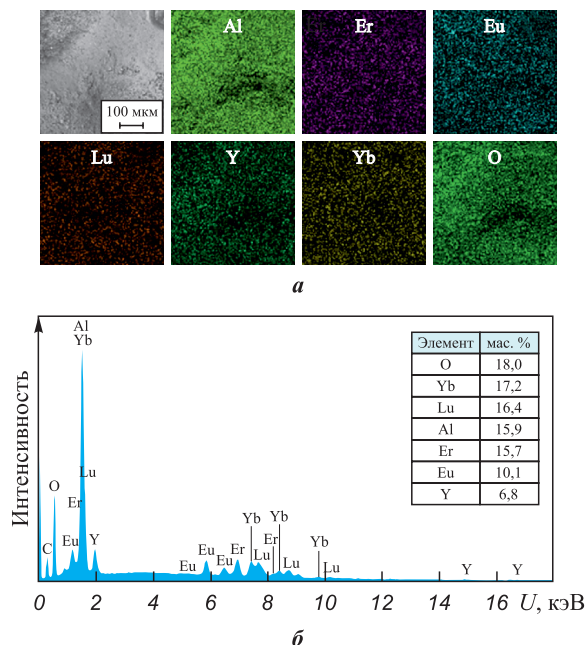


Рис. 4. СЭМ-изображение поверхности керамической капли синтезированного высокоэнтропийного керамического продукта $(Y_{0.2}Yb_{0.2}Lu_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2})_3Al_5O_{12}$ и соответствующие элементные карты ЭДС (а), а также анализ рентгенофлуоресцентного спектра в отдельной точке продукта (б)

Fig. 4. SEM image of the surface of the synthesized droplet-shaped high-entropy $(Y_{0.2}Yb_{0.2}Lu_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2})_3Al_5O_{12}$ ceramic product and the corresponding EDS elemental maps (a), and an EDS spectrum acquired at a selected point on the product (b)

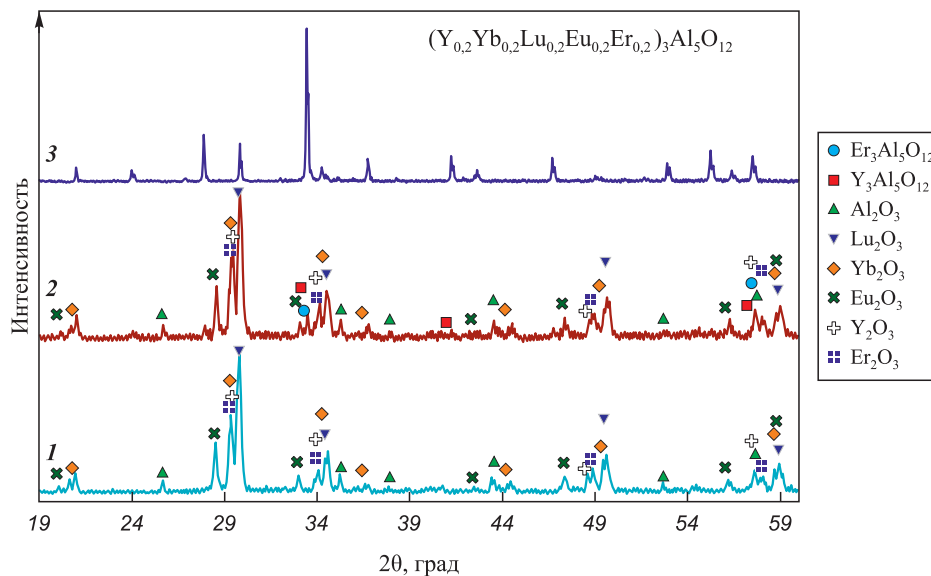


Рис. 5. Дифрактограммы для исходной порошковой смеси (1), промежуточного продукта в медной чювете (2), не участвовавшего в образовании каплевого керамического продукта, и материала каплевого керамического продукта, образованного под воздействием мощного пучка быстрых электронов (3)

Fig. 5. XRD patterns of the initial powder mixture (1), the intermediate product remaining in the copper cuvette (2) and not involved in the formation of the droplet-shaped ceramic product, and the droplet-shaped ceramic product formed under high-power fast-electron beam irradiation (3)

вого анализа этих материалов следующие: дифрактограмма исходной порошковой смеси демонстрирует суперпозицию пиков от входящих в нее оксидов (Y_2O_3 , Yb_2O_3 , Er_2O_3 , Eu_2O_3 , Lu_2O_3 , Al_2O_3); порошок, который находится вне каплевидного керамического продукта, представляет из себя смесь промежуточного продукта в виде гранатов $Er_3Al_5O_{12}$, $Y_3Al_5O_{12}$ и оксидов Er_2O_3 , Yb_2O_3 , Y_2O_3 , Eu_2O_3 , Lu_2O_3 , Al_2O_3 ; каплевидный керамический продукт является высокоэнтропийным керамическим материалом состава $(Y_{0,2}Yb_{0,2}Lu_{0,2}Eu_{0,2}Er_{0,2})_3Al_5O_{12}$ (см. рис. 5).

Для определения твердости образцов синтезированной керамики был выполнен поперечный скол каплевидного керамического продукта по следующей методике. Керамический каплевидный продукт заливали двухкомпонентным акрилом (VariDur 10, Buehler, Германия) с последующей полимеризацией в цилиндрической форме. Затем полученную заготовку подвергали мокрой шлифовке на шлифовальной машине «Phoenix Alpha» (Buehler, Германия). После сошлифовки до середины керамического каплевидного продукта его поверхность подвергалась полировке до зеркального состояния с использованием алмазной пасты АСМ 0.3/0 НОМ. Индентирование осуществляли на участках поверхности поперечного скола, не содержащих пор. Среднее значение микротвердости составило 12,67 ГПа. Высокая твердость синтезированной керамики наряду с данными РФА подтверждает получение высокоэнтропийного керамического продукта $(Y_{0,2}Yb_{0,2}Lu_{0,2}Eu_{0,2}Er_{0,2})_3Al_5O_{12}$.

Заключение

В работе апробирован новый метод синтеза высокоэнтропийной $(Y_{0,2}Yb_{0,2}Lu_{0,2}Eu_{0,2}Er_{0,2})_3Al_5O_{12}$ керамики как перспективного материала для создания термобарьерных покрытий. Метод заключается в использовании мощного электронного пучка высокоэнергетических электронов для нагрева порошковой смеси исходных оксидов на воздухе до температуры плавления. Температуру плавления керамики можно достичь и другими способами (например, с помощью вольфрамовых нагревателей), но только в вакууме или в инертной среде, при этом они обладают высокой инерционностью. Особенностью апробированного метода является короткое время (секунды) радиационной обработки при атмосферных условиях. Высокий КПД синтеза обусловлен передачей энергии электронного пучка непосредственно в объем порошковой смеси исходных оксидов с минимальными потерями на нагрев оснастки.

Установлено, что синтез высокоэнтропийной керамики в таких специфических условиях имеет место, когда порошковая смесь подвергается плавлению, т.е. наблюдаемая высокая скорость синтеза обусловлена реализацией жидкофазного синтеза. Во время плавления порошковой смеси оксидов происходит равномерное распределение всех основных элементов в объеме расплава. Его быстрое остывание после прекращения облучения сопровождается кристаллизацией.

Результаты сканирующей электронной микроскопии совместно с элементными картами энергодисперсионного спектра подтверждают факт плавления порошковой смеси и последующей кристаллизации с образованием, по данным РФА, высокоэнтропийной фазы $(Y_{0.2}Yb_{0.2}Lu_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2})_3Al_5O_{12}$. Каплевидный керамический продукт преимущественно содержит высокоэнтропийную фазу указанного состава и характеризуется равномерным распределением основных элементов по объему синтезированной керамики. В качестве примеси в нем может содержаться небольшое количество промежуточных продуктов синтеза в виде гранатов некоторых основных элементов. Последние присутствуют в той части порошковой смеси, которая не подвергается плавлению во время электронно-лучевой обработки и не образует высокоэнтропийной фазы. При этом регистрируется только присутствие фаз исходных оксидов и промежуточных их соединений со структурой граната.

Таким образом, согласно проведенным исследованиям, каплевидный керамический продукт, полученный в результате обработки мощным пучком высокоэнергетических электронов, является высокоэнтропийной керамикой $(Y_{0.2}Yb_{0.2}Lu_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2})_3Al_5O_{12}$. Он может быть использован для получения, например, мишеней для ионно-плазменного нанесения элементов термобарьерных покрытий. Процесс электронно-лучевого синтеза сопровождается активным газовыделением, приводящим к образованию пористой керамики. Источником газов в расплаве могут быть адсорбированные из атмосферы газовые молекулы, химически связанная вода, оставшаяся после сушки гранулированной порошковой смеси, а также кислород, который может выделяться из расплава керамики. Каплевидный продукт синтеза характеризуется высокой твердостью, что предполагает необходимость отработки технологии электронно-лучевого синтеза высокоэнтропийной керамики, в которой капли расплава разбиваются на мелкие части и синтезированный продукт будет иметь вид мелкодисперсного порошка. Эти вопросы предполагается решать в дальнейших исследованиях.

Список литературы / References

- Garvie R.C., Hannink R.H., Pascoe R.T. Ceramic steel? *Nature*. 1975;258:703–704.
- Shaisundaram V.S., Balambica V., Kumar D.S., Nithish S., Chandrasekaran M., Shanmugam M., Likassa D.M. Optimization of dual coating using electroless Ni–P–Nano-TiO₂ and plasma yttria-stabilized zirconia on piston crown and cylinder liner in CI engine. *Journal of Nanomaterials*. 2022;4934926. <https://doi.org/10.1155/2022/4934926>
- Xie Z.L., Li C., Zhang H.X., Yang G.J., Chen L. Durable GdTaO₄/YSZ double-ceramic-layer thermal barrier coatings against ultrahigh-temperature thermal shock. *Ceramics International*. 2025;51(19):29781–29791. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.04.181>
- Spitsberg I., Steibel J. Thermal and environmental barrier coatings for SiC/SiC CMCs in aircraft engine applications. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2004;1(4):291–301. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2004.tb00181.x>
- Levi C.G. Emerging materials and processes for thermal barrier systems. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2004;8(1):77–91. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2004.03.009>
- Schafrik R.E., Sprague R. Saga of gas turbine materials. Part I. *Advanced Materials and Processes*. 2004;162:33–36.
- Liu Z., Xiao Y., Yang L., Liu W., Yan G., Sun Y., Zhou Y. Failure prediction of thermal barrier coatings on turbine blades under calcium-magnesium-alumina-silicate corrosion and thermal shock. *Acta Mechanica Sinica*. 2025;41(5):424285. <https://doi.org/10.1007/s10409-024-24285-x>
- Liu T., Qiu Y., Liu Y., Liu Z., Deng Z., Guo Z., Wang F., Liu Y., Yu C., Wang S., Wang X. Fabrication and characterization of multilayer YSZ thermal barrier coating by detonation spraying and atmospheric plasma spraying. *Ceramics International*. 2025;51(20):30525–30536. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.04.246>
- Wu J., Guo H., Gao Y., Gong S. Microstructure and thermo-physical properties of yttria stabilized zirconia coatings with CMAS deposits. *Journal of the European Ceramic Society*. 2011;31(10):1881–1888. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.04.006>
- Alin M., Kozlovskiy A.L., Zdorovets M.V., Uglov V.V. Study of the mechanisms of the t -ZrO₂ → c -ZrO₂ type polymorphic transformations in ceramics as a result of irradiation with heavy Xe²²⁺ ions. *Solid State Sciences*. 2022;123:106791. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2021.106791>
- Li W., Huang H., Li H., Zhang W., Liu H. Facile synthesis of pure monoclinic and tetragonal zirconia nanoparticles and their phase effects on the behaviour of supported molybdena catalysts for methanol-selective oxidation. *Langmuir*. 2008;24(15):8358–8366. <https://doi.org/10.1021/la800370r>
- Даниелян А.Т., Андреев Д.В. Синтез диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия. *Успехи в химии и химической технологии*. 2019;33(4):58–59. Danielyan A.T., Andreev D.V. Synthesis of zirconium dioxide stabilized with yttria. *Advances in Chemistry and Chemical Technology*. 2019;33(4):58–59. (In Russ.).
- Sarkar A., Wang Q., Schiele A., Chellali M.R., Bhattacharya S.S., Wang D., Brezesinski T., Hahn H., Velasco L., Breitung B. High-entropy oxides: fundamental aspects and electrochemical properties. *Advanced Materials*. 2019;31(26):1806236. <https://doi.org/10.1002/adma.201806236>
- Wei F., Zhang D., Liu Y., Xu B., Zhang X., Wang Y. Novel $(Yb_{0.2}Tm_{0.2}Lu_{0.2}Sc_{0.2}Gd_{0.2})_2Si_2O_7$: Exploring its potential for comprehensive performance in environmental barrier coatings. *Journal of the European Ceramic Society*. 2024;44(4):2512–2521. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.11.025>
- Wright A.J., Luo J. A step forward from high-entropy ceramics to compositionally complex ceramics: a new perspec-

- tive. *Journal of Materials Science*. 2020;55:9812–9827. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04583-w>
16. Xiang H., Xing Y., Dai F.Z., Wang H., Su L., Miao L., Zhang G., Wang Y., Qi X., Yao L., Wang H., Zhao B., Li J., Zhou Y. High-entropy ceramics: Present status, challenges, and a look forward. *Journal of Advanced Ceramics*. 2021;10(3):385–441. <https://doi.org/10.1007/s40145-021-0477-y>
 17. Ye Y.F., Wang Q., Lu J., Liu C.T., Yang Y. High-entropy alloy: challenges and prospects. *Materials Today*. 2016;19:349–362. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.11.0261>
 18. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering: A*. 2004;375–377(1):213–218. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>
 19. Mukasyan A.S., Rogachev A.S. Combustion synthesis of ultra-high temperature ceramics: Review. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2025;22(6):e70044. <https://doi.org/10.1111/ijac.70044>
 20. Yang L., Xie F., Guan Z., Wu L., Zhang F., Liu H., Zeng C. Ultra-multicomponent high-entropy $(12RE_{1/12})_2Zr_2O_7$ ceramics with enhanced performance and CMAS corrosion resistance. *Journal of Materials Science and Technology*. 2026;258:45–61. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2025.08.057>
 21. Zhang W., Du J., Xie C., Li D., Liu R., Wang Y. Maximized cation size disorder driven phonon engineering in high-entropy pyrochlores of $La_2(Zr,Ce,Hf,Sn,Ti)_2O_7$. *Acta Materialia*. 2025;301:121563. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2025.121563>
 22. Xu H., Chen L., Tian J., Li B., Zhang L., Wang J., Feng J. Diatomic site high-entropy engineering boosts thermal properties of $RETaO_4$ for TBC applications. *Modern Physics Letters B*. 2025;39(32):2550184. <https://doi.org/10.1142/S0217984925501842>
 23. Hu Y., Sun G., Zhang Q., Li M., Zhu J., Shao G., Wang H., Xu H., Lu H. High-entropy perovskite ceramics with excellent broadband wave-absorbing properties by one-step sintering. *Ceramics International*. 2025;51(24):42756–42768. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.07.019>
 24. Wang W., Pei X., Li X., Wen W. Synthesis, microstructure, and thermophysical properties of high-entropy rare earth cerium and zirconium cerates. *Ceramics International*. 2025;51(14):19343–19354. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.02.111>
 25. Gao C., Zhu J., Ye S., Li M., Wang H., He J. Novel high-entropy perovskite titanate: A potential thermal protective material with improved thermophysical properties. *Journal of the European Ceramic Society*. 2025;45(2):116878. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.116878>
 26. Zheng Y., Zou M., Zhang W., Yi D., Lan J., Nan C.W., Lin Y.H. Electrical and thermal transport behaviours of high-entropy perovskite thermoelectric oxides. *Journal of Advanced Ceramics*. 2021;10(2):377–384. <https://doi.org/10.1007/s40145-021-0462-5>
 27. Qian A., Feng B., Cui J., Zhang J., Zheng X., Gu S., Fu K., Liu J.-X., Zhang G.J., Liang Y. Highly corrosion-resistant and electrically conductive high-entropy dodecaboride ceramic composites for promising inert anode materials. *Journal of Materials Science and Technology*. 2026;260:67–79. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2025.10.013>
 28. Volodko S., Moskovskikh D., Kochetov N., Kuskov K., Yudin S. Heterogeneous microstructures in dual-phase high-entropy carbide/boride ceramics. *Materials Science and Engineering: A*. 2025;945:149045. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2025.149045>
 29. Гынгазов С.А., Васильев И.П., Болтуева В.А., Власов В.А., Насырбаев А. Синтез высокоэнтропийной керамики $(Y_{0.2}Yb_{0.2}Lu_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2})_3Al_5O_{12}$ для теплозащитных покрытий. *Известия вузов. Физика*. 2024;67(6):24–31. <https://doi.org/10.17223/00213411/67/6/4>
 30. Bardakhanov S.P., Trufanov D.Y., Chakin I.K., Gaponenko V.R. Gas phase large-scale synthesis of Silicon carbide nanowires by industrial electron accelerator. *Materials Physics and Mechanics*. 2023;51(4):96–106. https://doi.org/10.18149/MPM.5142023_9
 31. Lisitsyn V., Tulegenova A., Golkovski M., Polissadova E., Lisitsyna L., Mussakhanov D., Alpyssova G. Radiation synthesis of high-temperature wide-bandgap ceramics. *Micromachines*. 2023;14(12):2193. <https://doi.org/10.3390/mi14122193>
 32. Karipbayev Z.T., Lisitsyn V.M., Golkovski M.G., Zhilgildinov Z.S., Popov A.I., Zhunusbekov A.M., Polissadova E., Tulegenova A., Mussakhanov D.A., Alpyssova G., Piskunov S. Electron beam-assisted synthesis of YAG:Ce ceramics. *Materials*. 2023;16(11):4102. <https://doi.org/10.3390/ma16114102>
 33. Ghyngazov S.A., Vasil'ev I.P., Boltueva V.A., Vlasov V.A. Synthesis of aluminum titanate based composite ceramics using high-power fast-electron beam. *Russian Physics Journal*. 2024;67(8):1150–1156. <https://doi.org/10.1007/s11182-024-03227-9>
 34. Ghyngazov S.A., Vasil'ev I.P., Boltueva V.A., Vlasov V.A. Electron beam synthesis of $CaZrTi_2O_7$ zirconolite ceramics. *Russian Physics Journal*. 2025;68:1454–1458. <https://doi.org/10.1007/s11182-025-03580-3>
 35. Гынгазов С.А., Васильев И.П., Болтуева В.А. Синтез сложно-оксидной керамики в пучке быстрых электронов. *Перспективные материалы*. 2024;(3):78–88. <https://doi.org/10.30791/1028-978X-2024-3-78-88>
 36. Ghyngazov S., Vasil'ev I., Boltueva V. Synthesis of complex oxide ceramics in a fast electron beam. *Perspektivnye materialy*. 2024;(3):78–88. (In Russ.). <https://doi.org/10.30791/1028-978X-2024-3-78-88>
 37. Ghyngazov S.A., Vasil'ev I.P., Boltueva V.A. Synthesis of complex oxide ceramics in a fast electron beam. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2024;15(5):1490–1498. <https://doi.org/10.1134/S207511332470117X>
 37. Гынгазов С.А., Васильев И.П., Болтуева В.А., Ляо С. Влияние режимов и условий облучения мощным пучком быстрых электронов на эффективность синтеза высокоэнтропийной оксидной керамики. В кн.: *Структура и свойства металлов и сплавов после*

энергетической обработки. Новокузнецк: ООО Полиграфист, 2025. С. 69–78.

38. Golkovski M.G., Denisov I.P., Ghyngazov S.A., Vasil'ev I.P., Chakin I.K. Efficiency of liquid-phase synthesis of

ceramic materials under the influence of an electron beam with high penetrating power. *Bulletin of the Karaganda University. Physics Series*. 2024;116(4): 35–45.
<https://doi.org/10.31489/2024PH4/38-45>

Сведения об авторах



Information about the Authors

Сергей Анатольевич Гынгазов – д.т.н., проф. вед. науч. сотрудник проблемной научно-исследовательской лаборатории электроники, диэлектриков и полупроводников Исследовательской школы физики высокоэнергетических процессов Национального исследовательского Томского политехнического университета (НИТПУ)

ORCID: 0000-0002-2524-9238

E-mail: ghyngazov@tpu.ru

Иван Петрович Васильев – к.т.н., науч. сотрудник проблемной научно-исследовательской лаборатории электроники, диэлектриков и полупроводников Исследовательской школы физики высокоэнергетических процессов НИТПУ

ORCID: 0000-0002-4077-7012

E-mail: zarkvon@tpu.ru

Валерия Александровна Болтуева – к.т.н., мл. науч. сотрудник проблемной научно-исследовательской лаборатории электроники, диэлектриков и полупроводников Исследовательской школы физики высокоэнергетических процессов НИТПУ

ORCID: 0000-0001-8128-9042

E-mail: kostenko@tpu.ru

Валерий Павлович Кривобок – д.ф.-м.н., проф., руководитель Научно-образовательного центра Б.П. Вейнберга НИТПУ, зав. лабораторией радиационных и плазменных технологий НИТПУ

ORCID: 0000-0003-0569-3291

E-mail: krivobokov@tpu.ru

Sergey A. Gyngazov – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Leading Research Scientist, Research Laboratory for Electronics, Semiconductors and Dielectrics, Research School of High-Energy Physics, National Research Tomsk Polytechnic University (TPU)

ORCID: 0000-0002-2524-9238

E-mail: ghyngazov@tpu.ru

Ivan P. Vasil'ev – Cand. Sci. (Eng.), Research Scientist, Research Laboratory for Electronics, Semiconductors and Dielectrics, Research School of High-Energy Physics, TPU

ORCID: 0000-0002-4077-7012

E-mail: zarkvon@tpu.ru

Valeria A. Boltueva – Cand. Sci. (Eng.), Junior Research Scientist, Research Laboratory of Electronics, Semiconductors and Dielectrics, Research School of High-Energy Physics, TPU

ORCID: 0000-0001-8128-9042

E-mail: kostenko@tpu.ru

Valery P. Krivobokov – Dr. Sci. (Phys.- Math.), Professor, Head of the Weinberg Research Center, TPU; Head of the Laboratory of Radiation and Plasma Technologies, TPU

ORCID: 0000-0003-0569-3291

E-mail: krivobokov@tpu.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

С. А. Гынгазов – определение цели работы, проведение экспериментов, написание статьи.

И. П. Васильев – приготовление смесей и исходных образцов, участие в обсуждении результатов.

В. А. Болтуева – проведение рентгенофазового анализа и электронной микроскопии, участие в обсуждении результатов.

В. П. Кривобок – проведение экспериментов, написание статьи.

S. A. Gyngazov – defined the research objective, conducted the experiments, and wrote the manuscript.

I. P. Vasil'ev – prepared the mixtures and initial samples and participated in the discussion of the results.

V. A. Boltueva – performed XRD analysis and electron microscopy, and participated in the discussion of the results.

V. P. Krivobokov – conducted the experiments wrote the manuscript.

Статья поступила 24.11.2025 г.

Доработана 18.02.2026 г.

Принята к публикации 25.02.2026 г.

Received 24.11.2025

Revised 18.02.2026

Accepted 25.02.2026




УДК 621.762.4 : 620.17 : 62.13

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2026-2-48-60>

Научная статья
Research article



Получение методами СВС и горячего прессования бимодальной наномодифицированной керамики TaN–Si₃N₄–SiAlON с повышенными трещиностойкостью и износостойкостью

С. К. Муканов¹ , Б. Ю. Романенко¹, М. И. Петржик¹,
Е. И. Пацера¹, Ю. В. Иони², Е. А. Левашов¹

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

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
Россия, 119071, г. Москва, Ленинский пр-т, 31

 smukanov@misis.ru

Аннотация. Исследовано влияние дисперсных добавок гексагонального нитрида бора, восстановленного оксида графена и однослойных углеродных нанотрубок на структуру, физические, механические и трибологические свойства наномодифицированной керамики TaN–Si₃N₄–SiAlON. Образцы керамики в виде дисков получены методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) с последующим горячим прессованием (ГП) при температуре 1600 °С и давлении 35 МПа. Структура и фазовый состав исследованы методами рентгеноструктурного анализа, растровой и просвечивающей электронной микроскопии и рамановской спектроскопии. Показано, что в условиях ГП химического взаимодействия дисперсных добавок с компонентами СВС-реакционных смесей TaN–Si₃N₄–Ta₃Si₃–YAG не происходит. Керамики характеризуются бимодальной микроструктурой, которая состоит из полиэдрических зерен *h*-TaN/*c*-TaN с размером около 3 мкм, окруженных субмикронными зёрнами Si₃N₄. Введение дисперсных добавок приводит росту твердости до 18,8 ГПа и трещиностойкости до 9,4 МПа·м^{1/2} при сохранении предела прочности при изгибе (на уровне 430–484 МПа) и теплопроводности (13,2–13,5 Вт/(м·К)). Трибологические испытания в условиях сухого трения показали снижение приведенного износа при введении углеродных нанотрубок до 7,08·10⁻⁶ мм³/(Н·м), что связано с ограничением роста зерен при ГП и образованием окисленных продуктов износа на основе на основе Ta₂O₅.

Ключевые слова: нитридная керамика, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, горячее прессование, механические свойства, трибологические характеристики

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (проект FSME-2025-0003).

Авторы выражают признательность за оказанную помощь сотрудникам МИСИС: А.А. Зайцеву (РФА), С.И. Рупасову (горячее прессование), П.А. Логинову (ПЭМ), Н.В. Швындиной (РЭМ).

Для цитирования: Муканов С.К., Романенко Б.Ю., Петржик М.И., Пацера Е.И., Иони Ю.В., Левашов Е.А. Получение методами СВС и горячего прессования бимодальной наномодифицированной керамики TaN–Si₃N₄–SiAlON с повышенными трещиностойкостью и износостойкостью. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2026;20(2):48–60. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2026-2-48-60>

Fabrication of bimodal nanomodified TaN–Si₃N₄–SiAlON ceramics with enhanced fracture toughness and wear resistance by self-propagating high-temperature synthesis and hot pressing

S. K. Mukanov¹✉, B. Yu. Romanenko¹, M. I. Petrzhik¹,

E. I. Patsera¹, Yu. V. Ioni², E. A. Levashov¹

¹National University of Science and Technology MISIS

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

²N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences

31 Leninskiy Prosp., Moscow 119071, Russia

✉ smukanov@misis.ru

Abstract. The effect of dispersed hexagonal boron nitride, reduced graphene oxide, and single-walled carbon nanotubes additives on the microstructure, physical, mechanical, and tribological properties of nanomodified TaN–Si₃N₄–SiAlON ceramics was investigated. Disk-shaped ceramic samples were fabricated by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) followed by hot pressing (HP) at 1600 °C under a pressure of 35 MPa. Their microstructure and phase composition were examined using X-ray diffraction, scanning and transmission electron microscopy, and Raman spectroscopy. The results showed that, under hot-pressing conditions, no chemical interaction was occurred between the dispersed additives and the components of the TaN–Si₃N₄–Ta₅Si₃–YAG SHS reaction mixtures. The ceramics had a microstructure consisting of polyhedral *h*-TaN/*c*-TaN grains approximately 3 μm in size, surrounded by submicron Si₃N₄ grains. The introduction of dispersed additives increased the hardness till 8.8 GPa and fracture toughness till 9.5 MPa·m^{1/2}, while the flexural strength remained within 430–484 MPa and the thermal conductivity within 13.2–13.5 W/(m·K). Tribological tests under dry sliding conditions showed that the addition of carbon nanotubes reduced the specific wear rate to 7.08·10⁻⁶ mm³/(N·m). This effect was attributed to the suppression of grain growth during hot pressing and the formation of oxidized wear products based on Ta₂O₅.

Keywords: nitride ceramics, self-propagating high-temperature synthesis, hot pressing, mechanical properties, tribological properties

Acknowledgements: This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the state assignment (project FSME-2025-0003).

The authors acknowledge the assistance of MISIS staff members A.A. Zaitsev with XRD analysis, S.I. Rupasov with hot pressing, P.A. Loginov with TEM analysis, and N.V. Shvyndina with SEM analysis.

For citation: Mukanov S.K., Romanenko B.Yu., Petrzhik M.I., Patsera E.I., Ioni Yu.V., Levashov E.A. Fabrication of bimodal nanomodified TaN–Si₃N₄–SiAlON ceramics with enhanced fracture toughness and wear resistance by self-propagating high-temperature synthesis and hot pressing. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2026;20(2):48–60. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2026-2-48-60>

Введение

Керамические композиционные материалы (ККМ) на основе нитридов переходных металлов привлекают значительное внимание благодаря сочетанию высокой твердости, прочности, низкой плотности, а также стойкости к окислению [1; 2]. Однако их практическое использование во многих конструктивных узлах ограничено склонностью к хрупкому разрушению и низкой износостойкостью [3].

Одним из вариантов преодоления указанных недостатков является разработка высокоплотных керамических композитов с гетерофазной структурой, обладающих комплексом улучшенных механических свойств и расширенным функциональным потенциалом для применения в атомной

энергетике, двигателестроении и других отраслях промышленности [4; 5].

Высокоплотные керамические материалы с контролируемой бимодальной структурой получают при использовании добавок оксида иттрия Y₂O₃ и алюмоиттриевого граната Y₃Al₅O₁₂ (YAG), активирующих спекание [6–9]. При этом в условиях жидкофазного спекания образуются оболочки зерен из аморфной фазы Y–Si–Al–O–N, которые препятствуют росту керамических зерен, способствуют формированию ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры и повышают плотность ККМ [8–10].

Значительного улучшения свойств можно достичь путем формирования УМЗ-структуры ККМ, применяя самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) с последующим горячим пресс-

сованием (ГП) или искровым плазменным спеканием (ИПС) продуктов СВС [7–9]. Однако важным вопросом является поиск оптимальной концентрации, размеров и способа введения в порошковую смесь активаторов спекания с учетом их совместимости и возможности химического взаимодействия с керамической шихтой. В работах [8; 9] определены оптимальные концентрации спекающей добавки YAG при консолидации СВС-порошковых смесей TaN–Si₃N₄–Ta₃Si₃, которые способствовали уменьшению в 3–4 раза среднего размера зерен и улучшению механических свойств.

Трибологические характеристики при этом приобретают решающее значение при использовании ККМ в узлах трения [11]. В условиях сухого скольжения для большинства керамик характерны высокие значения коэффициента трения (до $f = 0,8 \div 0,9$), что сопровождается интенсивным износом контактных поверхностей [2; 12].

Для улучшения механических и трибологических характеристик ККМ перспективно введение функциональных микродобавок, к числу которых относятся однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ), гексагональный нитрид бора (*h*-BN) и восстановленный оксид графена (ВОГ) [1; 13–21]. При этом равномерное распределение микродобавок в объеме керамической матрицы является критически важным условием повышения эксплуатационных свойств, поскольку агломерация частиц приводит к формированию концентраторов напряжений [3; 22] и снижению свойств керамики.

В ряде работ отмечается, что добавки слоистых, в том числе атомно-слоистых соединений, улучшают трибологические характеристики керамических материалов в условиях сухого трения [23–25]. При этом высокое содержание этих легирующих добавок отрицательно сказывается на износостойкости керамики [26].

Результаты многочисленных исследований демонстрируют заметное влияние добавок *h*-BN на коэффициент трения нитридной керамики Si₃N₄ при сухом трении при комнатной температуре. В частности, в работе [27] установлено, что с увеличением содержания *h*-BN до 20 об. % коэффициент трения трибологической пары Si₃N₄/сталь GCr15 монотонно уменьшается с 0,7 до 0,3 за счет образования трибопленки из H₃BO₃ и SiO₂. Похожий эффект наблюдается в исследовании [25] при сухом трении керамик Si₃N₄/Si₃N₄ с добавлением 10, 18 и 25 об. % *h*-BN. Причем минимальные значения коэффициента трения ($f = 0,67$) достигались при параллельной ориентации пластин *h*-BN относительно контактной поверхности.

В то же время необходимо учитывать, что высокая доля *h*-BN сопряжена со снижением твердости ком-

позитов. Так, согласно данным [24], добавка *h*-BN (1, 3 и 5 мас. %) в спеченную керамику Si₃N₄-YAG приводит к резкому падению твердости с 14,2 ГПа (при 1 мас. % *h*-BN) до 7,4 ГПа (при 5 мас. % *h*-BN). При этом происходит незначительное изменение коэффициента трения (от 0,73 до 0,64) в паре с керамическим контртелом Si₃N₄. При содержании 1 мас. % *h*-BN наблюдается повышение (на 78 %) износостойкости керамики по сравнению с чистым Si₃N₄.

Целью данной работы являются получение и исследование керамических материалов на основе TaN–Si₃N₄–SiAlON в зависимости от содержания в них модифицирующих добавок *h*-BN, ВОГ, ОУНТ.

Материалы и методы

В качестве основных исходных компонентов для получения реакционных смесей использованы порошки тантала (TaПМ; $d < 40$ мкм; 98,5 %), кремния (измельченный монокристаллический кремний КЭФ-4.5; $d < 63$ мкм; 99 %), сажи (П804Т; $d < 0,2$ мкм; 99,5 %). Изготовление порошка YAG (99 %) осуществляли методом реакционного спекания чистых оксидов в соотношении 57 мас. % Y₂O₃ и 43 мас. % Al₂O₃ и последующим измельчением до фракции $d < 2$ мкм.

В качестве модифицирующих добавок применяли порошки *h*-BN (ТУ 2-036-707-77; $d < 6$ мкм; 99,8 %), ВОГ ($d < 100$ мкм; 98,5 %, производитель – ИОНХ РАН) и ОУНТ ($d = 1 \div 2$ нм; длина > 5 мкм; 99,8 %; торговая марка TUBALL производства ООО «ОКСиАл», Россия). Оксид графена получали по методике, описанной в работе [28], а порошок ВОГ – обработкой в сверхкритическом изопропанол, согласно [29].

Реакционные смеси 14,4 Si + 85,6 Ta (мас. %) готовили путем высокоэнергетической механической обработки (ВЭМО) в планетарной центробежной мельнице (ПЦМ) «Активатор-4М» (машиностроительный завод «Активатор», г. Новосибирск). ВЭМО проводили при скорости вращения барабанов 600 об/мин в течение 5 мин. Соотношение масс размольных тел и компонентов смеси составляло 10:1.

Для синтеза в режиме фильтрационного горения реакционную смесь засыпали в бумажный стакан цилиндрической формы диаметром 15 мм и высотой 30 мм. Синтез проводили в СВС-газостате при давлении азота 60 МПа, при этом реакционную камеру предварительно продували азотом. После достижения заданного давления азота инициировали процесс горения с помощью вольфрамовой спирали, которая соприкасалась с верхней поверхностью реакционной смеси. Температуру (T_r) и скорость (U_r) горения контролировали W–Re-микротермопарами, которые размещали внутри реакционной смеси. Измельчение

продуктов синтеза осуществляли в ПЦМ Pulverisette 5 (Dr. Fritsch, Германия) с использованием полиуретановых барабанов и размольных тел из Si₃N₄. После этого в тех же барабанах домешивали спекающую добавку 5 мас. % YAG, а также дисперсные добавки *h*-BN, BOG и ОУНТ в количестве от 0,1 до 1,0 мас. %. Полученные гетерофазные СВС-порошки просеивали через сито с номинальным размером ячеек 45 мкм.

Образцы керамики в виде дисков диаметром 30 и 50 мм и толщиной 5 мм получали из порошковых смесей путем консолидации на горячем прессе DSP-515 SA (Dr. Fritsch, Германия) в среде азота при скорости нагрева 50 °С/мин, температурах изотермической выдержки 1500 и 1600 °С, давлении прессования 35 МПа и продолжительности изотермической выдержки 10 мин.

Рентгеноструктурный фазовый анализ (РСФА) проводили на дифрактометре D2 PHASER (Bruker, Германия) с использованием излучения CuK_α (1,5418 Å) в диапазоне углов 2θ = 10–120°. Для количественной оценки фазового состава применяли базу данных PDF-2 и метод корундовых чисел (Reference Intensity Ratio).

Микроструктурные исследования осуществляли методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе S-3400N (Hitachi, Япония), оснащенном энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (ЭДС) NORAN System 7 Xray Microanalysis System (Thermo Scientific, США) для анализа химического состава структурных составляющих. Исследования тонкой структуры керамики проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM-2100 (JEOL, Япония). Ламели из образцов для ПЭМ-исследований вырезали методом фокусированного ионного пучка (ФИП) на установке Quanta 200 3D FIB (FEI Company, США). Регистрацию спектров комбинационного рассеяния консолидированных образцов, а также продуктов износа осуществляли на Раман-спектрометре EnSpectr R532 (ООО «Спектр-М», Россия).

Твердость по Виккерсу (HV_{10}) измеряли на твердомере HVS-50 (Time Group Incorporated, Китай) при нагрузке на индентор 100 Н. Трещиностойкость рассчитывали с использованием модели Эванса [30] по длине трещин, образовавшихся в углах отпечатка, по формуле

$$K_{Ic} = \frac{0,16l}{k} - 1,5HV_{10}\sqrt{k}, \quad (1)$$

где k – полудиаметр отпечатка, l – половина длины трещины.

Прочность на изгиб определяли на универсальной испытательной машине LF100kN («Walter+Bai» AG, Швейцария) с использованием стандартных образ-

цов в форме штабиков прямоугольного сечения 4×3 мм и длиной 35 мм. Испытания проводили в соответствии с международным стандартом ISO 14704:2016. Расстояние между опорами в процессе испытаний по схеме трехточечного изгиба составляло 25 мм, скорость перемещения траверсы при нагружении – 0,5 мм/мин.

Гидростатическую плотность ($\rho_{гидр}$) определяли с помощью аналитических весов AND1 GR-202 (A&D, Япония), истинную плотность ($\rho_{пик}$) – на гелиевом пикнометре AccuPyc 1340 (Micromeritics, США). Остаточную пористость рассчитывали по формуле

$$P_{ост} = \left(1 - \frac{\rho_{гидр}}{\rho_{пик}}\right) \cdot 100 \%. \quad (2)$$

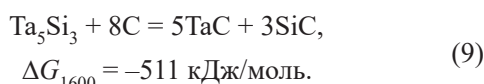
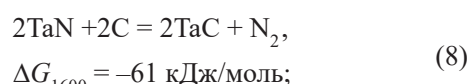
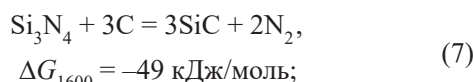
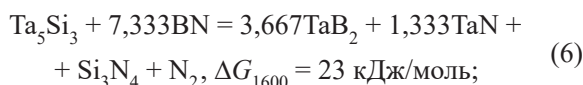
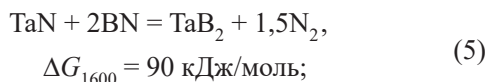
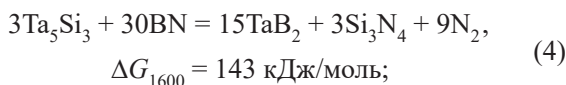
Теплоемкость (C_p) керамики измеряли на приборе DSC 404 C Pegasus (NETZSCH, Германия) в диапазоне температур от 25 до 600 °С. Температуропроводность (α) определяли методом лазерной вспышки на приборе LFA 457 MicroFlash (NETZSCH, Германия). Теплопроводность (λ) рассчитывали исходя из экспериментально измеренных значений теплоемкости, температуропроводности и гидростатической плотности образцов:

$$\lambda = \alpha C_p \rho_{гидр}. \quad (3)$$

Трибологические испытания образцов выполнены методом измерительного скольжения на автоматизированной машине трения (трибометре) TRIBOMETER (CSM Instruments, Швейцария). Испытания проводили с использованием вращательного движения по схеме «неподвижный стержень – вращающийся диск» при комнатной температуре на воздухе в соответствии с ASTM G99-23. В качестве контртела применяли стандартный шарик диаметром 3 мм из спеченного оксида алюминия Al₂O₃. Испытания проводили при скорости скольжения 0,8 м/с, нагрузке 5 Н и дистанции 60 тыс. циклов. Объем изношенного материала определяли с помощью оптического профилометра WYKO NT1100 (Veeco, США). Геометрию пятна износа контртела изучали после испытания, используя оптический микроскоп Axiovert CA25 (Karl Zeiss, Германия).

Результаты и их обсуждение

Для оценки химического взаимодействия продуктов синтеза TaN–Si₃N₄–Ta₅Si₃ с добавками *h*-BN, BOG и ОУНТ с помощью программного обеспечения HSC Chemistry 6 (Metso Outotec, Финляндия) построены температурные зависимости энергии Гиббса (ΔG_T). При температуре горячего прессования 1600 °С значения ΔG_T реакций (4)–(9) составили:



Расчет изобарно-изотермического потенциала химического взаимодействия между компонентами гетерофазных СВС-порошков показал, что в исследуемом интервале температур возможно протекание реакции (9) между углеродом и силицидом тантала Ta_5Si_3 с образованием карбидов TaC и SiC. При температурах выше 1200 °C возможно взаимодействие углерода с TaN с образованием карбида тантала TaC по реакции (8), а выше 1450 °C – химическая реакция (7) с Si_3N_4 с образованием SiC. Таким образом, в интервале температур от 1400 до 1700 °C химические реакции соединений TaN– Si_3N_4 – Ta_5Si_3 с *h*-BN термодинамически маловероятны. В то же время

углерод может взаимодействовать с керамическими фазами с образованием карбидов тантала и кремния. Помимо результатов термодинамического анализа необходимо учитывать и кинетические факторы – такие, как скорость диффузии реагентов, изменение объемной доли границ раздела между компонентами, масштаб гетерогенности смеси и др. Высокие удельные поверхности ВОГ и ОУНТ могут снизить кинетические барьеры, обеспечив протекание реакций.

Изображения, полученные на растровом и просвечивающем электронных микроскопах, демонстрирующие морфологию дисперсных добавок и соответствующие им электронные дифракции, приведены на рис. 1.

Экспериментальные исследования взаимодействия продуктов синтеза с дисперсными добавками выполнены в условиях горячего прессования при температурах 1500 и 1600 °C. Согласно [9], данный температурный режим обеспечивает консолидацию керамики до минимальной остаточной пористости. При температуре 1500 °C образцы имели пористость 4–6 %, что указывает на незавершенность консолидации. Повышение температуры изотермической выдержки до 1600 °C привело к интенсификации диффузионных процессов и снижению пористости до значений менее 1 %.

На рис. 2, *a–в* приведены спектры комбинационного рассеяния света на керамиках, полученных при температуре 1600 °C. Пики комбинационного рассеяния, соответствующие *h*-BN, ВОГ, ОУНТ, хорошо различимы на спектрах и служат подтверждением того, что дисперсные добавки сохраняют свою структурную целостность в процессе горячего прессова-

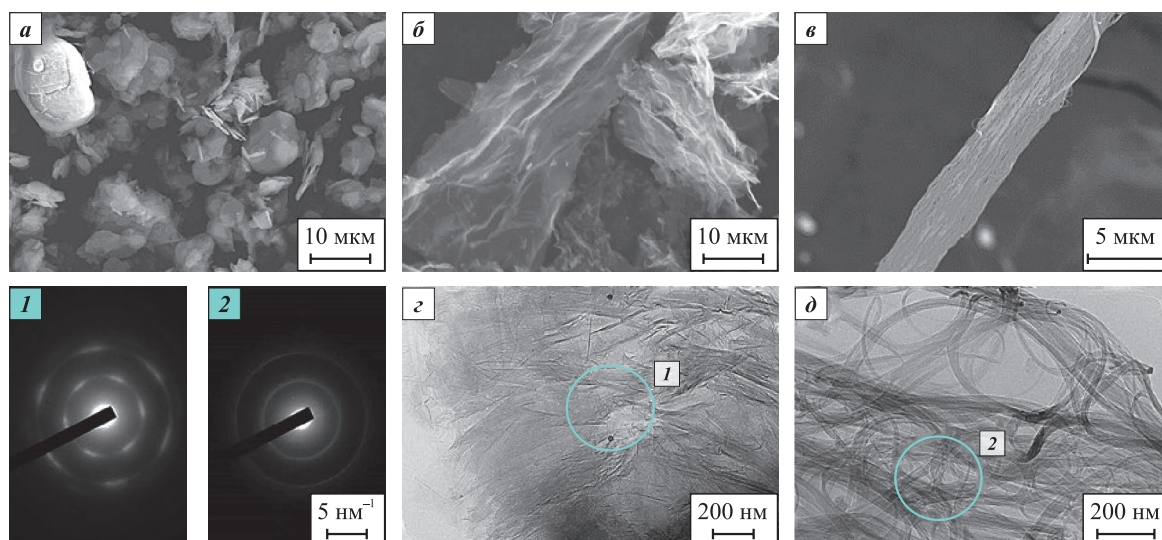


Рис. 1. Изображения порошка *h*-BN (*a*), ВОГ (*б*, *з*) и ОУНТ (*в*, *д*), снятые в состоянии свободной насыпки
На вставке приведены электронные дифракции соответствующих областей ВОГ (1) и ОУНТ (2)

Fig 1. Images of *h*-BN powder (*a*), rGO (*б*, *з*), and SWCNTs (*в*, *д*) in the loose powder state
Insets show electron diffraction patterns from the corresponding areas of rGO (1) and SWCNTs (2)

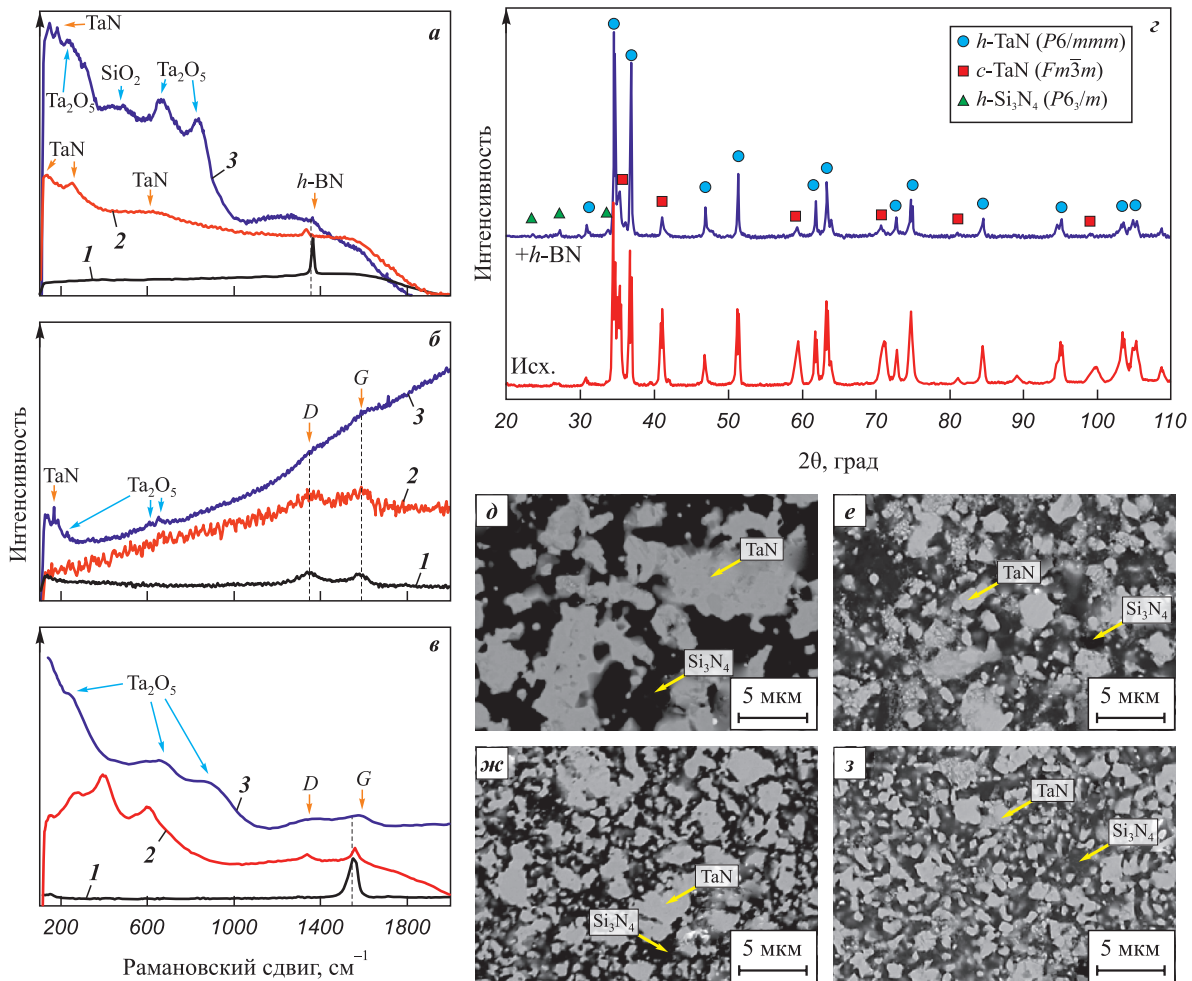


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния от керамики TaN–Si₃N₄–SiAlON с добавками h-BN (а), ВОГ (б), ОУНТ (в) и продуктов их износа; типичные дифрактограммы (г) и РЭМ-изображения микроструктуры исходной ГП-керамики (д) и керамик с дисперсными добавками h-BN (е), ВОГ (ж), ОУНТ (з)
 1 – добавка, 2 – ГП-керамика, 3 – продукты износа

Fig. 2. Raman spectra of TaN–Si₃N₄–SiAlON ceramics with h-BN (a), rGO (б), and SWCNT (в) additives and of their wear debris; representative XRD patterns (г) and SEM images of the microstructure of the as-hot-pressed ceramics (д) and ceramics with dispersed h-BN (е), rGO (ж), and SWCNTs (з)
 1 – additive, 2 – hot-pressed ceramic, 3 – wear debris

ния. Положения пиков от добавок в ГП-керамиках несколько смещены в область меньших волновых чисел относительно пиков исходных добавок. Такие сдвиги могут быть обусловлены внутренними напряжениями и деформацией кристаллической решетки.

На рис. 2, г представлены дифрактограммы исходной керамики и керамики, легированной дисперсными добавками. Видно, что все образцы состоят из нитридов тантала гексагональной и кубической модификаций h-TaN и c-TaN, а также гексагонального Si₃N₄. Отсутствие фазы Ta₅Si₃, вероятно, связано с его взаимодействием в процессе горячего прессования с углеродом графитовой пресс-формы.

На рис. 2, д–з приведены РЭМ-изображения структуры консолидированных образцов ГП-керамики, в том числе с добавками h-BN, ВОГ и ОУНТ

в количестве 0,5 мас. %. Для всех образцов характерно наличие двух структурных составляющих: полиэдрических зерен h-TaN/c-TaN (светлые области) и зерен Si₃N₄/SiAlON (темные области). Исходная керамика характеризуется средним размером структурных составляющих ~15 мкм, введение добавок приводит к значительному измельчению структуры ГП-образцов до 3 мкм.

На рис. 3 представлены ПЭМ-изображения структуры и картины микродифракции электронов, снятые с характерных областей. Во всех образцах выявлены зерна TaN в гексагональной (до ~3 мкм) и кубической (до ~0,2 мкм) модификациях, окруженные мелкими зернами β-Si₃N₄. Анализ картин электронной дифракции (вставка на рис. 3, а) всех образцов показал наличие аморфной прослойки. Наиболее вероятно,

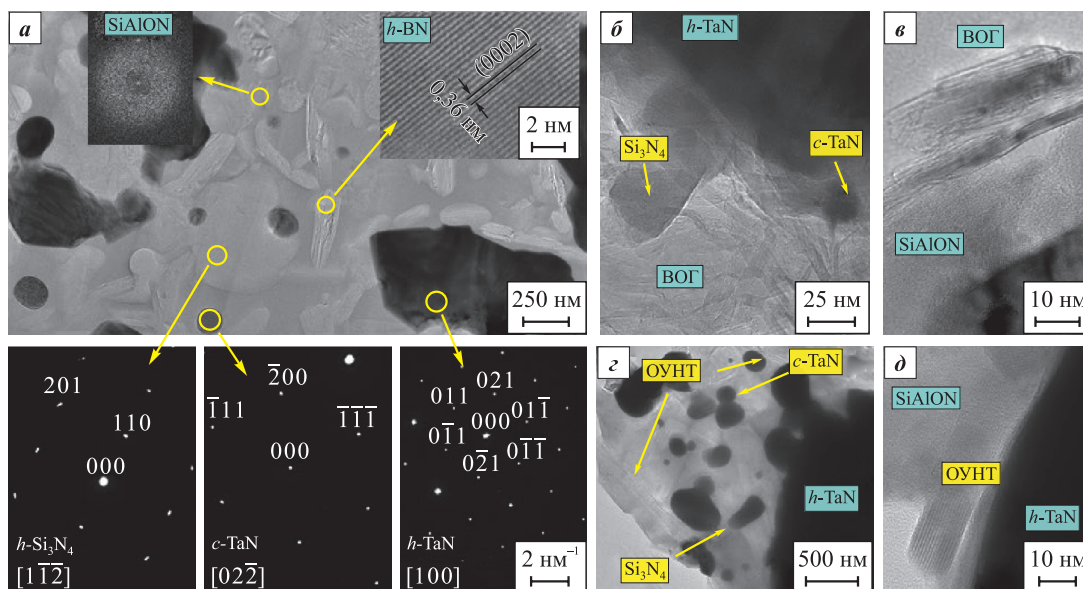


Рис. 3. ПЭМ-изображения микроструктуры и соответствующие электронные дифракции ламели из ГП-образца с добавкой *h*-BN (а); характерные изображения высокого разрешения керамик с добавками ВОГ (б, е) и ОУНТ (з, д)

Fig. 3. TEM images of the microstructure and corresponding electron diffraction patterns of a lamella from the hot-pressed sample with an *h*-BN additive (a); representative high-resolution images of ceramics with rGO (b, e) and SWCNT (z, d) additives

что данная фаза представляет собой Y-содержащий SiAlON, сформировавшийся вследствие взаимодействия частиц Si₃N₄ и YAG при ГП. ПЭМ-исследования подтвердили присутствие частиц *h*-BN (см. рис. 3, а) чешуйчатой морфологии толщиной 50–100 нм и длиной до ~0,5 мкм со слоистой структурой, что свидетельствует о сохранности дисперсной добавки *h*-BN в условиях горячего прессования при 1600 °С.

Состояние углеродных добавок (ВОГ и ОУНТ) анализировали на порошках, полученных измельчением ГП-образцов. В образцах с ВОГ (рис. 3, б, е) зафиксирована графеноподобная слоистая структура толщиной ~3,5 нм ($d_{002} = 0,430$ нм и $d_{200} = 0,210$ нм), что указывает на отсутствие их взаимодействия с компонентами керамической матрицы. Частицы ОУНТ также сохраняются в виде вытянутых полос в межзеренных областях (рис. 3, з, д).

Механические и теплофизические свойства бимодальной керамики TaN–Si₃N₄–SiAlON представлены в табл. 1.

Введение в керамику добавки *h*-BN повышает твердость до 16,7 ГПа и трещиностойкость до 8,0–8,5 МПа·м^{1/2}. Добавка ВОГ увеличивает твердость до 18,8 ГПа и трещиностойкость до 9,4 МПа·м^{1/2}. Твердость образцов при добавлении ОУНТ составила 18 ГПа, но при этом снизилась трещиностойкость до 6,7 МПа·м^{1/2}. Предел прочности при изгибе образцов с дисперсными добавками находится в диапазоне от 430 до 480 МПа, что сопоставимо с прочностью керамики без добавок (503 МПа). Эти добавки не оказали существенного влияния на коэффициент теплопроводности, значения которого находятся в интервале 13,2–13,5 Вт/(м·К).

В табл. 2 и на рис. 4 представлены результаты трибологических испытаний модифицированной керамики TaN–Si₃N₄–SiAlON. В условиях сухого трения керамика без добавок в паре с керамическим контролем Al₂O₃ характеризуется стабильным коэффициентом трения ($f = 0,72$). Более высокие его значения ($f = 0,78$) отмечены для керамики с добавкой ВОГ,

Таблица 1. Свойства бимодальной керамики TaN–Si₃N₄–SiAlON

Table 1. Properties of bimodal TaN–Si₃N₄–SiAlON ceramics

Образец	Твердость HV ₁₀ , ГПа	Трещиностойкость K _{Ic} , МПа·м ^{1/2}	Прочность на изгиб σ _b , МПа	Теплопроводность λ, Вт/(м·К)
Без добавки	14,8 ± 0,4	8,0 ± 0,7	503 ± 24	13,4
+ 0,5 % BN	16,7 ± 0,5	8,5 ± 0,6	430 ± 16	13,2
+ 0,5 % ВОГ	18,8 ± 0,6	9,4 ± 0,7	484 ± 18	13,5
+ 0,5 % ОУНТ	18,0 ± 0,3	6,7 ± 0,2	480 ± 18	13,2

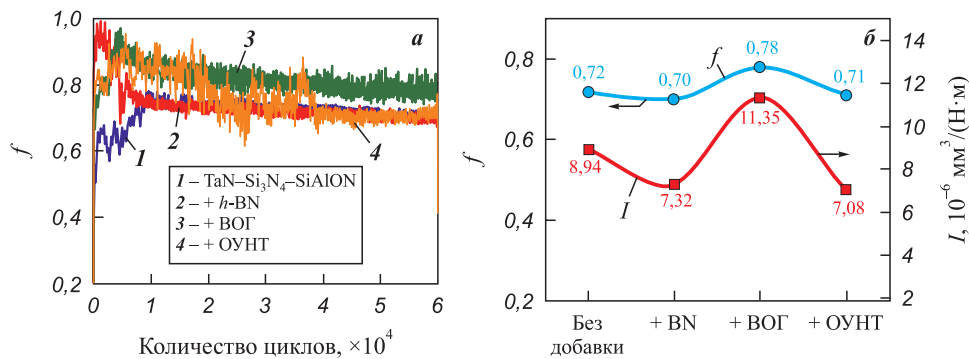


Рис. 4. Экспериментальные зависимости коэффициента трения от количества циклов (а) и влияние добавок *h*-BN, BOГ, ОУНТ в количестве 0,5 мас. % на трибологические характеристики керамики TaN–Si₃N₄–SiAlON (б)

Fig. 4. Experimental dependences of the coefficient of friction on the number of cycles (a) and the effect of *h*-BN, rGO, and SWCNT additives at a content of 0.5 wt. % on the tribological characteristics of TaN–Si₃N₄–SiAlON ceramics (b)

Таблица 2. Влияние дисперсных добавок на трибологические свойства керамики TaN–Si₃N₄–SiAlON

Table 2. Effect of dispersed additives on the tribological properties of TaN–Si₃N₄–SiAlON ceramics

Образец	Приведенный износ <i>I</i> , 10 ⁻⁶ мм ³ /(Н·м)		Коэффициент трения <i>f</i>	
	Образец	Контртело	Средний	Конечный
Без добавки	8,94	4,82	0,72	0,72
+ 0,5 % <i>h</i> -BN	7,32	4,84	0,74	0,70
+ 0,5 % BOГ	11,35	3,99	0,81	0,78
+ 0,5 % ОУНТ	7,08	3,79	0,77	0,71

что одновременно сопровождается ростом величины приведенного износа. Минимальные значения приведенного износа – $I = (7,08 \div 7,32) \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$ – получены в случае керамики с *h*-BN и ОУНТ (рис. 4, б), что на 22 % ниже по сравнению с керамикой без дисперсных добавок. Следует отметить, что в ходе испытаний керамики с ОУНТ зафиксирован продолжительный период приработки длительностью около 38 тыс. циклов (3260 м), после которого коэффициент трения стабилизируется до $f = 0,71$ (рис. 4, а).

На рис. 5 показаны РЭМ-изображения пятна износа контртела Al₂O₃ после скольжения по керамике TaN–Si₃N₄–SiAlON с разными типами дисперсных добавок. Для этих образцов испытания вызвали повышенный износ контртела (от $3,79 \cdot 10^{-6}$ до $4,82 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$). При этом пятно износа (рис. 5, а–е) имеет гладкую поверхность без явных следов налипания. С другой стороны, повышенный износ контртела может быть обусловлен высокой твердостью керамик (см. табл. 1) и интенсивным абразивным воздействием выкрашенных твердых частиц. Также в области контакта обнаружены отдельные фрагменты трибооксидов и локальное налипание микроволокон размером до 1 мкм. По данным ЭДС (табл. 3, обл. 1–3) принципиальных отличий в составе продуктов износа для керамик с разными дисперсными добавками не обнаружено.

На рис. 2, а–в представлены спектры комбинационного рассеяния продуктов износа керамики, на которых видны следы интенсивной фотолюминесценции, накладывающиеся на пики комбинационного рассеяния. Тем не менее анализ продуктов износа показал присутствие добавок, колебания от которых отмечены при $\sim 1360 \text{ см}^{-1}$ (*h*-BN, рис. 2, а), ~ 1357 и $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$ (BOГ, рис. 2, б), $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$ (ОУНТ, рис. 2, в). Также все спектры свидетельствуют о преобладании трибооксидов Ta₂O₅ [31; 32], формирующихся при окислении продуктов износа матричных зерен. Причем ширина этих пиков, особенно в образце с ОУНТ, может быть обусловлена аморфной структурой Ta₂O₅ [33]. Примечательно, что острые пики $\sim 497 \text{ см}^{-1}$, обусловленные колебаниями атомов

Таблица 3. Данные ЭДС продуктов износа, налипших на контртело (см. рис. 5)

Table 3. EDS data for wear debris adhered to the counterbody (see Fig. 5)

Область	Концентрация, ат. %					
	O	Al	Ta	Si	C	Y
1	58,7	38,7	0,8	1,6	–	0,2
2	57,5	37,2	0,9	1,8	2,5	0,1
3	63,0	25,2	3,7	7,7	–	0,4

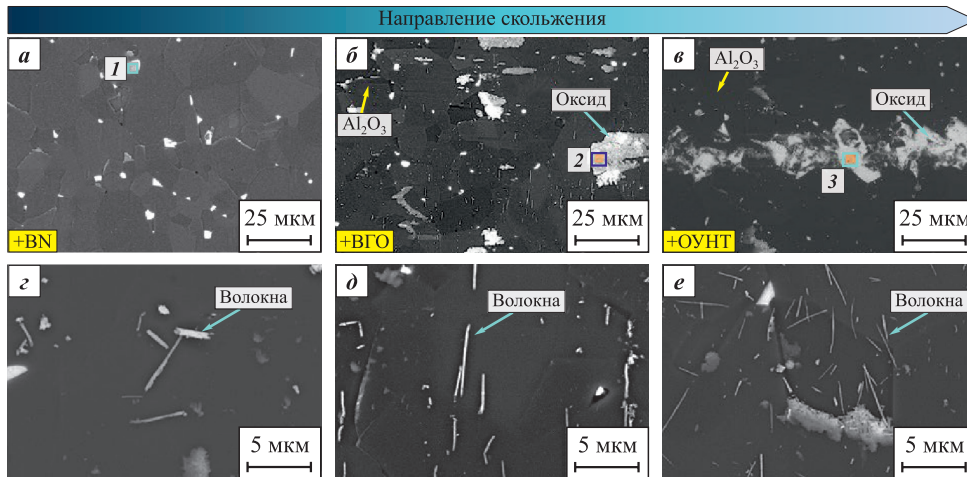


Рис. 5. Увеличенные РЭМ-изображения пятна износа контртела Al_2O_3 после скольжения по керамике $\text{TaN-Si}_3\text{N}_4\text{-SiAlON}$ с добавками $h\text{-BN}$ (а, з), ВОГ (б, д), ОУНТ (в, е)

Fig. 5. High-magnification SEM images of the wear scar on the Al_2O_3 counterbody after sliding against $\text{TaN-Si}_3\text{N}_4\text{-SiAlON}$ ceramic with $h\text{-BN}$ (a, z), rGO (б, д), and SWCNT (в, е) additives

Si–O–Si, характерны только для образца с $h\text{-BN}$ (см. рис. 2, а), обладающего сочетанием низких значений коэффициента трения (0,70) и приведенного износа ($7,32 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$).

Изображения поверхности дорожек износа и продуктов износа в зависимости от типа добавок в керамике $\text{TaN-Si}_3\text{N}_4\text{-SiAlON}$ показаны на рис. 6–8.

Для керамики с добавкой $h\text{-BN}$ (рис. 6, а–в) при скольжении шарика Al_2O_3 формируется сравнительно гладкая поверхность дорожки износа, в которой видны отдельные разрушенные частицы TaN (рис. 6, б). В керамике с ВОГ доля разрушенных зерен увеличивается (рис. 7, а–в), что согласуется с повышенным коэффициентом трения (0,78) и высо-

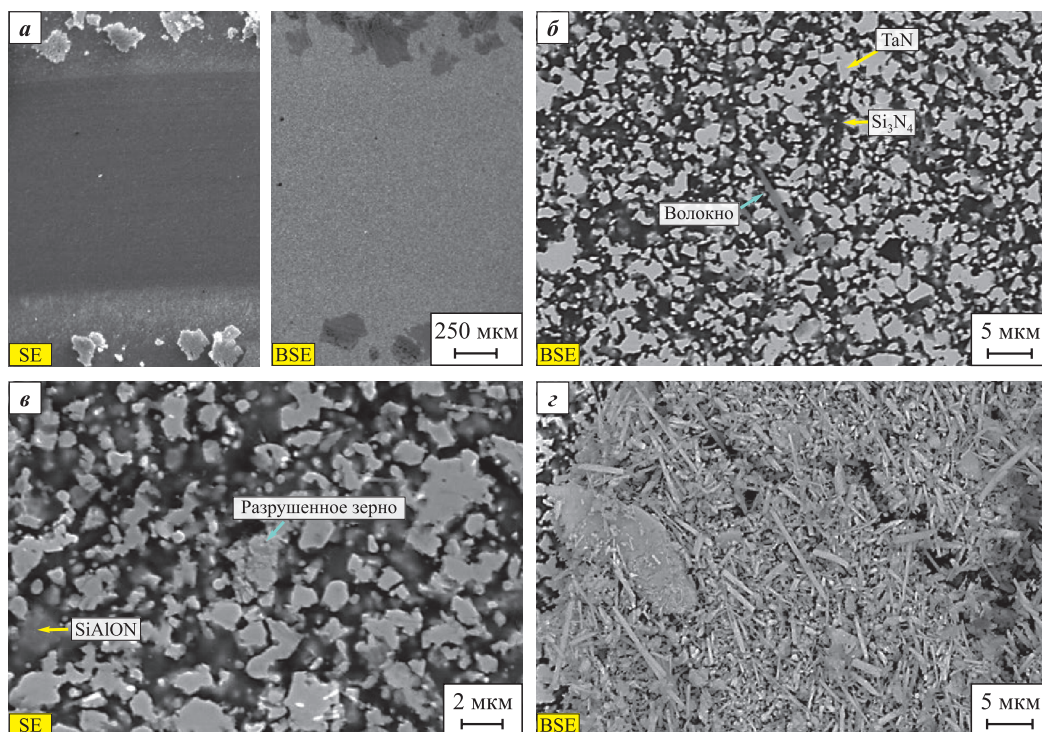


Рис. 6. РЭМ-изображения дорожек износа образца $\text{TaN-Si}_3\text{N}_4\text{-SiAlON}$ с дисперсной добавкой $h\text{-BN}$ (а–в), а также продуктов износа вне дорожки (з)

Fig. 6. SEM images of wear tracks on the $\text{TaN-Si}_3\text{N}_4\text{-SiAlON}$ sample with a dispersed $h\text{-BN}$ additive (a–v) and wear debris outside the wear track (z)

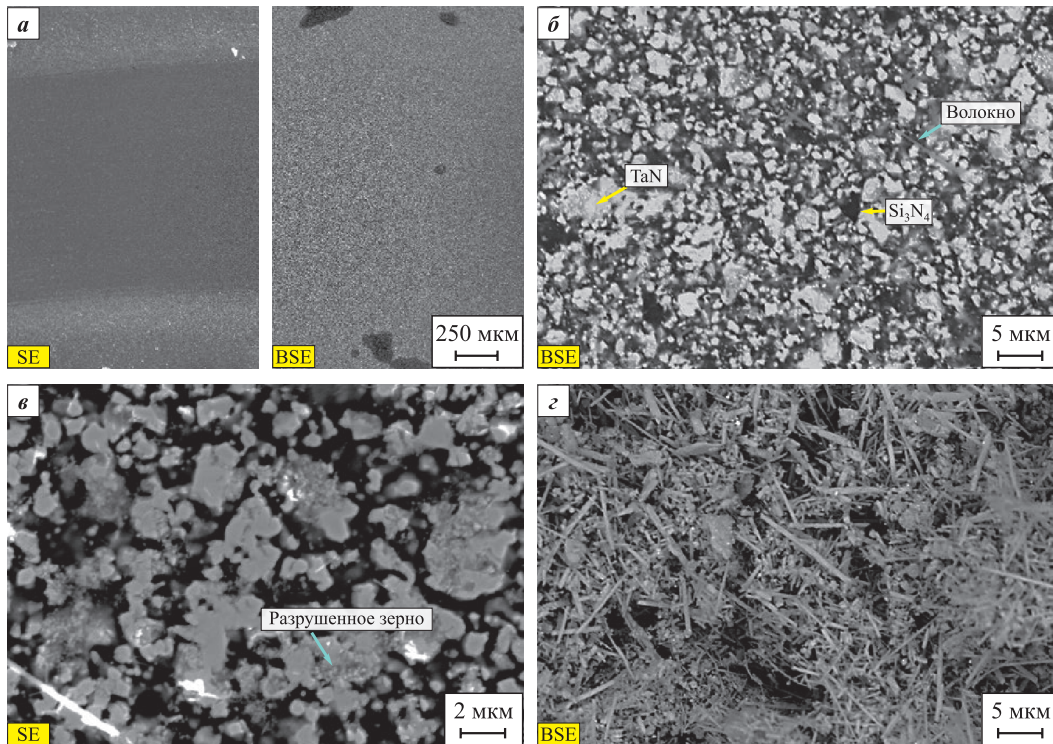


Рис. 7. РЭМ-изображения дорожек износа образца TaN–Si₃N₄–SiAlON с дисперсной добавкой ВОГ (а–в), а также продуктов износа вне дорожки (z)

Fig. 7. SEM images of wear tracks on the TaN–Si₃N₄–SiAlON sample with a dispersed rGO additive (а–в) and wear debris outside the wear track (z)

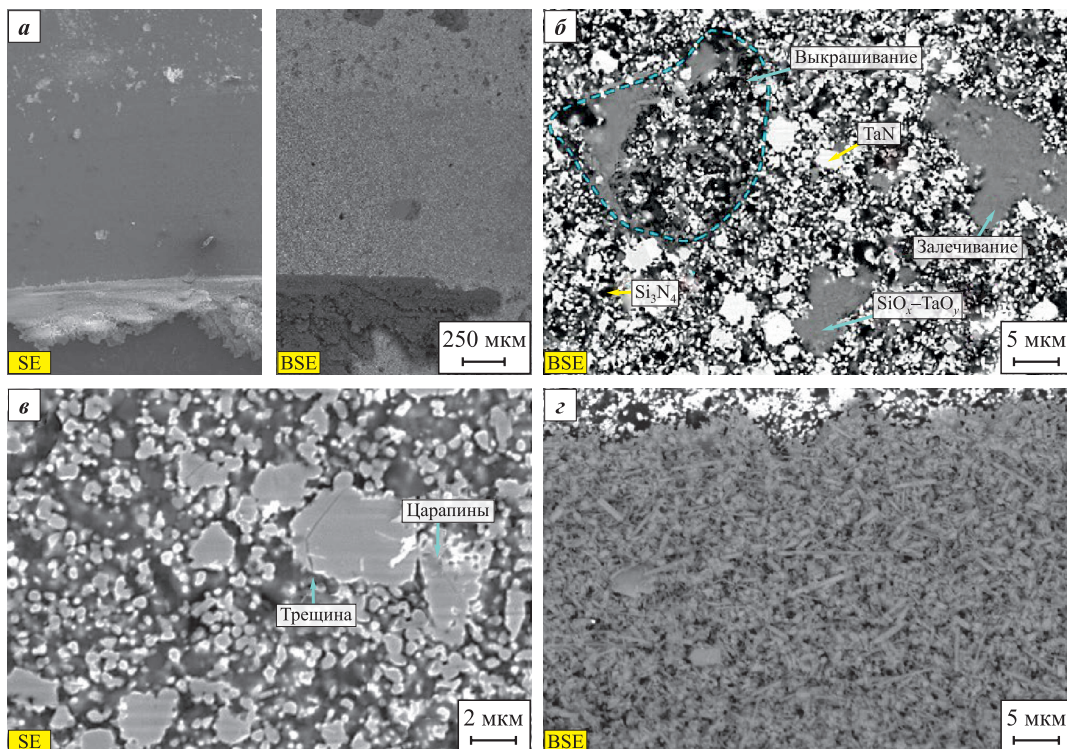


Рис. 8. РЭМ-изображения дорожек износа образца TaN–Si₃N₄–SiAlON с дисперсной добавкой ОУНТ (а–в), а также продуктов износа вне дорожки (z)

Fig. 8. SEM images of wear tracks on the TaN–Si₃N₄–SiAlON sample with a dispersed SWCNT additive (а–в) and wear debris outside the wear track (z)

ким значением трещиностойкости ($9,4 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$). Таким образом, скалывание отдельных зерен является альтернативным каналом деформации, реализация которого исключает образование и распространение трещин.

Напротив, в дорожке износа керамики с ОУНТ (рис. 8, а–в) наблюдается значительное количество очагов выкрашивания (рис. 8, б), что коррелирует с наименьшей вязкостью разрушения ($6,7 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$). Это хорошо согласуется с наблюдаемыми высокоамплитудными скачками коэффициента трения на протяжении первых ~ 40 тыс. циклов (см. рис. 4, а). Далее, по мере накопления и уплотнения трибооксидов на основе Ta_2O_5 , происходит залечивание образованных кратеров, что является причиной стабилизации коэффициента трения и его выхода на установившийся уровень (0,71).

Независимо от типа добавок продукты износа в бороздке износа (рис. 6, з, рис. 7, з, рис. 8, з), как правило, имеют форму волокон. Волокна диаметром менее 1 мкм (см. рис. 5) также обнаружены в пятне износа шарика. Механизм их образования можно описать как разрушение фрагментов оксидного слоя под действием циклических напряжений: сжимающих – перед контртелом и растягивающих – за ним. Под действием накопленных внутренних напряжений отслоившиеся фрагменты оказываются в зоне контакта и приобретают форму волокон, как сообщалось в [12; 34]. Однако в данном случае их количество и размеры недостаточны для образования «третьего тела», понижающего коэффициент трения. Другой причиной этого может быть одновременное образование абразивных частиц из-за разрушения хрупких пленок оксида кремния, что увеличивает локальные контактные напряжения. Этим могут быть объяснены более высокий износ контртела – $(3,25 \div 4,84) \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$ – и повышенный коэффициент трения (0,72–0,78).

Выводы

1. Показано, что в условиях горячего прессования при температуре $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 35 МПа не происходит химического взаимодействия дисперсных добавок $h\text{-BN}$, VOG , ОУНТ с соединениями керамической матрицы $\text{TaN-Si}_3\text{N}_4\text{-Ta}_5\text{Si}_3\text{-YAG}$, что позволило получить беспористые бимодальные керамические композиты с размером зерен менее 3 и 1 мкм.

2. Дискретное армирование керамики фазами с наноразмерной слоистой структурой приводит к улучшению одновременно механических, трибологических и физических свойств. Модифицированные керамики характеризуются твердостью $16,7\text{--}18,8 \text{ ГПа}$, прочностью на изгиб $430\text{--}484 \text{ МПа}$, трещиностойкостью $6,7\text{--}9,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ и теплопроводностью $13,2\text{--}13,5 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$.

3. Изучено влияние дисперсных добавок на трибологическое поведение керамики в условиях сухого трения. Добавка ОУНТ оказывает наиболее позитивное влияние на снижение приведенного износа от $8,94 \cdot 10^{-6}$ до $7,08 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$. Причиной улучшения трибологических свойств является ингибирование роста зерен при ГП и заполнение (залечивание) дефектов окисленными продуктами износа при трибоиспытаниях.

Список литературы / References

1. Nieto A., Bisht A., Lahiri D., Zhang C., Agarwal A. Graphene reinforced metal and ceramic matrix composites: A review. *International Materials Reviews*. 2016;62(5): 241–302. <https://doi.org/10.1080/09506608.2016.12194>
2. Zhang W. A review of tribological properties for boron carbide ceramics. *Progress in Materials Science*. 2020;116:100718. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100718>
3. Hvizdoš P., Vencl A. Ceramic matrix composites with carbon nanophases: development, structure, mechanical and tribological properties and electrical conductivity. *Encyclopedia of Materials: Composites*. 2021;2:116–133. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11858-2>
4. Palmero P. Structural ceramic nanocomposites: A review of properties and powders synthesis methods. *Nanomaterials*. 2015;5(2):656–696. <https://doi.org/10.3390/nano5020656>
5. Prajapati P.K., Bapanapalle C.O., Biswas P., Sadhu K.K., Sahoo R.R., Mandal N. Cutting performance, failure mechanisms and tribological properties of MWCNT-reinforced ZTA-MgO ceramic inserts in high-speed machining of hardened AISI-4340 steel. *Diamond and Related Materials*. 2025;153:112094. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2025.112094>
6. Flores-Martinez N., Ouamara L., Remondiere F., Jouin J., Fiore G., Oriol S., Rossignol S. Synthesis and robocasting of YAG xerogel: one-step conversion of ceramics. *Scientific Reports*. 2022;12(1):8454. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-12204-6>
7. Kašiarová M., Tatarko P., Burik P., Dusz J., Šajgalik P. Thermal shock resistance of Si_3N_4 and $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ ceramics with rare-earth oxide sintering additives. *Journal of the European Ceramic Society*. 2014;34(14):3301–3308. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.04.034>
8. Patsera E.I., Pogozhev Yu.S., Akopdzhanyan T.G., Levashov E.A. Combustion synthesis and consolidation of $\text{Ti}(\text{C,N})\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ heterophase ceramic with YAG sintering additives. *Ceramics International*. 2023; 50(3):4513–4522. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.11.185>
9. Pogozhev Yu.S., Patsera E.I., Romanenko B.Yu., Akopdzhanyan T.G., Shvyndina N.V., Loginov P.A., Levashov E.A. Combustion synthesis in Ta–Si–N system: Macrokinetics, structure formation and consolidation of $\text{TaN-Si}_3\text{N}_4\text{-Ta}_5\text{Si}_3$ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2025;46(1):117707. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2025.117707>

10. Yang H., Li Q., Wang Z., Wu H., Wu Y., Hou P., Cheng X. Effect of graphene on microstructure and mechanical properties of Si₃N₄/SiC ceramics. *ES Materials & Manufacturing*. 2021;12:29–34. <https://doi.org/10.30919/esmm5f418>
11. Ujah C.O., Von Kallon D.V., Aigbodion V.S. Tribological properties of CNTs-reinforced nano composite materials. *Lubricants*. 2023;11(3):95. <https://doi.org/10.3390/lubricants11030095>
12. Yu Z., Chen J., Cheng J., Zhu S., Tan H., Wang S., Sun Q., Ding Y., Yang J. High temperature tribological behaviors of MoAlB ceramic from 800 to 1200 °C. *Tribology International*. 2023;185:108522. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2023.108522>
13. Mukanov S.K., Petrzlik M.I., Loginov P.A., Shvindina N.V., Patsera E.I., Levashov E.A. Comparative tribological study of advanced ceramics based on Ti(C,N)–Si₃N₄–SiC and TaN–Si₃N₄ under dry sliding conditions. *Tribology Letters*. 2026;74:14. <https://doi.org/10.1007/s11249-026-02106-3>
14. Balázi K., Almansoori A., Balázi C. Superior ceramics: graphene and carbon nanotube (CNT) reinforcements. *Ceramics*. 2024;7(4):1758–1778. <https://doi.org/10.3390/ceramics7040112>
15. Theunissen G.S.A.M., Bouma J.S., Winnubst A.J.A., Burggraaf A.J. Mechanical properties of ultra-fine grained zirconia ceramics. *Journal of Materials Science*. 1992;27(16):4429–4438. <https://doi.org/10.1007/BF00541576>
16. Sung J.W., Kim N.K., Kang M.C. Material properties and machining performance of CNT and graphene reinforced hybrid alumina composites for micro electrical discharge machining. *Journal of the Korean Society of Manufacturing Process Engineers*. 2013;12(6):3–9. <https://doi.org/10.14775/ksmpe.2013.12.6.003>
17. Chen W., Zhang D., Ai X. Effect of load on the friction and wear characteristics of Si₃N₄-hBN ceramic composites sliding against steels. *Ceramics International*. 2016;43(5):4379–4389. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.12.084>
18. Echeberria J., Rodriguez N., Vleugels J., Vanmeensel K., Reyes-Rojas A., Garcia-Reyes A., Domínguez-Rios C., Aguilar-Elguézabal A., Bocanegra-Bernal M.H. Hard and tough carbon nanotube-reinforced zirconia-toughened alumina composites prepared by spark plasma sintering. *Carbon*. 2011;50(2):706–717. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.09.031>
19. Sun Q., Song J., Chen S., Shi J., Zhang X., Su Y., Fan H., Hu L., Zhang Y. Tribological behavior and lubrication mechanism of h-BN/ceramic composites: Effects of h-BN platelet size and ceramic phase. *Tribology International*. 2023;187:108722. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2023.108722>
20. Liu L., Shi L., Guo X., Li A., Zhang F. The friction and wear properties of RGO/3Y-TZP composites under dry sliding. *Advanced Composites Letters*. 2019;28:1–9. <https://doi.org/10.1177/2633366X19890626>
21. Kovalčíková A., Balko J., Balázi C., Hvizdoš P., Dusza J. Influence of hBN content on mechanical and tribological properties of Si₃N₄/BN ceramic composites. *Journal of the European Ceramic Society*. 2014;34(14):3319–3328. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.02.021>
22. Chan K.F., Zaid M.H.M., Mamat M.S., Liza S., Tanemura M., Yaakob Y. Recent developments in carbon nanotubes-reinforced ceramic matrix composites: A review on dispersion and densification techniques. *Crystals*. 2021;11(5):457. <https://doi.org/10.3390/cryst11050457>
23. Han F., Wen H., Sun J., Wang W., Fan Y., Jia J., Chen W. Tribological properties of Si₃N₄-hBN composite ceramics bearing on GCr15 under seawater lubrication. *Materials*. 2020; 13(3):635. <https://doi.org/10.3390/ma13030635>
24. Lee B., Lee D., Lee J.H., Ryu H.J., Hong S.H. Enhancement of toughness and wear resistance in boron nitride nanoplatelet (BNNP) reinforced Si₃N₄ nanocomposites. *Scientific Reports*. 2016;6(1):27609. <https://doi.org/10.1038/srep27609>
25. Carrapichano J.M., Gomes J.R., Silva R.F. Tribological behaviour of Si₃N₄-BN ceramic materials for dry sliding applications. *Wear*. 2002;253(9–10):1070–1076. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(02\)00219-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(02)00219-3)
26. Tatarko P., Kašiarová M., Dusza J., Morgiel J., Šajgalík P., Hvizdoš P. Wear resistance of hot-pressed Si₃N₄/SiC micro/nanocomposites sintered with rare-earth oxide additives. *Wear*. 2010;269(11–12):867–874. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2010.08.020>
27. Wei C., Zhaoxun W., Yimin G., Huaqiang L., Nairu H. Microstructure, mechanical properties and friction/wear behavior of hot-pressed Si₃N₄/BN ceramic composites. *Journal Ceramics-Silikaty*. 2019;63(1):1–10. <https://doi.org/10.13168/cs.2018.0040>
28. Ioni Y., Khamidullin T., Sapkov I., Brusko V., Dimiev A.M. Revealing the effect of graphite source on the properties of synthesized graphene oxide. *Carbon Letters*. 2024;34:1219–1228. <https://doi.org/10.1007/s42823-023-00680-3>
29. Иони Ю.В., Грошкова Ю.А., Буслаева Е.Ю., Губин С.П. Изменение электропроводности пленки оксида графена после обработки сверхкритическими флюидами (изо-С₃Н₇ОН; Н₂О). *Журнал неорганической химии*. 2021;66(6):843–848. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21060118>
- Ioni Yu.V., Groshkova Yu.A., Buslaeva E.Yu., Gubin S.P. Change in the electrical conductivity of graphene oxide film after treatment with supercritical fluids (iso-C₃H₇OH, H₂O). *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2021;66(6):950–955. <https://doi.org/10.1134/S0036023621060115>
30. Evans A.G., Charles E.A. Fracture toughness determinations by indentation. *Journal of the American Ceramic Society*. 1976;59(7–8):371–372. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1976.tb10991.x>
31. Joseph C., Bourson P., Fontana M.D. Amorphous to crystalline transformation in Ta₂O₅ studied by Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2012;43(8):1146–1150. <https://doi.org/10.1002/jrs.3142>
32. Ebel S., Lebsir Y., Yezekyan T., Mortensen N.A., Morozov S. An atlas of photonic and plasmonic materials for cathodoluminescence microscopy. *Nanophotonics*. 2025;14(15):2647–2671. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2025-0135>


33. Moharana N., Ghosh C., Dasgupta A., Maezono R., Kumar R., Kumar K.C.H. Thermal decomposition of oxygen-containing Ta₃N₅. *Journal of the American Ceramic Society*. 2024;107(9):6342–6352. <https://doi.org/10.1111/jace.19869>
34. Prakasarao C.S., Kalin M., Kumar B.V.M. Influence of TiB₂ and wear conditions on friction and wear behaviour of SiC ceramics in reciprocating sliding. *Journal of the European Ceramic Society*. 2023;44(5):2704–2719. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.12.055>

Сведения об авторах




Information about the Authors

Самат Куандыкович Муканов – к.т.н., науч. сотрудник Научно-учебного центра (НУЦ) СВС МИСИС–ИСМАН, Национальный исследовательский университет «МИСИС» (НИТУ МИСИС)

 ORCID: 0000-0001-6719-6237

 E-mail: smukanov@sisis.ru

Богдан Юрьевич Романенко – аспирант, инженер научного проекта НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН, НИТУ МИСИС

 ORCID: 0009-0003-7470-5185

 E-mail: romanenko.b.yu@gmail.com

Михаил Иванович Петржик – д.т.н., профессор кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) НИТУ МИСИС, вед. науч. сотрудник НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН

 ORCID: 0000-0002-1736-8050

 E-mail: petrzhik.mi@sisis.ru

Евгений Иванович Пацера – к.т.н., ст. науч. сотрудник НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН

 ORCID: 0000-0001-6372-6309


 E-mail: patsera.ei@sisis.ru

Юлия Владимировна Иони – к.х.н., науч. сотрудник лаборатории химии обменных кластеров Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

 ORCID: 0000-0001-5108-4329


 E-mail: acidladj@mail.ru

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

 ORCID: 0000-0002-0623-0013


 E-mail: levashov@shs.sisis.ru

Samat K. Mukanov – Cand. Sci. (Eng.), Research Scientist of the Scientific-Educational Center of Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS-Center) of MISIS–ISMAN, National University of Science and Technology “MISIS” (NUST MISIS)

 ORCID: 0000-0001-6719-6237

 E-mail: smukanov@sisis.ru

Bogdan Yu. Romanenko – Postgraduate Student, Engineer of the scientific project of the SHS-Center of MISIS–ISMAN, NUST MISIS

 ORCID: 0009-0003-7470-5185


 E-mail: romanenko.b.yu@gmail.com


Mikhail I. Petrzhik – Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department at Powder Metallurgy and Functional Coatings (PM&FC) of NUST MISIS, Leading Research Scientist of the SHS-Center of MISIS–ISMAN

 ORCID: 0000-0002-1736-8050


 E-mail: petrzhik.mi@sisis.ru

Evgeny I. Patsera – Cand. Sci. (Eng.), Senior Scientist of the SHS-Center of MISIS–ISMAN, NUST MISIS

 ORCID: 0000-0001-6372-6309


 E-mail: patsera.ei@sisis.ru

Yuliya V. Ioni – Cand. Sci. (Chem.), Research Scientist of the Laboratory of Exchange Cluster Chemistry, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences

 ORCID: 0000-0001-5108-4329

 E-mail: acidladj@mail.ru

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

 ORCID: 0000-0002-0623-0013

 E-mail: levashov@shs.sisis.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

С. К. Муканов – написание текста статьи, визуализация, проведение трибологических испытаний, обсуждение результатов.

Б. Ю. Романенко – анализ и обсуждение результатов, термодинамические расчеты, проведение экспериментов по синтезу порошков, консолидация образцов, определение механических свойств образцов.

М. И. Петржик – постановка цели и задачи исследования, корректировка текста статьи, формулировка выводов.

Е. И. Пацера – анализ и обсуждение результатов, проведение экспериментов по синтезу керамик, определение теплофизических свойств образцов.

Ю. В. Иони – проведение экспериментов по получению дисперсных добавок восстановленного оксида графена.

Е. А. Левашов – формирование основной концепции, корректировка текста статьи и выводов.

S. K. Mukanov – wrote the manuscript, prepared the visual materials, conducted the tribological tests, and participated in the discussion of the results.

B. Yu. Romanenko – analyzed and discussed the results, performed the thermodynamic calculations, conducted the powder synthesis experiments, consolidated the samples, and evaluate their mechanical properties.

M. I. Petrzhik – defined the research objectives and scope, revised the manuscript, and formulated the conclusions.

E. I. Patsera – analyzed and discussed the results, conducted the ceramic synthesis experiments, and evaluated the thermophysical properties of the samples.

Yu. V. Ioni – prepared the dispersed reduced graphene oxide additives.

E. A. Levashov – developed the overall research concept, revised the manuscript, and refined the conclusions.

Статья поступила 27.01.2026 г.

Доработана 30.01.2026 г.

Принята к публикации 03.02.2026 г.

Received 27.01.2026

Revised 30.01.2026

Accepted 03.02.2026



УДК 621.762

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2026-2-61-70>Научная статья
Research article

Использование порошков SiC и Ti для электроискрового нанесения металлокерамических покрытий на титановый сплав Ti6Al4V

А. А. Бурков¹, С. В. Николенко¹, Н. А. Шельменок²¹Хабаровский федеральный исследовательский центр Дальневосточного отделения
Российской академии наук

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

²Дальневосточный государственный медицинский университет

Россия, 680000, г. Хабаровск, ул. Пушкина, 29

burkovalex@mail.ru

Аннотация. Исследовано влияние соотношения порошков карбида кремния и титана, вносимых в электрод, на характер электроискрового осаждения и свойства металлокерамических Ti–Si–C-покрытий на титановом сплаве Ti6Al4V. Показано монотонное снижение привеса катода с ростом концентрации SiC в электроде. Толщина приготовленных покрытий находилась в диапазоне от 44,7 до 54,6 мкм. Установлено, что карбид кремния взаимодействует с расплавом титана в условиях низковольтного электрического разряда с образованием фаз карбида титана (TiC) и силицида титана (Ti₅Si₃). В структуре покрытий наблюдаются кристаллиты TiC и Ti₅Si₃, а также небольшое количество включений исходного SiC. Показано, что включения SiC обладают слабой адгезией к α-Ti. С ростом концентрации SiC в электроде содержание углерода и кремния в покрытиях монотонно повышалось. Все покрытия обладали высокой гидрофобностью с углами смачивания водой >120°. Микротвердость покрытий находилась в диапазоне от 9,2 до 12,2 ГПа. Коэффициент трения приготовленных Ti–Si–C-покрытий был ниже по сравнению с титановым сплавом. Наибольшей твердостью и износостойкостью обладало покрытие, осажденное при содержаниях порошков карбида кремния и титана соответственно 40 и 60 об. %. Его использование позволяет повысить износостойкость деталей из сплава Ti6Al4V в 30 раз.

Ключевые слова: электроискровое легирование, сплав Ti6Al4V, SiC

Благодарности: Настоящее исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-00399-25-04.

Для цитирования: Бурков А.А., Николенко С.В., Шельменок Н.А. Использование порошков SiC и Ti для электроискрового нанесения металлокерамических покрытий на титановый сплав Ti6Al4V. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2026;20(2):61–70. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2026-2-61-70>

Use of SiC and Ti powders for electrospark deposition of cermet coatings on Ti6Al4V titanium alloy

A. A. Burkov¹, S. V. Nikolenko¹, N. A. Shelmenok²

¹ Khabarovsk Federal Research Center of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences

153 Tikhookeanskaya Str., Khabarovsk 680042, Russia

² Far Eastern State Medical University

29 Pushkin Str., Khabarovsk 680000, Russia

✉ burkovalex@mail.ru

Abstract. The effect of SiC-to-Ti powder ratio in the electrode on electrospark deposition and the properties of Ti–Si–C cermet coatings on Ti6Al4V titanium alloy was investigated. Cathode mass decreased monotonically with increasing in SiC content in the electrode. The resulting coatings were 44.7–54.6 μm thick. Under low-voltage electrical discharge conditions, silicon carbide reacted with titanium melt to form titanium carbide (TiC) and titanium silicide (Ti₅Si₃). The coating structure contained TiC and Ti₅Si₃ crystallites, together with a small amount of SiC residual inclusions. The SiC inclusions exhibited poor adhesion to α-Ti. The carbon and silicon contents of the coatings increased monotonically with increasing SiC content in the electrode. All coatings were highly hydrophobic, with water contact angles exceeding 120°. Their microhardness ranged from 9.2 to 12.2 GPa. The Ti–Si–C coatings had lower coefficients of friction than the uncoated titanium alloy. The coating deposited using an electrode powder mixture containing 40 vol. % SiC and 60 vol. % Ti had the highest hardness and wear resistance. This coating increased the wear resistance of Ti6Al4V alloy components by a factor of 30.

Keywords: electrospark deposition, Ti6Al4V alloy, SiC

Acknowledgements: This research was carried out within the framework of the state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation No. 075-00399-25-04.

For citation: Burkov A.A., Nikolenko S.V., Shelmenok N.A. Use of SiC and Ti powders for electrospark deposition of cermet coatings on Ti6Al4V titanium alloy. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2026;20(2):61–70.

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2026-2-61-70>

Введение

Титановый сплав Ti6Al4V характеризуется высокой удельной прочностью, коррозионной стойкостью и биосовместимостью. На его долю приходится около 50 % всего мирового производства титана [1]. Сплав с 1950 г. доминирует в аэрокосмической промышленности при проектировании тяжелонагруженных конструкций планеров, реактивных двигателей, газовых турбин и т.д. Биомедицинские применения титанового сплава включают протезные имплантаты (например, при замене плечевого или локтевого суставов), ортопедические и зубные имплантаты, включая тканевую инженерию, кардиостимуляторы, интраокулярные линзы и стенты [2].

Ключевой проблемой, ограничивающей долговечность титанового сплава, являются низкая износостойкость, низкая теплопроводность и склонность к деформационному упрочнению [3]. Титановый сплав Ti6Al4V обладает низкой поверхностной твердостью (около 350 HV), что делает его подверженным абразивному и адгезионному износу. При сухом трении на поверхности сплава образуется оксидный слой, который легко удаляется путем отслаивания и не обеспечивает защиты нижележащих слоев [4]. Кроме того, титановый сплав Ti6Al4V характеризуется огра-

ниченной жаростойкостью при длительном воздействии температур выше 400–500 °С. При температурах свыше 700–800 °С наблюдается интенсивное окисление с образованием хрупкого кислородонасыщенного слоя и отслаиванием оксидной пленки, что приводит к ухудшению механических свойств сплава [5]. Для решения этих проблем и придания ему новых свойств на титановый сплав наносят защитные покрытия.

Карбид кремния (SiC) представляет собой тугоплавкое соединение, которое находит применение в разных областях – от абразивных материалов и керамики до силовой электроники и биотехнологий [6]. Карбид кремния является одним из наиболее часто используемых материалов для защитных покрытий благодаря своей стойкости к перепадам температур, высокой коррозионной стойкости и хорошей износостойкости при высоких температурах в окислительной среде [7–9]. Высокая теплопроводность (120–50 Вт/(м·К)) в сочетании с низким коэффициентом термического расширения ((4,0÷4,5)·10⁻⁶ К⁻¹) придает карбиду кремния исключительную стойкость к термическому удару [10]. На воздухе при температурах выше 1200 °С на поверхности карбида кремния образуется оксидная пленка (SiO₂), которая замедляет дальнейшее окисление и позволяет использовать материал до 1600 °С [11].

Покрyтия из карбида кремния увеличивают микротвердость поверхности титанового сплава Ti6Al4V в 2–3 раза, что приводит к улучшению износостойкости титанового сплава за счет образования твердых фаз (таких, как TiC и силициды), которые действуют как армирующие фазы и уменьшают износ [12; 13]. Эти покрyтия демонстрируют низкий коэффициент трения и стабильное поведение при высоких нагрузках [14]. Они обладают высокой термической стабильностью и огнеупорностью, выдерживая температуры до 1600–1800 °C в инертных атмосферах [10; 11; 15]. Покрyтия обеспечивают низкий коэффициент трения и стабильное поведение при высоких нагрузках [14]. В работе [10] показано, что покрyтия на основе карбида кремния демонстрируют высокую стойкость к коррозии в агрессивных средах. Так, при испытаниях в физиологическом растворе при $t = 87$ °C покрyтия показали полную стабильность в течение 112 дней [10]. Высокая жаростойкость покрyтий на основе карбида кремния на титановом сплаве объясняется образованием плотного сплошного слоя оксида кремния (SiO₂). Этот стеклообразный слой замедляет дальнейшую диффузию кислорода к защищаемой подложке, обеспечивая длительную защиту [16; 17].

В настоящее время карбид кремния наносят на титановый сплав лазерной наплавкой [18] и газопламенным напылением [9; 19–21].

Современные методы обработки металлических поверхностей включают электроискровое легирование (ЭИЛ), которое позволяет создавать поверхностные структуры с уникальными физическими, механическими и функциональными свойствами на наноуровне [22; 23]. Этот метод основан на явлении электрической эрозии и переносе материала анода на катод (подложку) во время протекания импульсных разрядов в газовой среде. Благодаря большому перечню материалов, которые могут быть использованы в ЭИЛ (любые проводящие материалы), и участию межэлектродной среды в процессе формирования поверхностных слоев, этот метод может широко изменять механические, тепловые, электрические, термоэмиссионные и другие свойства рабочих поверхностей деталей [24].

Применение нелокализованного электрода (НЭ) для ЭИЛ обеспечивает автоматизацию процесса нанесения покрyтия, в том числе на сложнопрофильные детали, и позволяет использовать порошки в качестве основного компонента покрyтий. В предшествующей работе получены Ti–WC-покрyтия с высокой долей керамики с помощью НЭ, состоящего из титановых гранул и порошка WC [25]. Были проведены предварительные исследования, где НЭ был получен из титановых гранул и порошка SiC, однако в этом случае привес подложки не наблюдался из-за высо-

кого удельного сопротивления порошка карборунда (7,575 кОм·м) [26]. Для преодоления этого ограничения к порошку SiC был добавлен порошок титана, что позволило добиться стабильного привеса катода.

Целью данной работы являлось установление оптимального соотношения порошков SiC и титана в нелокализованном электроде при электроискровом нанесении покрyтий на титановый сплав Ti6Al4V.

Методика эксперимента

Покрyтия осаждались на цилиндрическую подложку ($d = 12$ мм, $h = 10$ мм) из титанового сплава Ti6Al4V. Генератор силовых импульсов IMES-40 вырабатывал импульсы тока прямоугольной формы амплитудой 150 А при напряжении 45 В длительностью 500 мкс с частотой 100 Гц. В рабочий объем контейнера подавался защитный газ – аргон – со скоростью 5 л/мин. Подложка подключалась к отрицательному полюсу генератора импульсов, а контейнер – к положительному. Нелокализованный электрод представлял собой цилиндрический контейнер из титанового сплава Ti6Al4V, заполненный титановыми гранулами и порошками карбида кремния и титана в различных соотношениях (табл. 1). Порошок карбида кремния (ГОСТ 26327-84) чистотой 99 % имел размер частиц в диапазоне от 14 до 20 мкм (рис. 1). Гранулы изготавливались путем нарезания титановой проволоки (ВТ1-00) диаметром $4 \pm 0,5$ мм на цилиндры длиной 4 ± 1 мм.

Фазовый состав порошка карборунда и покрyтий исследовали с применением рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 (НПП «Буревестник», Россия) в CuK_α -излучении. Структуру поперечных сечений покрyтий изучали с помощью растрового электронного микроскопа (СЭМ) «Vega 3 LMN» (Tescan, Чехия), оснащенного энергодисперсионным спек-

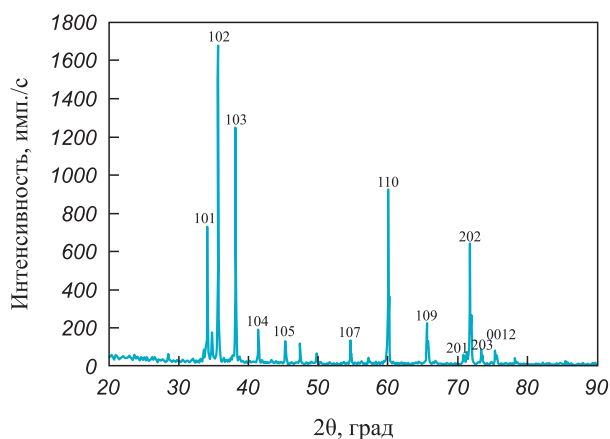


Рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа порошка карбида кремния

Fig. 1. XRD patterns of silicon carbide powder

Таблица 1. Состав НЭ и обозначение покрытий
Table 1. Composition of the nonlocalized electrode and coating designations

Обозначение покрытий	Доля гранул VT1-00, об. %	Доля порошков SiC и Ti, об. %	Соотношение порошков SiC и Ti, об. %	
			SiC	Ti
SiC20	90	10	20	80
SiC40			40	60
SiC60			60	40

рометром (ЭДС) «INCA Energy» (Oxford Instruments, Великобритания).

Шероховатость поверхности покрытий по критерию R_a была измерена на профилометре 296 (СССР). Углы смачиваемости поверхности покрытий дистиллированной водой (УСВ) определяли методом «лежащей капли» при $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$ [27; 28]. Для вычисления свободной поверхностной энергии (СПЭ) покрытий также были проведены измерения углов смачиваемости муравьиной кислотой и 6М раствором NaCl.

Микротвердость определяли по методу Виккерса с помощью микротвердомера ПМТ-3М (ОАО «ЛОМО», Россия) при нагрузке 1,96 Н. Выдержка под нагрузкой составляла 12 с.

Трибологические испытания образцов проводили по схеме «штифт на диске» [29–31] с частотой 3 об/с при нагрузке 25 Н в течение 10 мин. Диски ($d = 50\text{ мм}$) из быстрорежущей стали Р6М5 (60 HRC) применялись в качестве контртела. Коэффициент трения был измерен в процессе испытания на износ с использованием бесконтактного динамического датчика момента вращения М40-50 (Беларусь).

Жаростойкость исследовали в циклическом режиме при температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$. Образцы помещались в разогретую муфельную печь и после $\sim 6\text{ ч}$ выдержки перекладывались в эксикатор до полного остывания, а затем взвешивались. В процессе испытания образцы находились в корундовых тиглях, чтобы избежать потерь отслоившейся окалины. Общее время испытания составляло 100 ч. Изменение массы образцов фиксировали с использованием лабораторных весов с чувствительностью 0,1 мг.

Результаты и их обсуждение

В процессе электроискровой обработки возникают электрические разряды между гранулами и подложкой, в результате чего происходит выброс жидкого материала гранул с осаждением на подложку, что сопровождается захватом частиц порошка и вовлечением их в процесс формирования покрытий на сплаве Ti6Al4V. Как показано на рис. 2, а, с ростом времени обработки наблюдается увеличение массы подложки. На кривых можно выделить два периода с различной скоростью привеса: в первые 4 мин обработки скорость привеса максимальна, а в дальнейшем она снижается. Это объясняется тем, что в начальный период обработки поверхность катода не затронута электрическими разрядами, а затем, когда вся она покрыта следами разрядов, скорость привеса уменьшается, поскольку состав поверхности электродов становится близким.

Рентгеновские дифрактограммы приготовленных покрытий показаны на рис. 2, б. Фазовый состав покрытий включает силицид титана Ti_5Si_3 , карбид титана TiC, α -Ti и небольшое количество исходного

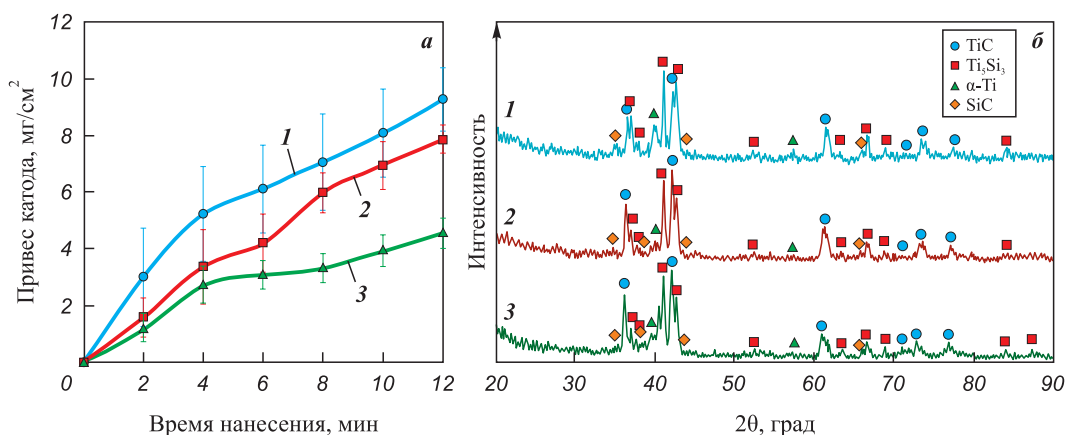


Рис. 2. Кинетика привеса катода в процессе ЭИЛНЭ (а) и результаты рентгенофазового анализа приготовленных покрытий (б)

1 – SiC20, 2 – SiC40, 3 – SiC60

Fig. 2. Cathode mass gain during electrospark deposition using a nonlocalized electrode (a) and XRD patterns of the resulting coatings (b)

1 – SiC20, 2 – SiC40, 3 – SiC60

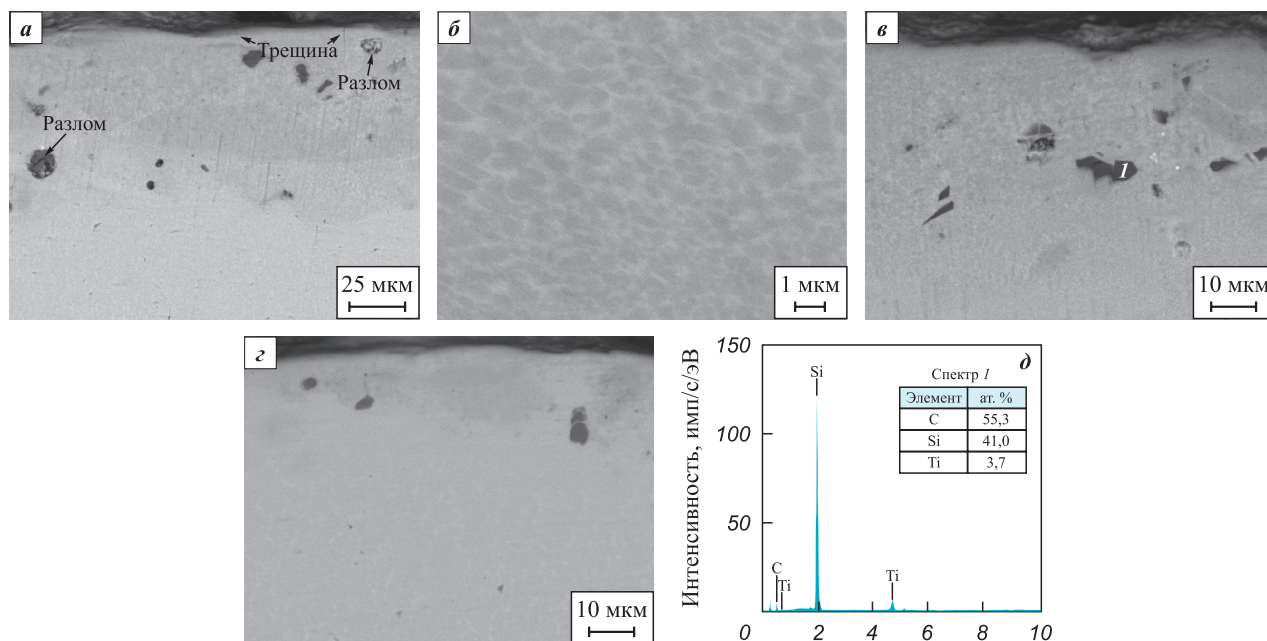
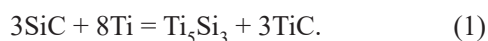


Рис. 3. СЭМ-изображения поперечного сечения покрытий SiC20 (а, б), SiC40 (в), SiC60 (г) и ЭДС-спектр темного включения из рис. 3, в

Fig. 3. SEM images of cross sections of the SiC20 (a, б), SiC40 (в) and SiC60 (г) coatings and the EDS spectrum of the dark inclusion shown in Fig. 3, в

карбида кремния. Присутствие силицида и карбида титана указывает на активное взаимодействие карбида кремния с расплавом титана в условиях электрического разряда согласно реакции



Таким образом, покрытия соответствуют металло-керамическому композиту, где роль матрицы выполняет α -Ti, а силицид титана, карбиды титана и кремния являются армирующими фазами. С ростом добавки порошка SiC в электрод суммарная концентрация армирующих фаз изменяется слабо – от 84 до 88,2 об. % (табл. 2).

Изображения структуры поперечного сечения покрытий показаны на рис. 3, а–г. Средние значения толщины покрытий находятся в диапазоне от 44,7 до 54,6 мкм с максимумом у образца SiC40 и мини-

мумом у SiC60. В структуре покрытий наблюдаются темные включения карбида кремния (рис. 3, д). На поверхности покрытий присутствуют неглубокие поперечные трещины и следы выкрашивания включений SiC в процессе подготовки шлифов. Последнее указывает на слабую адгезию карбида кремния к титановой матрице. Микроструктура покрытий представлена ячеистыми кристаллитами фаз Ti_5Si_3 и TiC (рис. 3, б), которые могут являться столбчатыми кристаллитами, растущими параллельно плоскости покрытия.

Результаты ЭДС-анализа химического состава покрытий показаны на рис. 4, а–в. В составе покрытий ожидаемо преобладает титан – его высокие концентрации обусловлены вовлечением порошка титана в покрытие и плавлением титановой подложки [31]. Поскольку из подложки в покрытие вместе с титаном переходил алюминий, то можно оценить долю титана, перешедшего в покрытие из подложки. Оценка показала, что только около трети титана в покрытии – из подложки, тогда как две трети попало в покрытие из титанового порошка. Это согласуется с обнаруженной ранее закономерностью, что порошковые компоненты гораздо активнее участвуют в формировании покрытия по сравнению с объемными электродами в условиях ЭИЛНЭ [32]. Во всех покрытиях концентрации углерода и кремния были близкими. С ростом добавки порошковой смеси в электрод концентрации элементов углерода и кремния в покрытиях монотонно увеличивались (рис. 4, г).

Таблица 2. Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа покрытий

Table 2. Results of semiquantitative XRD analysis of the coatings

Образец	Концентрация фаз, об. %				Концентрация армирующих фаз, об. %
	Ti_5Si_3	TiC	α -Ti	SiC	
SiC20	57	15	16	12	84
SiC40	48	35	12	5	88
SiC60	54	25	14	7	86

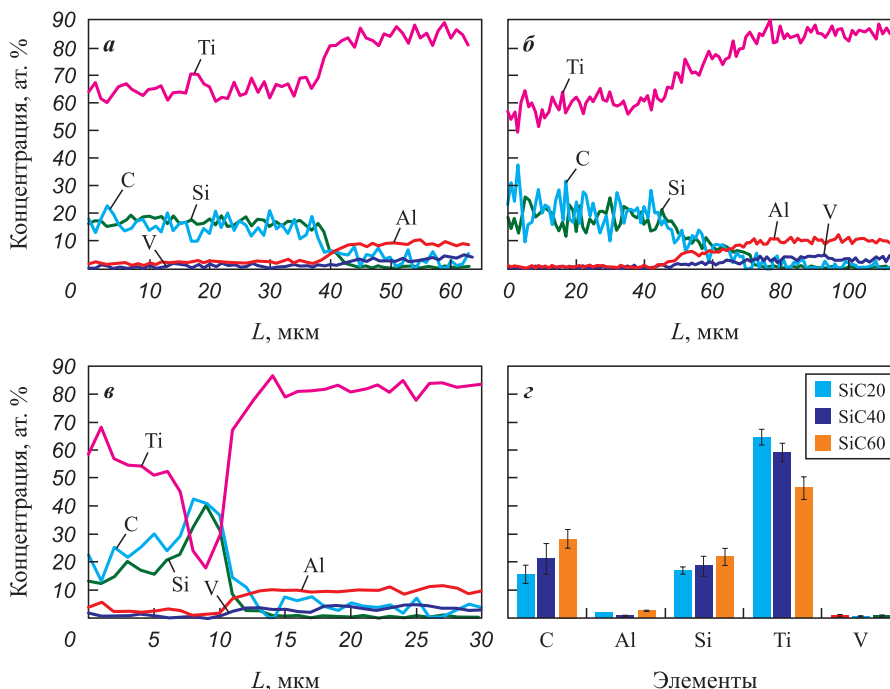


Рис. 4. ЭДС-анализ сечения покрытий SiC20 (а), SiC40 (б), SiC60 (в) и средние значения концентраций элементов в покрытиях (z)

Fig. 4. EDS analysis of cross sections of the SiC20 (a), SiC40 (b), SiC60 (c) coatings and mean elemental concentrations in the coatings (z)

Шероховатость поверхности Ti–Si–C-покрытий имела близкие значения: 6,5–7,1 мкм (табл. 3). Смачиваемость покрытий определялась по краевому углу смачивания дистиллированной водой, который находился в диапазоне от 124,2° до 126,3°. Из-за низкой свободной поверхностной энергии (34,9–36,4 мДж/м²) приготовленные покрытия являлись гидрофобными [33]. Значения УСВ титанового сплава составили 58,6 ± 4,7°. Таким образом, применение покрытий Ti–Si–C значительно повышает гидрофобность деталей из титанового сплава, что позволяет сократить накопление загрязнений на их поверхности.

На рис. 5, а показаны результаты испытания образцов титанового сплава Ti6Al4V с покрытиями Ti–Si–C на циклическую жаростойкость при температуре 900 °С. Привес образцов обусловлен тем, что кислород вступает в реакцию с титаном с образованием рутила, и фактически величины привеса равны массе кислорода, вступившего в эту реакцию,

как показано на рис. 5, б. После 7 ч испытаний привес образцов с покрытиями был ниже по сравнению со сплавом Ti6Al4V. Однако после 14 ч испытаний образцы SiC20 и SiC40 стали активно набирать массу, что указывает на деградацию покрытия. По прошествии 100 ч высокотемпературной выдержки привес данных образцов был даже выше, чем у титанового сплава. Привес покрытия SiC60 за 100 ч составил 529 г/м², что на 26 % меньше, чем у сплава Ti6Al4V (717 мг/м²). Однако скорость окисления образца SiC60 в интервале 20–100 ч была примерно такая же, как и у сплава без покрытия. Ранее было показано, что жаростойкость Ti–Si-покрытий при $t = 900\text{ °C}$ была от 7 до 18 раз выше по сравнению со сплавом Ti6Al4V за счет формирования барьерного слоя SiO₂, затрудняющего диффузию кислорода в покрытие [32]. Присутствие углерода, который окислялся и покидал покрытие, делало окалину более рыхлой, и под действием термомеханических нагрузок нагрева/охлаждения окалина откалывалась

Таблица 3. Толщина, шероховатость и смачиваемость покрытий

Table 3. Thickness, roughness, and wettability of the coatings

Образец	Толщина, мкм	Шероховатость, мкм	УСВ, град	СПЭ, Дж/м ²
SiC20	48,8 ± 8,7	6,51 ± 1,57	125,6 ± 1,7	36,0 ± 24,8
SiC40	54,6 ± 8,6	7,08 ± 1,54	126,3 ± 1,8	34,9 ± 23,6
SiC60	44,7 ± 6,3	6,6 ± 1,43	124,2 ± 1,6	36,4 ± 21,5

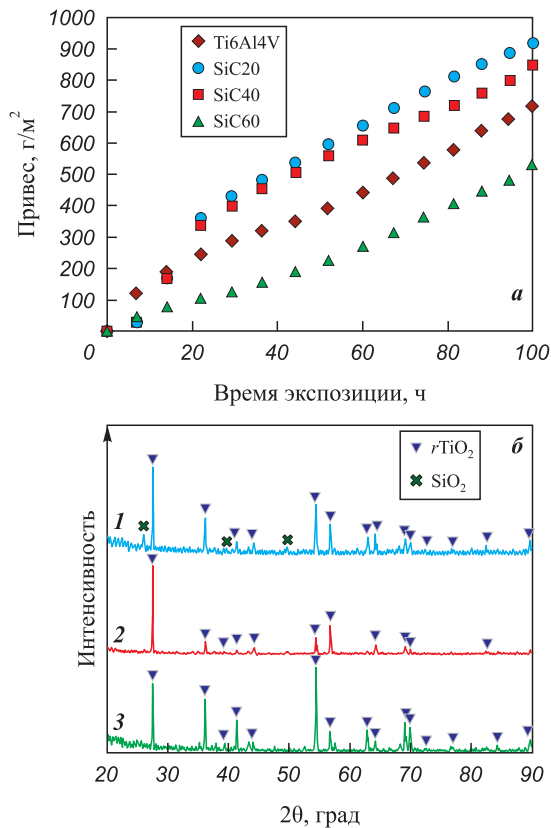


Рис. 5. Кинетика привеса образцов при испытаниях на циклическую жаростойкость при температуре 900 °С (а) и рентгеновские дифрактограммы образцов после испытаний в течение 100 ч (б)

1 – SiC20, 2 – SiC40, 3 – SiC60

Fig. 5. Kinetics of sample mass gain during cyclic oxidation testing at 900 °C (a) and XRD patterns of the samples after 100 h of testing (b)

1 – SiC20, 2 – SiC40, 3 – SiC60

от образцов. Поэтому замедления окисления образцов с покрытиями в ходе испытания не наблюдалось.

Результаты испытания образцов на микротвердость показаны на рис. 6. Средние значения твердости покрытий находились в диапазоне от 9,2 до 12,2 ГПа с минимумом у покрытия SiC20 и максимумом – у SiC40. Таким образом, применение предложенных покрытий позволяет повысить твердость изделий из титанового сплава в 3,4 раза.

Были проведены трибологические испытания полученных покрытий в режиме сухого трения при нагрузке 25 Н. Массивы коэффициента трения были записаны в процессе испытания на износ, и их усредненные кривые приведены на рис. 7, а. Средние значения коэффициента трения покрытий Ti–Si–C находились в диапазоне от 0,5 до 0,58 с минимумом у образца SiC40 и максимумом – у SiC20. Уровень шума на графиках силы трения покрытий был заметно ниже по сравнению со сплавом без покрытия. Коэффициент трения титанового сплава Ti6Al4V

составил 0,68. Таким образом, применение покрытий Ti–Si–C позволяет стабилизировать и снизить коэффициент трения титановых изделий на 15–26 %.

Как следует из рис. 7, б, средние значения интенсивности изнашивания Ti–Si–C-покрытий составили $(1,97\div 6,3) \cdot 10^{-6}$ мм³/(Н·м). Наибольшей изно-

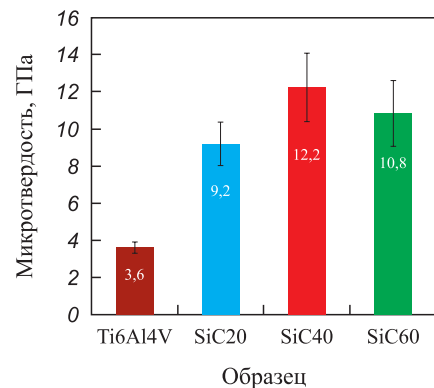


Рис. 6. Микротвердость образцов с покрытиями по сравнению с титановым сплавом

Fig. 6. Microhardness of the coated samples compared with that of the Ti6Al4V alloy

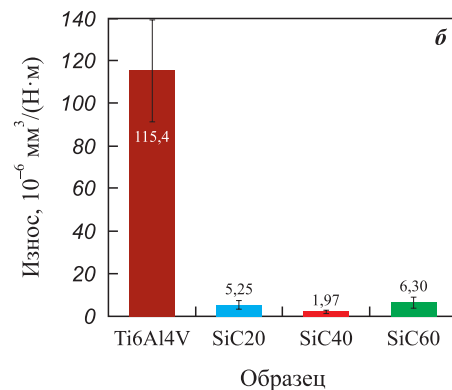
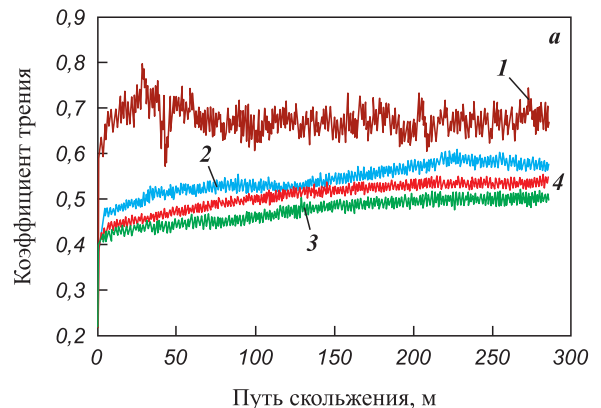


Рис. 7. Коэффициент трения образцов (а) и износ (б) покрытий по сравнению со сплавом Ti6Al4V

1 – Ti6Al4V, 2 – SiC20, 3 – SiC40, 4 – SiC60

Fig. 7. Coefficient of friction (a) and wear rate (b) of the coatings compared with the Ti6Al4V alloy

1 – Ti6Al4V, 2 – SiC20, 3 – SiC40, 4 – SiC60

состойкостью обладало покрытие SiC40, что согласуется с данными по твердости и коэффициенту трения покрытий. Таким образом, наибольшей износостойкостью обладало покрытие с наибольшей концентрацией карбида титана (табл. 2). Его применение позволяет сократить износ титанового сплава в 30 раз. Сравнительно слабая износостойкость покрытия SiC60 может объясняться недостатком металлической связки, возникшим из-за насыщения α -Ti углеродом и кремнием по мере повышения соотношения SiC/Ti в осаждаемом порошке.

Заключение

Были приготовлены Ti–Si–C-покрытия на титановом сплаве Ti6Al4V методом электроискровой обработки с использованием нелокализованного электрода, состоящего из титановых гранул и смеси порошков SiC и Ti в различных соотношениях. Исследование кинетики массопереноса показало монотонное снижение привеса катода с ростом концентрации карбида кремния в электроде. Толщина покрытий находилась в диапазоне от 44,7 до 54,6 мкм с максимумом у SiC40 и минимумом у образца, приготовленного с наибольшей долей SiC в электроде. В составе покрытий преобладали фазы карбида титана (TiC) и силицида титана (Ti₅Si₃), которые являются продуктами взаимодействия титана с карбидом кремния, а также α -Ti и небольшое количество исходного SiC. В микроструктуре покрытий наблюдались включения SiC, которые подвержены выкрашиванию. С ростом концентрации SiC в электроде в покрытиях повышалось содержание углерода и кремния с 16 до 28 ат. %. Все покрытия обладали высокой гидрофобностью с углами смачивания водой >120°. Покрытия продемонстрировали слабую жаростойкость при температуре 900 °С. Наибольшей жаростойкостью обладало покрытие SiC60. Микротвердость покрытий находилась в диапазоне от 9,2 до 12,2 ГПа. Коэффициент трения приготовленных покрытий был ниже по сравнению с титановым сплавом. Показано, что применение предложенных Ti–Si–C-покрытий позволяет повысить износостойкость деталей из сплава Ti6Al4V от 9 до 30 раз. Лучшие механические свойства продемонстрировало покрытие, осажденное при соотношении порошков 40 об. % SiC и 60 об. % Ti.

Список литературы / References

- Atar E., Kayali E.S., Cimenoglu H. Characteristics and wear performance of borided Ti6Al4V alloy. *Surface and Coatings Technology*. 2008;202(19):4583–4590. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.03.011>
- Singla A.K., Banerjee M., Sharma A., Singh J., Bansal A., Gupta M.K. Selective laser melting of Ti6Al4V alloy: Process parameters, defects and post-treatments. *Journal of Manufacturing Processes*. 2021;64:161–187. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2021.01.009>
- Liu S., Shin Y.C. Additive manufacturing of Ti6Al4V alloy: A review. *Materials & Design*. 2019;164:107552. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.107552>
- Molinari A., Straffelini G., Tesi B., Bacci T. Dry sliding wear mechanisms of the Ti6Al4V alloy. *Wear*. 1997;208(1–2): 105–112. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(96\)07454-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(96)07454-6)
- Estupinán-López F., Orquiz-Muela C., Gaona-Tiburcio C., Cabral-Miramontes J., Bautista-Margulis R.G., Nieves-Mendoza D., Maldonado-Bandala E., Almeraya-Calderon F.A., Lopes A.J. Oxidation kinetics of Ti–6Al–4V alloys by conventional and electron beam additive manufacturing. *Materials*. 2023;16(3):1187. <https://doi.org/10.3390/ma16031187>
- Sheherban N.D. Review on synthesis, structure, physical and chemical properties and functional characteristics of porous silicon carbide. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2017;50:15–28. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.02.002>
- Ordine A., Achete C.A., Mattos O.R., Margarit I.C.P., Camargo Jr.S.S., Hirsch T. Magnetron sputtered SiC coatings as corrosion protection barriers for steels. *Surface and Coatings Technology*. 2000;133–134:583–588. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00976-2](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00976-2)
- Shikunov S., Kaledin A., Shikunova I.A., Straumal B., Kurlov V. Novel method for deposition of gas-tight SiC coatings. *Coatings*. 2023;13(2):354. <https://doi.org/10.3390/coatings13020354>
- Adebiyi D.I., Popoola A.P.I., Botef I. Low pressure cold spray coating of Ti–6Al–4V with SiC-based cermet. *Materials Letters*. 2016;175:63–67. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.03.142>
- Kaloyeros A.E., Arkles B. Silicon carbide thin films: Innovations in property, process, and applications. In: *Silicon carbide – materials, devices and emerging applications*. 1st ed. Ch. 3. IntechOpen, 2025. P. 37–48. <https://doi.org/10.5772/intechopen.1008414>
- Zhao Y., Liang G., Zhang X., Zhao X., Li W., Seniuts U., Cheng B. Formation mechanism of Ti–Si multi-layer coatings on the surface of Ti–6Al–4V alloy. *Coatings*. 2024; 14(4):450. <https://doi.org/10.3390/coatings14040450>
- Feng M., Ma Y., Tian Y., Cao H. Microstructure and wear resistance of Ti6Al4V titanium alloy laser-clad Ni60/WC composite coating. *Materials*. 2024;17(1):264. <https://doi.org/10.3390/ma17010264>
- Wang H., Wu A., Wu M., Miao X. SiC reinforced Ti-based coatings: *In-situ* generation of TiC and strengthening mechanism. *Ceramics International*. 2025;51(25): 46514–46525. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.07.357>
- Qi Y., Gao J., Liang W., Miao Q., Jia F., Chang X., Lin H. A comparison of the tribological properties of SiC coatings prepared via atmospheric plasma spraying and chemical vapor deposition for carbon/carbon composites. *Lubricants*. 2024;12(9):301. <https://doi.org/10.3390/lubricants12090301>


15. Li T., Zhang Y., Lv J. Preparing the SiC coated C/C composites with excellent mechanical and antioxidative properties using a buffer layer. *Journal of the European Ceramic Society*. 2022;42(10):4162–4171. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.03.063>
16. Zhao Z., Guo Y., Du W., Bai P., Zhang Z., Wang L., Ma K., Zhang S., Han X., Yang C. Corrosion behavior of SiC/Ti6Al4V titanium matrix composites fabricated by SLM. *Journal of Materials Research and Technology*. 2024;31:534–542. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.06.093>
17. Peng H., Shi X., Jiao F., Ti X., Du L. Convenient repair of SiC-coated C/C composites by the slurry painting method. *Materials*. 2024;7(18):4515. <https://doi.org/10.3390/ma17184515>
18. Li N., Xiong Y., Xiong H., Shi G., Blackburn J., Liu W., Qin R. Microstructure, formation mechanism and property characterization of Ti + SiC laser clad coatings on Ti6Al4V alloy. *Materials Characterization*. 2019;148:43–51. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.11.032>
19. Machete K.E., Popoola A.P.I., Adebisi D.I., Fayomi O.S.I. Influence of SiC–Ti/Al on the microstructural and mechanical properties of deposited Ti–6V–4Al alloy with cold spray technique. *Procedia Manufacturing*. 2017;7:549–555. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2016.12.069>
20. Perumal G., Geetha M., Asokamani R., Alagumurthi N. A comparative study on the wear behavior of Al₂O₃ and SiC coated Ti–6Al–4V alloy developed using plasma spraying technique. *Transactions of the Indian Institute of Metals*. 2013;66(2):109–115. <https://doi.org/10.1007/s12666-012-0234-6>
21. Thirumalvalavan S., Senthilkumar N., Perumal G., Padmanaban M.R.A. Ameliorating the wear defiance of HVOF thermal spray silicon carbide coated Ti–6Al–4V alloy using PCA–GRA technique. *Silicon*. 2022;14(6):3101–3117. <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01706-7>
22. Gaponova O.P., Tarelnyk V.B., Tarelnyk N.V., Myslychenko O.M. Nanostructuring of metallic surfaces by electrospark alloying method. *JOM*. 2023;75(9):3400–3412. <https://doi.org/10.1007/s11837-023-05940-1>
23. Penyashki T., Kostadinov G., Kandeveva M. Improvement of surface properties of carbon steel through electrospark coatings from multicomponent hard alloys. *Materials*. 2025;18(10):2211. <https://doi.org/10.3390/ma18102211>
24. Rukanskis M. Control of metal surface mechanical and tribological characteristics using cost effective electro-spark deposition. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2019;55(5):607–619. <https://doi.org/10.3103/S1068375519050107>
25. Burkov A.A., Kulik M.A., Krutikova V.O. Electrospark deposition of tungsten carbide powder on titanium alloy Ti6Al4V. *Letters on Materials*. 2021;11(2):175–180. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2021-2-175-180>
26. Snead L.L. Limits on irradiation-induced thermal conductivity and electrical resistivity in silicon carbide materials. *Journal of Nuclear Materials*. 2004;329–333:524–529. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.04.294>
27. Li Y.C., Zhang W.W., Wang Y., Zhang X.Y., Sun L.L. Effect of spray powder particle size on the bionic hydrophobic structures and corrosion performance of Fe-based amorphous metallic coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2022;437:128377. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128377>
28. Almond E.A., Gee M.G. Results from a U.K. interlaboratory project on dry sliding wear. *Wear*. 1987;120(1):101–116. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(87\)90136-0](https://doi.org/10.1016/0043-1648(87)90136-0)
29. Kennedy F.E., Lu Y., Baker I. Contact temperatures and their influence on wear during pin-on-disk tribotesting. *Tribology International*. 2015;82:534–542. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2013.10.022>
30. Nataraja M., Balakumar G., Santhosh N., Naik M.R. Characterization of wear rate of Al–12 wt% Si alloy based MMC reinforced with ZrO₂ particulates. *Materials Research Express*. 2024;11(3):036522. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ad3468>
31. Бурков А.А., Крутикова В.О., Быцур А.Ю., Хе В.К. Ti–Cr–Cu электроискровые покрытия на стали Ст3. *Проблемы черной металлургии и материаловедения*. 2023; (1):93–104. https://doi.org/10.54826/19979258_2023_1_93
- Burkov A.A., Krutikova V.O., Bitsura A.Yu., Khe V.K. Ti–Cr–Cu electrospark coatings on steel St3. *Problemy chernoi metallurgii i materialovedeniya*. 2023;(1):93–104. (In Russ.). https://doi.org/10.54826/19979258_2023_1_93
32. Бурков А.А., Кулик М.А., Крутикова В.О. Характеристики Ti–Si-покрытий на сплаве Ti6Al4V, осажденных электроискровой обработкой в среде гранул. *Цветные металлы*. 2019;(4):54–59. <https://doi.org/10.17580/tsm.2019.04.07>
- Burkov A.A., Kulik M.A., Krutikova V.O. Characteristics of Ti–Si coatings on Ti6Al4V alloy deposited by electric spark treatment in the medium of granules. *Tsvetnye metally*. 2019;(4):54–59. (In Russ.). <https://doi.org/10.17580/tsm.2019.04.07>
33. Liang D., Liu X., Zhou Y., Wei Y., Wei X., Xu G., Shen J. Effects of annealing below glass transition temperature on the wettability and corrosion performance of Fe-based amorphous coatings. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. 2022;35(2):243–253. <https://doi.org/10.1007/s40195-021-01228-y>

Сведения об авторах



Information about the Authors

Александр Анатольевич Бурков – к.ф.-м.н., ст. науч. сотрудник, заведующий лабораторией физико-химических основ технологии материалов Института материаловедения Хабаровского федерального исследовательского центра ДВО РАН

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

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

Alexandr A. Burkov – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Research Scientist, Head of the Laboratory of Physicochemical Fundamentals of Materials Technology, Institute of Materials Science, Khabarovsk Federal Research Center, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences

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

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

Сергей Викторович Николенко – д.т.н., ВРИО директора Института материаловедения Хабаровского федерального исследовательского центра ДВО РАН

 **ORCID:** 0000-0003-4474-5795

 **E-mail:** nicola1960@mail.ru

Наталья Алексеевна Шельменок – студентка Дальневосточного государственного медицинского университета

 **ORCID:** 0009-0005-3383-2676

 **E-mail:** nshelmenok2003@mail.ru


Sergey V. Nikolenko – Dr. Sci. (Eng.), Acting Director, Institute of Materials Science, Khabarovsk Federal Research Center, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences

 **ORCID:** 0000-0003-4474-5795

 **E-mail:** nicola1960@mail.ru

Natalya A. Shelmenok – Student, Far Eastern State Medical University

 **ORCID:** 0009-0005-3383-2676

 **E-mail:** nshelmenok2003@mail.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

А. А. Бурков – определение цели работы, проведение экспериментов, написание статьи, проведение рентгенофазового анализа, редактирование текста статьи.

С. В. Николенко – общее руководство, курирование темы исследования, участие в обсуждении результатов.

Н. А. Шельменок – анализ литературы, проведение экспериментов, выполнение пробоподготовки, подготовка статьи к отправке в редакцию.

A. A. Burkov – defined the research objective, conducted the experiments, performed XRD analysis, wrote and revised the manuscript.

S. V. Nikolenko – supervised the study, coordinated the research, and participated in the discussion of the results.

N. A. Shelmenok – reviewed the literature, conducted experiments, prepared the samples, and prepared the manuscript for submission.

Статья поступила 27.10.2025 г.

Доработана 30.03.2026 г.

Принята к публикации 01.04.2026 г.

Received 27.10.2025

Revised 30.03.2026

Accepted 01.04.2026



УДК 669.2

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2026-2-71-83>Научная статья
Research article

Селективное лазерное плавление и исследование функциональных свойств алюмоматричных композитов AlSi10Mg с добавками Cu, CuNi и CuNiFeCo

К. В. Кусков[✉], А. А. Непашев, Д. О. МосковскихНациональный исследовательский технологический университет «МИСИС»
Россия, 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1 kkuskov@misis.ru

Аннотация. Представлены результаты синтеза алюмоматричных композитов (АМК) на основе сплава AlSi10Mg с добавками Cu, CuNi и многокомпонентного сплава CuNiFeCo. Добавки получали методом горения растворов, а для формирования композиций применяли механическую обработку в планетарно-шаровой мельнице. Исследованы морфология порошков, фазовый состав, характеристики компактных образцов, изготовленных методом селективного лазерного плавления. Оценены теплофизические и электрические свойства материалов. Показано, что добавки Cu-содержащих сплавов существенно улучшают функциональные характеристики материалов: теплопроводность увеличивается до 55 %, а теплоемкость – до 15 % по сравнению с исходным AlSi10Mg. При этом наблюдается снижение электропроводности на 65 %, наиболее выраженное в случае использования многокомпонентной добавки. Разработанные АМК обладают улучшенными теплофизическими свойствами и могут быть использованы в качестве теплоотводящих и термостойких элементов в электронике и аэрокосмической технике. Важно отметить, что уменьшение электропроводности представляет преимущество для ряда приложений – таких, как радиочастотные модули, индуктивные компоненты, а также экранированные электронные системы, где снижение паразитных токов и вихревых потерь является важным фактором. Благодаря совместимости с селективным лазерным плавлением, такие материалы перспективны для аддитивного производства функциональных изделий сложной формы – например, теплоотводящих корпусов, радиаторов и деталей с управляемым весом.

Ключевые слова: алюмоматричные композиты, селективное лазерное плавление, теплофизические свойства

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-79-30025).

Для цитирования: Кусков К.В., Непашев А.А., Московских Д.О. Селективное лазерное плавление и исследование функциональных свойств алюмоматричных композитов AlSi10Mg с добавками Cu, CuNi и CuNiFeCo. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2026;20(2):71–83. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2026-2-71-83>

Selective laser melting and functional properties of AlSi10Mg-based aluminum matrix composites with Cu, CuNi, and CuNiFeCo additives

K. V. Kuskov , A. A. Nepapushev, D. O. Moskovskikh

National University of Science and Technology “MISIS”

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

 kkuskov@isis.ru

Abstract. AlSi10Mg-based aluminum matrix composites (AMCs) with additives of Cu, CuNi, and multicomponent CuNiFeCo alloy additives were fabricated by selective laser melting. The additives were prepared by solution combustion synthesis, and the composite powder mixtures were produced by mechanical processing in a planetary ball mill. The study examined the powder morphology, phase composition, and properties of compact samples with particular focus on their thermophysical and electrical behavior. The Cu-containing alloy additives markedly improved the functional performance of the materials: thermal conductivity increased by up to 55 %, and heat capacity increased by up to 15 % compared with the base AlSi10Mg alloy. Electrical conductivity decreased of up to 65 %, with the strongest effect observed for the multicomponent CuNiFeCo additive. The resulting AMCs combine enhanced thermophysical properties with reduced electrical conductivity, making them suitable for heat-dissipating and heat-resistant components in electronics and aerospace applications. Lower electrical conductivity may also be beneficial in radio-frequency modules, inductive components, and shielded electronic systems, where parasitic currents and eddy-current losses should be minimized. Because they compatible with selective laser melting, these materials are promising for the additive manufacturing of complex-shaped functional components, including heat-dissipating housing, heat sinks, and weight-optimized parts.

Keywords: aluminum matrix composites, selective laser melting, thermophysical properties

Acknowledgements: This study was supported by the Russian Science Foundation (grant No. 19-79-30025).

For citation: Kuskov K.V., Nepapushev A.A., Moskovskikh D.O. Selective laser melting and functional properties of AlSi10Mg-based aluminum matrix composites with Cu, CuNi, and CuNiFeCo additives. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2026;20(2):71–83. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2026-2-71-83>

Введение

Литейные сплавы системы алюминий–кремний (Al–Si) с высоким содержанием кремния востребованы благодаря своим уникальным физико-механическим свойствам, включая высокую прочность, низкий удельный вес, износостойкость и хорошую обрабатываемость [1; 2]. В последнее время данные сплавы (особенно AlSi10Mg) приобрели большую популярность в методах аддитивных технологий, в частности, селективного лазерного плавления (СЛП), ввиду низкой склонности к образованию трещин и возможности получения деталей с высокой плотностью и однородной мелкозернистой структурой.

Значительное влияние на эксплуатационные характеристики силуминов оказывает микроструктура. Для повышения механических свойств часто прибегают к созданию композиционных материалов путем добавления керамических частиц [3–5]. Другим вариантом является легирование металлами с целью образования интерметаллидных фаз [6–9]. Применение СЛП позволяет получать интерметаллиды непосредственно при создании материала, что

позволяет избежать приготовления порошка целевого сплава и обеспечить гибкость в регулировании состава материала. Этот подход способствует энергосбережению и дает возможность получать гетерогенные сплавы с улучшенными характеристиками.

В последние годы высокий интерес проявляется к многокомпонентным сплавам, в частности к так называемым высокоэнтропийным сплавам (ВЭС), предложенным в 2004 г. [10]. Эти материалы характеризуются наличием четырех или более элементов, что обеспечивает высокую энтропию системы и приводит к формированию упрочняющих фаз. Благодаря этим особенностям высокоэнтропийные сплавы обладают улучшенными механическими свойствами и широким спектром применения [11].

Большинство металлов, используемых в многокомпонентных системах и ВЭС, образуют с алюминием интерметаллидные фазы, что может приводить к образованию многокомпонентных интерметаллических фаз. При этом от содержания Al зависит тип решетки получаемого сплава или интерметаллида [12–14]. Так, при малом содержании Al происходит образование ГЦК-решетки [12; 13], а при

большом – ОЦК [12; 14]. Однако это касается равновесных условий получения сплава при длительной температурной обработке при высоких температурах. В неравновесных условиях СЛП быстрые нагрев и остывание, а также локальность теплового воздействия могут приводить к образованию ГЦК-фаз в матрице из алюминия и комбинации ГЦК/ОЦК, что с возможностью дальнейшего отжига позволяет варьировать механические свойства материалов [15–17].

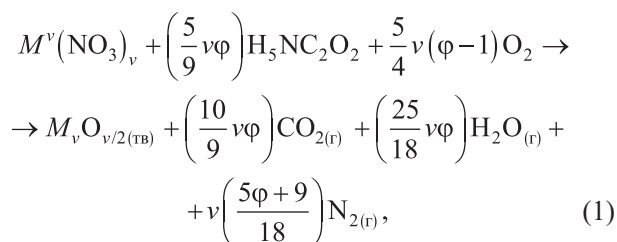
В то же время недостаточно изучено влияние металлических нанопорошков, включая многокомпонентные составы, на формирование структуры и функциональных свойств алюмоматричных композитов (АМК), полученных методом селективного лазерного плавления. Учитывая особенности СЛП (высокие скорости охлаждения, термические градиенты и локальность плавления), актуальным представляется исследование возможности направленного изменения теплофизических и электрических характеристик композитов на основе AlSi10Mg путем введения Cu-содержащих материалов. Поэтому целью работы была оценка влияния добавок Cu, CuNi и CuNiFeCo на теплофизические характеристики (температуропроводность, теплоемкость, теплопроводность и удельное электросопротивление) сплава AlSi10Mg.

Методы

Получение порошковых добавок

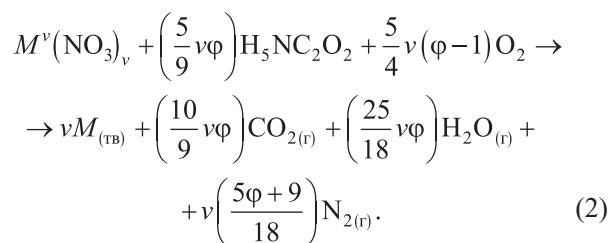
В качестве добавок использовали порошки, полученные методом горения растворов [18–20]. Этот метод основан на применении самоподдерживающихся экзотермических реакций взаимодействия компонентов, содержащих окислитель (соли металла) и восстановитель (линейные и циклические органические амины, кислоты и аминокислоты), которые протекают в водной или золь-гель-среде. Подробное описание синтеза данных добавок показано в работах [21; 22].

Суммарная реакция на примере глицина в качестве топлива проходит по уравнению



где M – металл, v – валентность металла, φ – отношение масс восстановителя (глицин) и окислителя (нитрат металла).

При определенном соотношении $\varphi \geq 1,25$ в качестве продуктов данного синтеза образуются чистые металлы, так как избыток топлива обеспечивает достаточное количество восстановителя – промежуточного продукта разложения топлива (NH_3). В таком случае реакция (1) примет следующий вид:



С применением одновременно солей нескольких металлов можно получать сплавы. При этом одинаковые условия синтеза приводят к одинаковым морфологическим характеристикам продуктов данного синтеза. Таким образом, используя метод горения растворов, мы синтезировали порошки Cu и сплавов CuNi и CuNiFeCo.

Для разрушения агломератов, образующихся в порошках, полученных методом горения растворов, были применены различные методы измельчения порошков: механическая обработка в планетарной мельнице с использованием жидких сред, ультразвуковая обработка в жидкости и криогенное измельчение.

Механическая обработка проводилась в планетарной шаровой мельнице «Активатор 2S» (Активатор, Россия), где вместе с порошком для интенсификации процесса в барабаны помещали один из следующих компонентов: гексан, этиловый спирт в объеме 5 % от объема барабанов и стеариновая кислота в количестве 5 % от массы порошка.

Ультразвуковую обработку выполняли на гомогенизаторах SONOPULS HD 2200 (Bandelin, Германия) мощностью 200 Вт и UIP 1000 HD (Hielscher, Германия) мощностью 1000 Вт. Время обработки на обоих гомогенизаторах составляло 30 мин.

Криогенное измельчение осуществляли на мельнице 8000 (SPEX, США) циклами: 5 мин размол и 5 мин охлаждения до накопления общего времени обработки 30 мин. Предварительное охлаждение составляло 15 мин, максимальная частота размол – 30 Гц, соотношение массы порошка и размольного тела – 1:10, загрузка порошка – 10 г, материал барабанов и размольного тела – сталь.

Получение порошковых смесей

Для приготовления порошковых композиций, состоящих из матрицы алюминиевого сплава AlSi10Mg сферической формы с размером частиц

20–63 мкм ($D_{[4,3]} = 41,83$ мкм, производство компании РУСАЛ, Россия) с добавлением порошков меди и сплавов CuNi, CuNiFeCo в интервале концентраций до 20 % (здесь и далее – мас. %), применялась механическая обработка в планетарной шаровой мельнице «Активатор 2S» (Активатор, Россия). Целью обработки было «опудривание» с целью обеспечения адгезии и равномерности распределения добавок на поверхности частиц AlSi10Mg с максимальным сохранением их формы. Порошки, которые взвешивали в соответствии с заданным соотношением, помещали в стальные барабаны объемом 250 мл, которые затем заполняли стальными шариками диаметром 6 мм. Отношение массы шариков к массе смеси составляло 20:1 (360 г к 18 г). Обработку проводили при частоте вращения барабана 200 об/мин в течение 30 мин. Перед обработкой в барабаны закачивали аргон под давлением 0,4 МПа, чтобы предотвратить окисление порошков.

Селективное лазерное плавление

Для проведения СЛП использовали установку «AddSol D50» (Additive Solutions, Россия), оснащенную иттербиевым волоконным лазером (IPG Photonics, США) мощностью 400 Вт с длиной волны 1064 нм и диаметром пятна 80 мкм. Образцы в форме цилиндра диаметром 12,7 мм изготавливали на алюминиевой подложке при мощности лазера $P = 325$ Вт и скорости сканирования $V = 700$ мм/с. Расстояние между сканирующими дорожками и толщина слоя оставались постоянными: $h = 80$ мкм, $b = 30$ мкм.

Характеризация

Фазовый состав исходных смесей и материалов после СЛП исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-4-07 (Буревестник, Россия) в монохроматическом $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Дифрактограммы записывали в диапазоне углов $2\theta = 20\div 90^\circ$ с шагом $0,1^\circ$. Время экспозиции составляло 2 с. Для обработки дифрактограмм использовали базы данных PDF международного центра дифракционных данных (ICDD).

Для подготовки шлифов порошковых смесей и СЛП-образцов применяли проводящий полимер, который запрессовывали под высоким давлением и температурой. Шлифовку и полировку проводили на оборудовании «Tegramin-25» (Struers, Дания). Плоскостное шлифование выполняли с использованием шлифовальной бумаги SiC (#120). Финальную полировку осуществляли с применением полировальных тканей и алмазной суспензии (9, 6 и 3 мкм).

Микроструктуру полученных образцов при малых увеличениях исследовали с помощью сканирующего

электронного микроскопа «Vega 3SB» (Tescan, Чехия). Для изучения тонкой микроструктуры использовали растровый электронный микроскоп JSM-7600F (Jeol, Япония), оснащенный системой микроанализа (EDS) INCA SDD 61 X-MAX (Oxford Instruments, Великобритания).

Измерение текучести порошка проводили путем определения времени, за которое 50 г порошка проходило через калиброванное отверстие диаметром 4 мм в стандартной воронке. Порошок помещали в воронку, отверстие закрывали пальцем. Секундомер запускали в момент удаления пальца и останавливали после полного высыпания порошка. Зарегистрированное время (в секундах) использовали в качестве показателя текучести. Перед измерением насыпной плотности и текучести порошки выдерживали в сушильном шкафу при температуре $t = 80$ °C в течение 4 ч.

Форму частиц определяли по отношению максимального линейного размера частицы на изображении к ее минимальному линейному размеру в соответствии с ГОСТ Р 70908-2023. К сферическим относятся частицы с соотношением L_{\max}/L_{\min} от 1,0 до 1,2, к округлым – при L_{\max}/L_{\min} от 1,2 до 2,0. Обработку частиц проводили вручную по микрофотографиям с помощью программы «ImageJ».

Для определения удельной теплоемкости образцов после печати использовали дифференциальный сканирующий калориметр (ДСК) «Mettler Toledo DSC3» (Швейцария). Метод основывается на нагревании испытуемого образца с контролируемой скоростью в контролируемой атмосфере в интересующем температурном диапазоне. Регистрируется разность тепловых потоков в образце и эталонном материале.

Измерения проводились по следующей схеме:

1. Получение базовой линии. Измерение в заданном диапазоне температур пустых тиглей не менее 3 раз.

2. Калибровочный цикл. Измерение поведения вещества с известной теплоемкостью (сапфир).

3. Цикл с исследуемым образцом.

Удельную теплоемкость искомого образца вычисляли исходя из полученных значений калибровочного цикла и цикла с образцом.

Температуропроводность определяли методом лазерной вспышки (измеритель LFA 447 NanoFlash фирмы «Netzsch-Geratebau GmbH», Германия) на образцах диаметром 12,7 мм и толщиной 1,5 мм.

Теплопроводность материалов рассчитывали по формуле

$$a = \lambda / (\rho C), \quad (3)$$

где a – коэффициент температуропроводности, $\text{м}^2/\text{с}$; λ – теплопроводность, $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$; ρ – плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$; C – теплоемкость, $\text{Дж}/(\text{К}\cdot\text{кг})$.

Измерение удельного электросопротивления в зависимости от температуры проводили 4-контактным методом на постоянном токе в режиме с коммутацией тока через образец на установке фирмы ООО «КРИОТЭЛ» (Россия). На поверхность образца толщиной 0,5 мм, шириной 2 мм и длиной 12 мм линейно помещали 4 зонда. Через внешние зонды пропускали электрический ток, а между внутренними измеряли разность потенциалов.

Результаты и их обсуждение

Фазовый состав и микроstructures полученных добавок Cu, CuNi и многокомпонентного сплава CuNiFeCo представлены на рис. 1 и 2 соответственно.

Полученные порошки представляют собой губчатые агломераты, состоящие из нано- и субмикронных частиц соответствующих фаз, со средним размером областей когерентного рассеяния порядка 60 нм. Особый интерес представляет наблюдаемое при синтезе сплава CuNi формирование малого количества метастабильной фазы $(Cu,Ni)_4N$, возникающей при

избытке топлива (см. рис. 1). Эта фаза относится к интерметаллическим нитридам с кубической структурой типа $Pm-3m$ и может свидетельствовать о протекании азотсодержащих промежуточных реакций, в том числе с участием аммиака (NH_3), образующегося при термическом разложении органического топлива. Появление данной фазы указывает на высокую реакционную активность компонентов системы и нестандартные условия взаимодействия металлов с азотом при синтезе. Структуры и параметры решетки всех выявленных фаз приведены в табл. 1.

Для предварительного разрушения агломератов, образующихся в порошках, полученных методом горения растворов (см. рис. 2), была выбрана много-

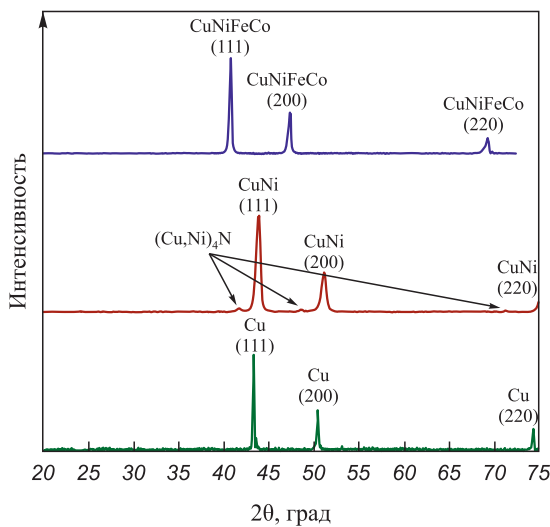


Рис. 1. Дифрактограммы порошков, полученных методом горения растворов

Fig. 1. XRD patterns of powders obtained by solution combustion synthesis

Таблица 1. Результаты фазового анализа порошков, полученных методом горения растворов

Table 1. Phase analysis results for powders obtained by solution combustion synthesis

Фаза	Решетка	Параметр решетки
Cu	$Fm-3m(225)$	3,6146
CuNi	$Fm-3m(225)$	3,5935
$(Cu,Ni)_4N$	$Pm-3m(221)$	3,7589
CuNiFeCo	$Fm-3m(225)$	3,8510

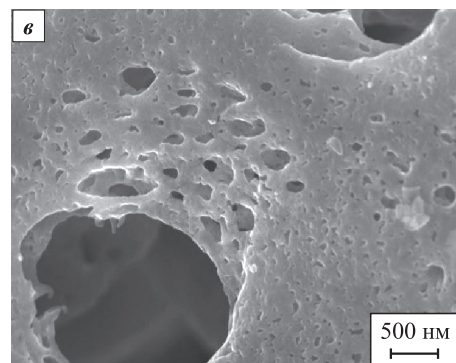
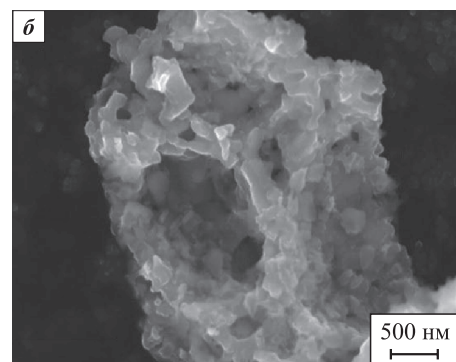
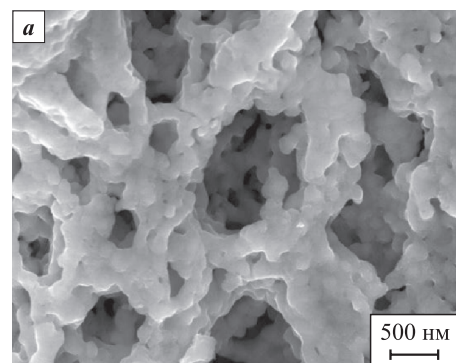


Рис. 2. Морфология порошков, полученных методом горения растворов
 а – Cu, б – CuNi, в – CuNiFeCo

Fig. 2. Morphology of powders obtained by solution combustion synthesis
 а – Cu, б – CuNi, в – CuNiFeCo

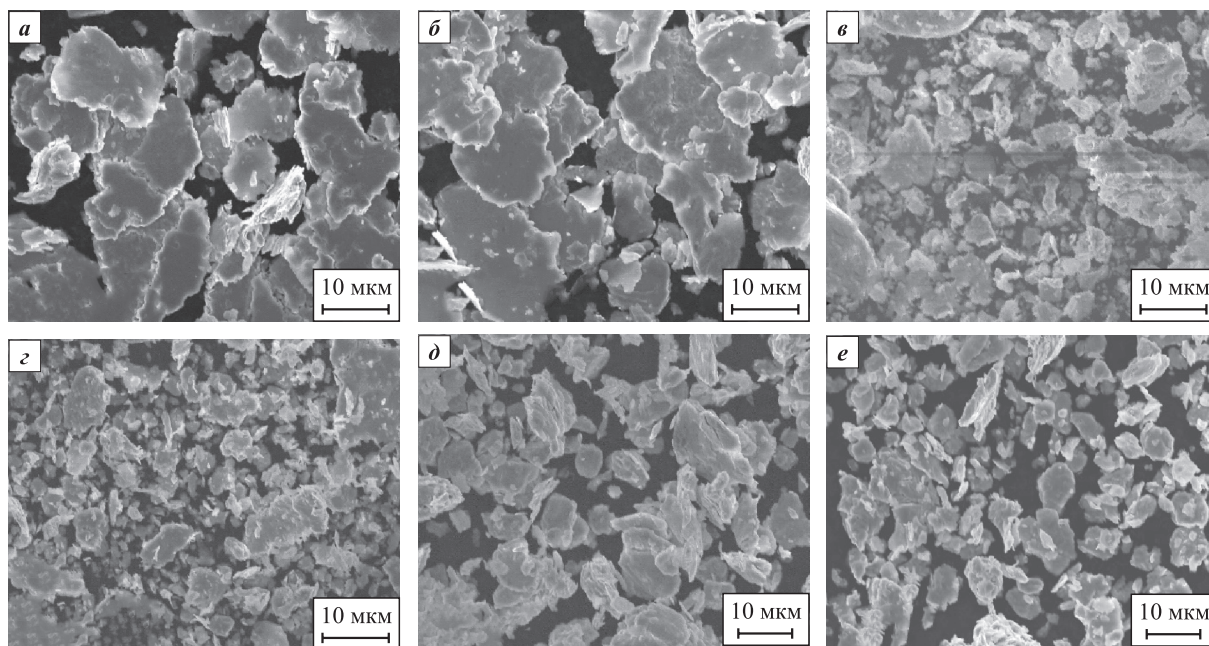


Рис. 3. Морфология порошков состава CuNiFeCo после размола различными методами
a – ультразвук низкой мощности, *б* – механообработка в гексане, *в* – ультразвук высокой мощности, *г* – механообработка в спирте, *д* – механообработка со стеариновой кислотой, *е* – криогенная мельница

Fig. 3. Morphology of CuNiFeCo powders after different processing treatments

a – low-power ultrasonification, *б* – mechanical processing in hexane, *в* – high-power ultrasonification, *г* – mechanical processing in alcohol, *д* – mechanical processing with stearic acid, *е* – cryogenic milling

компонентная система CuNiFeCo. Для этого были применены различные методы измельчения порошков: механическая обработка в планетарной мельнице с использованием жидких сред, ультразвуковая обработка в жидкости и криогенное измельчение. Как показали результаты исследования морфологии (рис. 3), все методы обеспечивают эффективное разрушение агломератов, но сопровождаются интенсивной пластической деформацией частиц. В результате формируются плоские частицы различного размера, а также наблюдается агрегирование с частичным закрытием исходной пористости.

Среди рассмотренных подходов наиболее узкое распределение частиц по размеру продемонстрировали порошки, обработанные в криогенной мельнице в течение 40 мин. Однако, несмотря на улучшенные морфологические характеристики, дальнейшая механическая обработка смеси AlSi10Mg с добавками не выявила существенных преимуществ при использовании предварительно измельченных порошков. Это может быть связано с тем, что при «опудривании» в планетарной мельнице основные процессы пластической деформации и укрупнения частиц все равно доминируют, нивелируя эффект от предварительного измельчения.

На рис. 4 представлены шлифы поперечного сечения сплава AlSi10Mg с различным содержанием добавки CuNiFeCo. Как видно, увеличение концент-

рации добавки оказывает заметное влияние на характер механической обработки – при высоком содержании добавок порошки подвергаются более интенсивной пластической деформации, в результате чего они теряют исходную округлую форму. Формируются крупные слоистые композиционные частицы, размеры которых могут превышать 100 мкм. Кроме того, в структуре образцов сохраняются крупные включения добавки, что свидетельствует о неполном разрушении агломератов в процессе механической обработки. Это указывает на необходимость предварительного диспергирования добавок для обеспечения их равномерного распределения в алюминиевой матрице.

Результаты исследования морфологии смесей AlSi10Mg с добавками Cu, CuNi и CuNiFeCo представлены в табл. 2. Анализ полученных данных позволяет выявить ряд устойчивых закономерностей, влияющих на технологические свойства порошков и их пригодность для аддитивного производства методом СЛП.

Во всех трех системах прослеживается четкая зависимость, которая заключается в том, что с увеличением содержания добавки происходит рост среднего размера частиц. Например, при увеличении дозировки Cu от 1 до 20 % средний размер возрастает с 51,9 до 73,4 мкм, для CuNi – с 50,5 до 71,4 мкм, а для CuNiFeCo – с 48,4 до 68,5 мкм. Это связано с плас-

Таблица 2. Параметры морфологии частиц с добавками Cu, CuNi и CuNiFeCo
Table 2. Morphological parameters of particles with Cu, CuNi and CuNiFeCo additives

Содержание добавки, %	Средний размер частиц, мкм	Доля частиц в диапазоне от 20 до 60 мкм, %	Доля сферических частиц, %	Доля округлых частиц, %
AlSi10Mg + Cu				
1	51,9	80	33	59
5	55,8	74	23	66
10	57,3	65	14	40
20	73,4	61	14	40
AlSi10Mg + CuNi				
1	50,5	85	34	57
5	54,3	77	24	68
10	55,8	67	14	40
20	71,4	63	14	41
AlSi10Mg + CuNiFeCo				
1	48,4	91	35	55
5	52,1	80	25	65
10	53,5	70	15	42
20	68,5	65	15	43

тической деформацией порошков в процессе механической обработки, в результате которой частицы теряют исходную округлость и укрупняются за счет слияния отдельных фрагментов. Особенно выражено это поведение при высоких концентрациях добавок,

когда деформация приводит к формированию крупных, плоских и неоднородных по размеру частиц.

Также наблюдается существенное снижение сферичности и округлости частиц при увеличении количества добавки. Если при 1 % содержания добавки

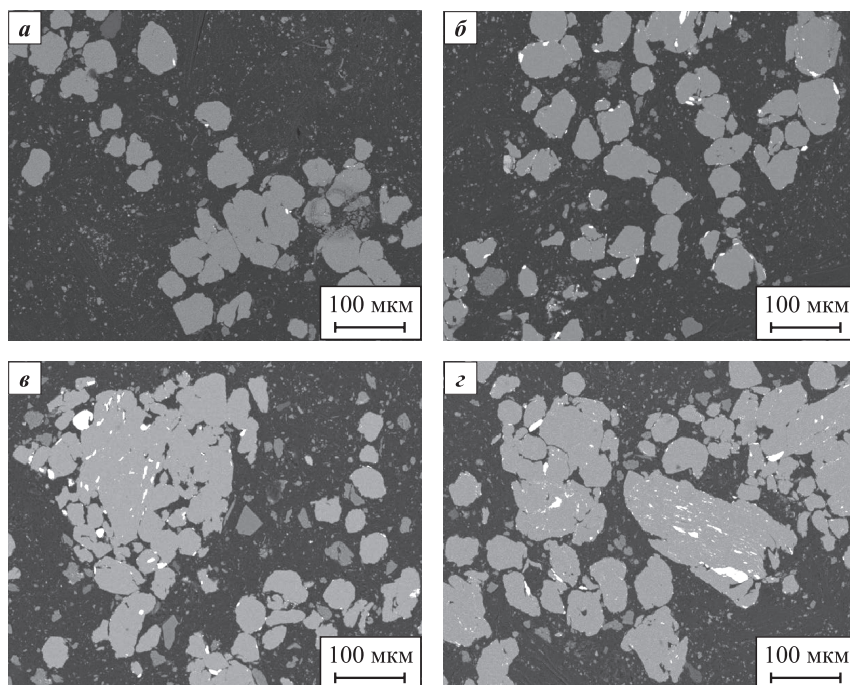


Рис. 4. Микроструктуры порошков AlSi10Mg с различной концентрацией добавки CuNiFeCo
Содержание добавки, %: а – 1, б – 5, в – 10, г – 20

Fig. 4. Microstructures of AlSi10Mg powders with different CuNiFeCo additive contents
Additive content, %: а – 1, б – 5, в – 10, г – 20

доля сферических и округлых частиц составляет суммарно 85–90 %, то при концентрации 10–20 % она падает до 55–58 %. Особенно негативная тенденция проявляется для добавок Cu и CuNi, тогда как добавка CuNiFeCo показывает более устойчивое поведение – при повышении концентрации она сохраняет сравнительно высокий уровень сферичности и меньший разброс по размерам. Это можно объяснить особенностями фазового состава и механических свойств многокомпонентного сплава, который демонстрирует более равномерную деформацию и лучшее сопротивление агрегации.

Немаловажным параметром является доля частиц в диапазоне 20–60 мкм, который считается оптимальным для процессов СЛП. При низких концентрациях добавок (1–5 %) этот показатель достигает 80–91 %, что свидетельствует о хорошем гранулометрическом составе. Однако при 10–20 %-ном количестве добавок значительная часть частиц выходит за пределы допустимого диапазона, снижая фракционную однородность смеси и потенциально ухудшая ее текучесть и равномерность нанесения при печати.

Таким образом, увеличение концентрации металлических добавок негативно влияет на морфологию порошка: растет средний размер частиц, уменьшается сферичность и возрастает доля фракций, не соответствующих требованиям СЛП. Особенно критичным становится диапазон добавок свыше 10 %, когда резко снижается технологическая пригодность материала.

Оптимальным можно считать содержание добавок в пределах 1–5 %, при котором сохраняется баланс между желаемыми функциональными свойст-

вами и приемлемыми технологическими характеристиками порошков. Среди всех исследованных систем наилучшую морфологическую стабильность демонстрирует добавка CuNiFeCo, что делает ее наиболее перспективной для применения в алюминиевых композитах, предназначенных для 3D-печати методом селективного лазерного плавления. Также большое количество крупных порошков с низкой сферичностью приводит к ухудшению текучести (табл. 3), вплоть до значений, превышающих требования к СЛП.

Согласно рентгенофазовому анализу, во время механической обработки не происходит заметного взаимодействия между компонентами смеси. В качестве примера на рис. 5 приведены дифрактограммы смесей с различной концентрацией добавки CuNi.

Типичная микроструктура полученных СЛП-образцов представлена на рис. 6. Она характеризуется большим количеством «чешуйчатых» зон (рис. 6, а) – закристаллизовавшихся ванн расплава, на границах которых образовались участки с крупными зернами алюминия и сеткой эвтектики кремния. На эти границы потоками Марагони в процессе печати выносятся частицы добавок (более яркие области) [23]. При детальном рассмотрении можно разделить включения добавок на три типа: мелкие частицы (порядка 300 нм) округлой формы (см. рис. 6, з), средние (длина ~3 мкм) дендритной формы (рис. 6, б) и крупные (~10 мкм) неправильной формы (рис. 7). По

Таблица 3. Насыпная плотность и текучесть порошков с добавками Cu, CuNi и CuNiFeCo

Table 3. Apparent density and flowability of powders with Cu, CuNi, and CuNiFeCo additives

Добавка	Количество добавки, %	Насыпная плотность, г/см ³	Текучесть, с
Cu	1	1,365	37,0
	5	1,370	43,9
	10	1,397	>50,0
	20	1,368	>50,0
CuNi	1	1,375	35,5
	5	1,380	42,8
	10	1,408	>50,0
	20	1,379	>50,0
CuNiFeCo	1	1,391	35,8
	5	1,394	42,2
	10	1,422	>50,0
	20	1,389	>50,0

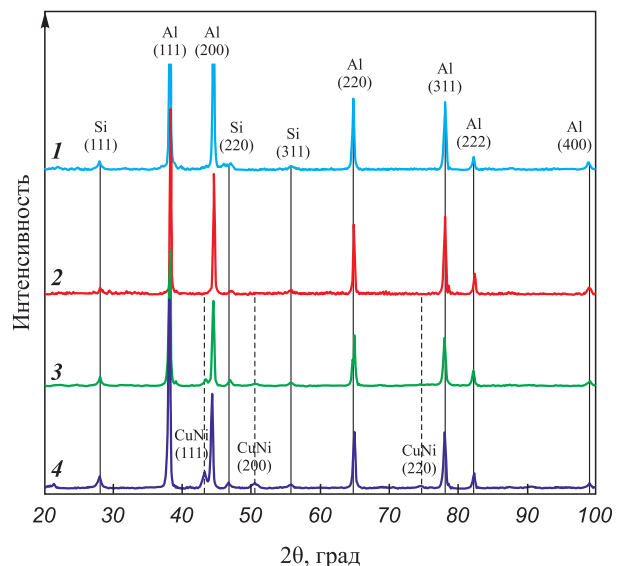


Рис. 5. Дифрактограммы порошков с различной концентрацией добавки CuNi после механической обработки при 200 об/мин

1 – AlSi10Mg, 2 – AlSi10Mg + 1 % CuNi,
3 – AlSi10Mg + 3 % CuNi, 4 – AlSi10Mg + 5 % CuNi

Fig. 5. XRD patterns of powders with different CuNi additive contents after mechanical processing at 200 rpm

1 – AlSi10Mg, 2 – AlSi10Mg + 1 % CuNi,
3 – AlSi10Mg + 3 % CuNi, 4 – AlSi10Mg + 5 % CuNi

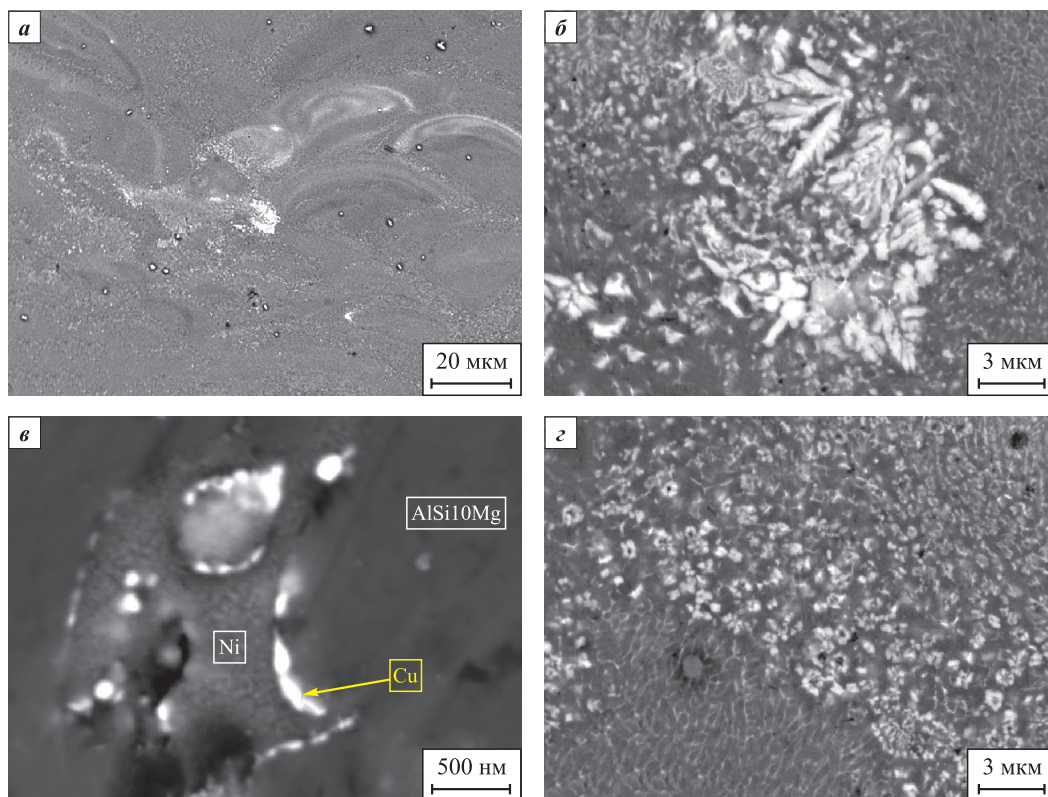


Рис. 6. Микроструктура АМК с 5 % CuNiFeCo (а, б, з) и CuNi (е)
 Fig. 6. Microstructure of AMCs with 5 % CuNiFeCo (a, b, z) and CuNi (e)

границам крупных частиц проходит диффузионная зона (серая прослойка на изображении). При этом, согласно данным элементного анализа, в маленьких и средних частицах, а также по краям крупных частиц происходит обеднение по меди. При добавлении в состав АМК сплава CuNi можно наблюдать на границах крупных частиц выпадение Cu (см. рис. 6, е).

Исходя из полученных микроструктурных исследований, можно предположить, что, вследствие неравномерного разрушения агломератов на стадии подготовки, образуются частицы добавок разного размера. Мелкие и средние частицы плавятся в процессе СЛП. При некотором размере частиц жидко-

фазная добавка не диспергируется потоками основного расплава и при кристаллизации образуются дендриты. При дальнейшем увеличении размеров частиц добавки плавления частиц в полном объеме не происходит, оно отмечено только по краям с образованием диффузионной зоны. При этом плавление сопровождается испарением меди.

Для исследования влияния добавок различных сплавов на функциональные свойства АМК, полученных методом СЛП, были изучены теплофизические свойства напечатанных образцов. Результаты исследований по определению теплоемкости представлены на рис. 8. Как видно из приведенных зависимостей,

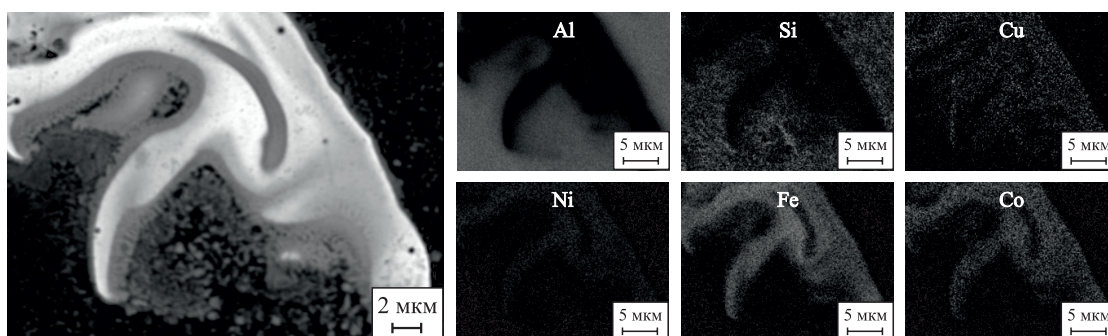


Рис. 7. Структура крупных включений CuNiFeCo
 Fig. 7. Structure of large CuNiFeCo inclusions

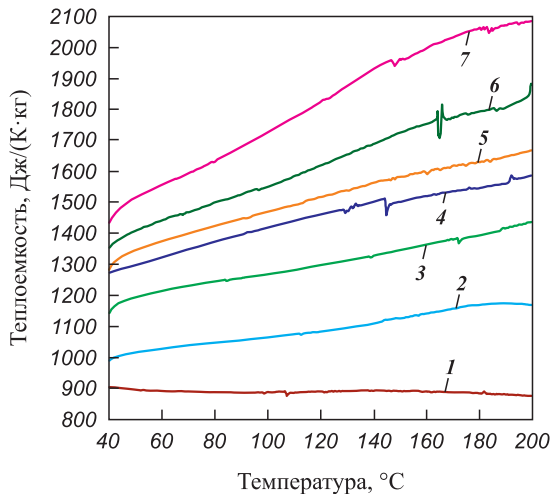


Рис. 8. Температурные зависимости теплоемкости АМК с различными добавками

1 – AlSi10Mg, 2 – AlSi10Mg + 1 % Cu, 3 – AlSi10Mg + 1 % CuNi,
4 – AlSi10Mg + 1 % CuNiFeCo, 5 – AlSi10Mg + 5 % Cu,
6 – AlSi10Mg + 5 % CuNi, 7 – AlSi10Mg + 5 % CuNiFeCo

Fig. 8. Temperature dependences of heat capacity of AMCs with different additives

1 – AlSi10Mg, 2 – AlSi10Mg + 1 % Cu, 3 – AlSi10Mg + 1 % CuNi,
4 – AlSi10Mg + 1 % CuNiFeCo, 5 – AlSi10Mg + 5 % Cu,
6 – AlSi10Mg + 5 % CuNi, 7 – AlSi10Mg + 5 % CuNiFeCo

добавление Cu, CuNi и CuNiFeCo приводит к повышению теплоемкости АМК. Наибольшее ее увеличение обнаружено при введении многокомпонентного сплава CuNiFeCo, что, по-видимому, связано с нали-

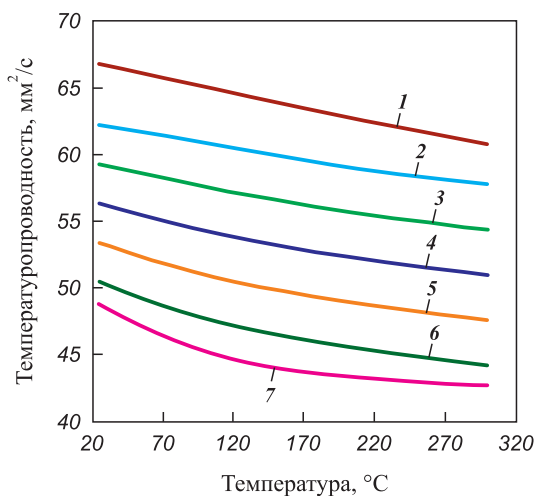


Рис. 9. Температурные зависимости температуропроводности АМК с различными добавками

1 – AlSi10Mg, 2 – AlSi10Mg + 1 % Cu, 3 – AlSi10Mg + 1 % CuNi,
4 – AlSi10Mg + 1 % CuNiFeCo, 5 – AlSi10Mg + 5 % Cu,
6 – AlSi10Mg + 5 % CuNi, 7 – AlSi10Mg + 5 % CuNiFeCo

Fig. 9. Temperature dependences of thermal diffusivity of AMCs with different additives

1 – AlSi10Mg, 2 – AlSi10Mg + 1 % Cu, 3 – AlSi10Mg + 1 % CuNi,
4 – AlSi10Mg + 1 % CuNiFeCo, 5 – AlSi10Mg + 5 % Cu,
6 – AlSi10Mg + 5 % CuNi, 7 – AlSi10Mg + 5 % CuNiFeCo

чием незавершенных *d*-уровней у металлов добавки и возможным образованием упорядоченных растворов с высокой теплотой образования [14–17], а следовательно, с высокой энергией связей, что влияет на колебательную часть решеточной составляющей теплоемкости.

Для определения теплопроводности материалов были получены значения температуропроводности соответствующих сплавов (рис. 9). Как видно, любая добавка приводит к снижению скорости изменения температуры.

На рис. 10 приведены температурные зависимости удельного электросопротивления АМК, полученных методом СЛП. В отличие от тепловых свойств, электрические характеристики больше зависят от качественного состава добавки, в то время как на теплоемкость и температуропроводность химический состав и количество добавки влияли примерно одинаково. Данное явление можно объяснить разным уровнем влияния линейных и точечных дефектов на электросопротивление материалов.

Данные по расчетам теплопроводности АМК приведены в табл. 4. Как видно из полученных результатов, теплопроводность сплава, легированного добавками Cu, CuNi и CuNiFeCo, возрастает с повышением температуры по аналогии с алюминиевыми бронзами и другими литыми алюминиевыми сплавами [24; 25]. Данный эффект может быть объяснен тем, что основной вклад в значение этого показателя вносит тепло-

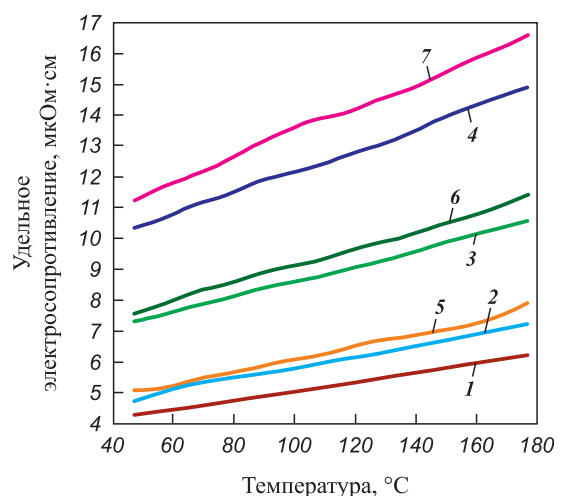


Рис. 10. Температурные зависимости удельного электросопротивления АМК с различными добавками

1 – AlSi10Mg, 2 – AlSi10Mg + 1 % Cu, 3 – AlSi10Mg + 1 % CuNi,
4 – AlSi10Mg + 1 % CuNiFeCo, 5 – AlSi10Mg + 5 % Cu,
6 – AlSi10Mg + 5 % CuNi, 7 – AlSi10Mg + 5 % CuNiFeCo

Fig. 10. Temperature dependences of electrical resistivity of AMCs with different additives

1 – AlSi10Mg, 2 – AlSi10Mg + 1 % Cu, 3 – AlSi10Mg + 1 % CuNi,
4 – AlSi10Mg + 1 % CuNiFeCo, 5 – AlSi10Mg + 5 % Cu,
6 – AlSi10Mg + 5 % CuNi, 7 – AlSi10Mg + 5 % CuNiFeCo

Таблица 4. Теплопроводность АМК
Table 4. Thermal conductivity of AMCs

t, °C	Теплопроводность АМК, Вт/(м·К)						
	AlSi10Mg	AlSi10Mg + добавка					
		Cu, %		CuNi, %		CuNiFeCo, %	
		1	5	1	5	1	5
25	154	160	171	169	170	179	174
100	153	162	185	182	183	192	192
200	146	172	204	199	214	207	225

емкость материала, которая, как уже обсуждалось ранее, могла вырасти как за счет решеточной теплопроводности, вследствие образования интерметаллидных соединений, так и благодаря электронной, за счет легирования переходными металлами с более высокой плотностью [24; 25].

Таким образом, методом СЛП были синтезированы АМК с добавками Cu, CuNi и CuNiFeCo. Для исследования их теплофизических свойств были подобраны оптимальные параметры СЛП для получения материалов с низкой пористостью. Использование добавок позволило за счет решеточной составляющей увеличить теплоемкость АМК, что повлекло за собой повышение теплопроводности. Однако применение добавок снизило электропроводность материалов в 1,25, 2 и 3 раза при добавлении Cu, CuNi CuNiFeCo соответственно.

Заключение

Проведенное исследование позволило оценить влияние различных металлических добавок на структуру и свойства алюминиевых композиционных материалов, полученных методом селективного лазерного плавления.

Метод горения растворов успешно применен для получения наноструктурированных порошков Cu, CuNi и CuNiFeCo с контролируемым фазовым составом, включая метастабильные соединения (Cu,Ni)₄N.

Механическая обработка в планетарной мельнице позволила сформировать композиции на основе AlSi10Mg с равномерным распределением добавок при концентрациях до 5 %.

Морфология порошков значительно влияет на их пригодность к селективному лазерному плавлению. При превышении 10–20 % добавок ухудшаются сферичность, текучесть и фракционный состав порошков.

В микроструктуре СЛП-образцов присутствуют включения добавок различной морфологии, от округлых наночастиц до крупных частиц с диффузионной зоной. Плавление частиц сопровождается локальным испарением меди.

Добавки Cu, CuNi и особенно CuNiFeCo способствуют повышению теплоемкости и теплопроводности композитов: например, при 5 % CuNiFeCo теплоемкость увеличивается на ~15 %, а теплопроводность достигает 225 Вт/(м·К) при t = 200 °C против 146 Вт/(м·К) у чистого AlSi10Mg. При этом наблюдается снижение электропроводности, наиболее значительное для CuNiFeCo – примерно в 3 раза по сравнению с исходным сплавом, что связано с повышенной концентрацией точечных и линейных дефектов.

Разработанные АМК с добавками Cu, CuNi и CuNiFeCo обладают улучшенными теплофизическими свойствами и могут быть использованы в качестве теплоотводящих и термостойких элементов в электронике и аэрокосмической технике. Благодаря совместимости с селективным лазерным плавлением, такие материалы перспективны для аддитивного производства функциональных изделий сложной формы – это, например, теплоотводящие корпуса, радиаторы, детали с управляемым весом.

Дальнейшие исследования могут быть направлены на оптимизацию методов введения в Al-матрицу и химического состава добавок, а также на расширение области применения АМК в условиях высоких температур и тепловых нагрузок.

Список литературы / References

- Liao H., Li G., Liu Q. Ni-rich phases in Al–12%Si–4%Cu–1.2%Mn–x%Ni heat-resistant alloys and effect of Ni-alloying on tensile mechanical properties. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2019;28(9): 5398–5408. <https://doi.org/10.1007/s11665-019-04307-5>
- Wang L., Makhlof M., Apelian D. Aluminium die casting alloys: alloy composition, microstructure, and properties-performance relationships. *International Materials Reviews*. 1995;40(6):221–238. <https://doi.org/10.1179/imr.1995.40.6.221>
- Nepapushev A.A., Kuskov K.V., Lopatkina S.V., Chernyshikhin S.V., Suvorova V.S., Moskovskikh D.O. Laser powder bed fusion of AlSi10Mg/W₂B₅ composite: powder preparation, phase transformations, and mechanical properties. *Advanced Engineering Materials*. 2025;27(9):2402676. <https://doi.org/10.1002/adem.202402676>
- Suvorova V., Volodko S., Suvorov D., Chernyshikhin S., Nepapushev A., Korol A., Volkova L., Sokolov P., Khort A., Moskovskikh D. Enhanced microstructure and mechanical properties of ZrN-reinforced AlSi10Mg aluminum matrix composite. *Scientific Reports*. 2024;14(1):10152. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-58614-6>
- Suvorova V.S., Fedorenko L.V., Zhevnenko S.N., Zotov B.O., Egorov V.Yu., Zherebtsov D.D., Suvorov D.S., Khaydarov B.B., Kotyakova K.Yu., Nepapushev A.A., Kovalev I.A., Moskovskikh D.O., Chernyshikhin S.V. Laser powder bed fusion of AlN and ZrN reinforced AlSi10Mg matrix composites: Effect of wettability and

- volume fraction on microstructure and mechanical properties. *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture*. 2025;8(4):469–482.
<https://doi.org/10.1016/j.ijlmm.2025.04.002>
6. Mei J., Han Y., Sun J., Zu G., Song X., Zhu W., Ran X. Achieving high strength in selective laser melting AlSi10Mg alloy by adding microsized pure Cu particles. *Materials Science and Engineering: A*. 2023;880:145357.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2023.145357>
 7. de Moura D.A., de Gouveia G.L., Gomes L.F., Spinelli J.E. Understanding the effect of Ni content on microstructures and tensile properties of AlSi10Mg alloy samples under a variety of solidification rates. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022;924:166496.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166496>
 8. Jandaghi M.R., Aversa A., Manfredi D., Calignano F., Lavagna L., Pavese M. In situ alloying of AlSi10Mg–5 wt%Ni through laser powder bed fusion and subsequent heat treatment. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022;904:164081.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164081>
 9. Marola S., Gianoglio D., Bosio F., Aversa A., Lorusso M., Manfredi D., Lombardi M., Battezzati L. Alloying AlSi10Mg and Cu powders in laser Single Scan Tracks, melt spinning, and Laser Powder Bed Fusion. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;821:153538.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153538>
 10. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering: A*. 2004;375–377:213–218.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>
 11. Рогачев А.С. Структура, стабильность и свойства высокоэнтروпийных сплавов. *Физика металлов и металлургия*. 2020;121(8):807–841.
 Rogachev A.S. Structure, stability, and properties of high-entropy alloys. *Physics of Metals and Metallography*. 2020;121(8):733–764.
<https://doi.org/10.31857/S0015323020080094>
 12. Lee K.S., Bae B., Kang J.-H., Lim K.R., Na Y.S. Multi-phase refining of an AlCoCrFeNi high entropy alloy by hot compression. *Materials Letters*. 2017;198:81–84.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.03.181>
 13. Tian F., Delczeg L., Chen N., Varga L.K., Shen J., Vitos L. Structural stability of NiCoFeCrAl_x high-entropy alloy from ab initio theory. *Physical Review B*. 2013;88(8):085128. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.085128>
 14. Kuskov K.V., Nepapushev A.A., Aydynyan S., Shaysultanov D.G., Stepanov N.D., Nazaretyan K., Kharatyan S., Zakharova E.V., Belov D.S., Moskovskikh D.O. Combustion synthesis and reactive spark plasma sintering of non-equiatom CoAl-based high entropy intermetallics. *Materials*. 2023;16(4):1490.
<https://doi.org/10.3390/ma16041490>
 15. Sun Z., Tan X., Wang C., Descoins M., Mangelinck D., Tor S.B., Jäggle E.A., Zaeferrer S., Raabe D. Reducing hot tearing by grain boundary segregation engineering in additive manufacturing: example of an Al_xCoCrFeNi high-entropy alloy. *Acta Materialia*. 2021;204:116505.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.116505>
 16. Zhu X., Liu S., Wang X., Wang G. Effect of solution and aging treatments on the microstructure and mechanical properties of dual-phase high-entropy alloy prepared by laser-powder bed fusion using AlSi10Mg and FeCoCrNi powders. *Additive Manufacturing*. 2023;70:103548.
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2023.103548>
 17. Zhu X., Wang G., Wang X., Zhao G. Microstructure and mechanical properties of Al_{0.3}FeCoCrNi high entropy alloy processed by laser powder bed fusion using FeCoCrNi and Al powder mixture. *Materials Science and Engineering: A*. 2022;848:143468.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.143468>
 18. Yermekova Z., Chernyshova E., Roslyakov S., Trusov G., Argunov E., Yurlov S., Moskovskikh D., Yudin S. Microstructure and thermoelectric properties of porous CaMnO₃/CaMn₂O₄ composite prepared by spray solution combustion synthesis. *Journal of the European Ceramic Society*. 2024;44(11):6449–6459.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.04.012>
 19. Evdokimenko N., Yermekova Z., Roslyakov S., Tkachenko O., Kapustin G., Bindiug D., Kustov A., Mukasyan A.S. Sponge-like CoNi catalysts synthesized by combustion of reactive solutions: stability and performance for CO₂ hydrogenation. *Materials*. 2022;15(15):5129.
<https://doi.org/10.3390/ma15155129>
 20. Mukasyan A.S., Epstein P., Dinka P. Solution combustion synthesis of nanomaterials. *Proceedings of the Combustion Institute*. 2007;31(2):1789–1795.
<https://doi.org/10.1016/j.proci.2006.07.052>
 21. Romanovski V., Roslyakov S., Trusov G., Periakaruppan R., Romanovskaia E., Chan H.L., Moskovskikh D. Synthesis and effect of CoCuFeNi high entropy alloy nanoparticles on seed germination, plant growth, and microorganisms inactivation activity. *Environmental Science and Pollution Research*. 2023;30(9):23363–23371.
<https://doi.org/10.1007/s11356-022-23918-5>
 22. Romanovski V., Sdobnyakov N., Roslyakov S., Kolosov A., Podbolotov K., Savina K., Kwapinski W., Moskovskikh D., Khort A. Bimetallic CuNi nanoparticle formation: solution combustion synthesis and molecular dynamic approaches. *Inorganic Chemistry*. 2024;63(52):24844–24854.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.4c04260>
 23. Hojjatzadeh S.M.H., Parab N.D., Yan W., Guo Q., Xiong L., Zhao C., Qu M., Escano L.I., Xiao X., Fezzaa K., Everhart W., Sun T., Chen L. Pore elimination mechanisms during 3D printing of metals. *Nature Communications*. 2019;10(1):3088.
<https://doi.org/10.1038/s41467-019-10973-9>
 24. Nazarahari A., Fromm A.C., Ozdemir H.C., Klose C., Maier H.J., Canadinc D. Determination of thermal conductivity of eutectic Al–Cu compounds utilizing experiments, molecular dynamics simulations and machine learning. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. 2023;31(4):045001.
<https://doi.org/10.1088/1361-651X/acc960>
 25. Wei G., Huang P., Xu C., Liu D., Ju X., Du X., Xing L., Yang Y. Thermophysical property measurements and thermal energy storage capacity analysis of aluminum alloys. *Solar Energy*. 2016;137:66–72.
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.07.054>

Сведения об авторах



Кирилл Васильевич Кусков – вед. эксперт научного проекта Научно-исследовательского центра «Конструкционные керамические наноматериалы» (НИЦ ККН) Национального исследовательского технологического университета (НИТУ) «МИСИС»

ORCID: 0000-0002-9387-0237

E-mail: kkuskov@misis.ru

Андрей Александрович Непанушев – к.т.н., ст. науч. сотрудник НИЦ ККН, НИТУ МИСИС

ORCID: 0000-0001-9017-9937

E-mail: anepapushev@gmail.ru

Дмитрий Олегович Московских – к.т.н., директор НИЦ ККН, НИТУ МИСИС

ORCID: 0000-0001-5168-4885

E-mail: mos@misis.ru

Information about the Authors

Kirill V. Kuskov – Leading Research Project Expert, Research Center of Engineering Ceramic Nanomaterials, National University of Science and Technology MISIS (NUST MISIS)

ORCID: 0000-0002-9387-0237

E-mail: kkuskov@misis.ru

Andrey A. Nepapushev – Cand. Sci. (Eng.), Senior Research Scientist, Research Center of Engineering Ceramic Nanomaterials, NUST MISIS

ORCID: 0000-0001-9017-9937

E-mail: anepapushev@gmail.ru

Dmitry O. Moskovskikh – Cand. Sci. (Eng.), Director, Research Center of Engineering Ceramic Nanomaterials, NUST MISIS

ORCID: 0000-0001-5168-4885

E-mail: mos@misis.ru

Вклад авторов



К. В. Кусков – проведение экспериментов, участие в обсуждении результатов, написание статьи.

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

Д. О. Московских – определение цели работы, участие в обсуждении результатов, написание статьи.

Contribution of the Authors

K. V. Kuskov – conducted the experiments, participated in the discussion of the results, and wrote the manuscript.

A. A. Nepapushev – conducted the experiments and participated in the discussion of the results.

D. O. Moskovskikh – defined the research objective, participated in the discussion of the results, and wrote the manuscript.

Статья поступила 15.07.2025 г.
Доработана 10.10.2025 г.
Принята к публикации 14.10.2025 г.

Received 15.07.2025
Revised 10.10.2025
Accepted 14.10.2025



УДК 621.77.04

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2026-2-84-95>

Научная статья

Research article



Применение аддитивной технологии Metal Binder Jetting на примере изготовления ступеней погружных электроцентробежных насосов

П. А. Киселев¹, С. А. Оглезнева², Т. Ю. Поздеева¹ ,

А. Л. Андреев¹, Е. Д. Головин³, М. Н. Каченюк²

¹ ООО «НПО «Керамет»

Россия, 614053, г. Пермь, ул. Восточный обход, 80

² Пермский национальный исследовательский политехнический университет

Россия, 614990, г. Пермь, Комсомольский пр-т, 29

³ Новосибирский государственный технический университет

Россия, 630073, г. Новосибирск, пр-т Карла Маркса, 20

 pozdeevakeramet@yandex.ru

Аннотация. Metal Binder Jetting (MBJ) – технология послойной 3D-печати изделий с использованием металлических порошков и связующих веществ – один из новых и перспективных аддитивных методов. К его основным преимуществам, по сравнению с другими методами аддитивного производства (такими, как селективное лазерное спекание и стереолитография), относится высокая экономическая эффективность за счет высокой скорости печати и пригодности широкого спектра порошковых материалов. Более быстрому внедрению MBJ в промышленность препятствует недостаточная изученность нового процесса, поэтому исследование влияния параметров MBJ-технологии на структуру и свойства порошковых материалов является актуальной проблемой. Объектом изучения были образцы материалов из порошков нержавеющей стали AISI 316L и AISI 304L, полученные методами MBJ. Было исследовано влияние характеристик порошков, толщины слоя, параметров печати и спекания на структуру и физико-механические свойства порошковых материалов. Печать образцов из порошков с размерами 25–45 мкм выполняли на 3D-принтере «Easy MFG 500 Max» (Китай), далее удаляли влагу в вакуумном сушильном шкафу в диапазоне температур 100–160 °С и окончательно спекали в вакууме или в восстановительной атмосфере при $t = 1350\text{--}1400$ °С. Исследования включали лазерную дифракцию частиц, сканирующую электронную микроскопию с энергодисперсионным анализом, рентгеновскую томографию и стандартные методы определения плотности и прочностных свойств порошковых материалов. Показано, что для оценки текучести дисперсных порошков может быть использован расчетный метод Хауснера. Установлено, что напечатанные материалы из порошков со средним размером 25 мкм не содержат пор, а из порошков со средним размером частиц 45 мкм – имеют пористость 6–7 % и более низкие (на 10 %) физико-механические свойства. Определено, что уменьшение толщины слоя от 60 до 40 мкм и одновременное снижение скорости печати приводят к уменьшению строчной пористости и размеров пор. Показано, что предложенные параметры технологического процесса MBJ позволяют получить из порошка стали AISI 316L изделия электроцентробежного насоса «Рабочее колесо» и «Направляющий аппарат» с заданными геометрией и размерами, со структурой и физико-механическими свойствами, не уступающими литой стали этой же марки.

Ключевые слова: аддитивные технологии, струйная 3D-печать, металлический порошок, сталь AISI 316L, текучесть, спекание, физико-механические свойства, микроструктура, пористость, детали насоса

Благодарности: Работы по исследованию характеристик порошков выполнены на оборудовании ЦКП «Структура, механические и физические свойства материалов» Новосибирского государственного технического университета и финансировались в рамках проекта FSUN-2024-0005 «Структурные преобразования в тонких поверхностных слоях металлических сплавов при экстремальном тепловом и деформационном воздействиях».

Авторы статьи выражают свою благодарность В.А. Фунтикову и И.И. Бинкову (Инновационный центр аддитивного производства МГТУ им. Н.Э. Баумана) за проведение исследований микроструктуры методом рентгеновской томографии.

Для цитирования: Киселев П.А., Оглезнева С.А., Поздеева Т.Ю., Андреев А.Л., Головин Е.Д., Каченюк М.Н. Применение аддитивной технологии Metal Binder Jetting на примере изготовления ступеней погружных электроцентробежных насосов. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2026;20(2):84–95. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2026-2-84-95>

Application of Metal Binder Jetting to the manufacture of electric submersible pump stages

P. A. Kiselev¹, S. A. Oglezneva², T. Yu. Pozdeeva¹✉,
A. L. Andreev¹, E. D. Golovin³, M. N. Kachenjuk²

¹RPA Ceramet LLC

80 Vostochnyi obkhod Str., Perm 614053, Russia

²Perm National Research Polytechnic University

29 Komsomol'skii Prosp., Perm 614990, Russia

³Novosibirsk State Technical University

20 Karl Marks Prosp., Novosibirsk 630073, Russia

✉ pozdeevakeramet@yandex.ru

Abstract. Metal Binder Jetting (MBJ), a layer-by-layer additive manufacturing process that uses metal powders and binding agents, is a relatively new and promising technology. Its principal advantages over other additive manufacturing methods, including selective laser sintering and stereolithography, are its high cost-effectiveness resulting from rapid printing and its compatibility with a wide range of powder materials. The wider adoption of MBJ in industry is limited by insufficient knowledge of this relatively new process. Therefore, investigating the effects of MBJ process parameters on the structure and properties of powder-based materials remains relevant. The study examined samples produced by MBJ from AISI 316L and AISI 304L stainless steel powders. The effect of powder characteristics, layer thickness, and printing and sintering parameters on the structure and physico-mechanical properties of the materials were investigated. Samples were printed from powders with particle sizes of 25–45 µm using an Easy MFG 500 Max 3D printer (China). Moisture was then removed in a vacuum drying oven at 100–160 °C, followed by final sintering in a vacuum or a reducing atmosphere at 1350–1400 °C. The study used included particle size analysis, scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectroscopy analysis, X-ray computed tomography and standard methods for determining density and strength properties. The Hausner ratio was shown to provide an indirect assessment of the flowability of fine powders. Materials printed from powder with a mean particle size of 25 µm were found to be essentially pore-free, whereas those printed from powder with a mean particle size of 45 µm had a porosity of 6–7 % and physico-mechanical properties approximately 10 % lower. Decreasing the layer thickness from 60 to 40 µm while simultaneously reducing the printing speed decreased layer-wise porosity and pore size. The proposed MBJ process parameters enabled the manufacture of an ESP impeller and diffuser from AISI 316L steel powder with the specified geometry and dimensions. Their structure and physico-mechanical properties were comparable to those of cast steel of the same grade.

Keywords: additive manufacturing, metal binder jetting, metal powder, AISI 316L steel, powder flowability, sintering, physico-mechanical properties, microstructure, porosity, pump components

Acknowledgements: The powder characterization studies were performed using the equipment of the Shared Research Center for the Structure, Mechanical and Physical Properties of Materials at Novosibirsk State Technical University and were funded under project FSUN-2024-0005 “Structural Transformations in Thin Surface Layers of Metal Alloys under Extreme Thermal and Deformational Effects”.

The authors thank V.A. Funtikov and I.I. Binkov, Scientific and Educational Center for Innovative Additive Manufacturing, Bauman Moscow State Technical University, for conducting the X-ray computed tomography studies.

For citation: Kiselev P.A., Oglezneva S.A., Pozdeeva T.Yu., Andreev A.L., Golovin E.D., Kachenjuk M.N. Application of Metal Binder Jetting to the manufacture of electric submersible pump stages. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2026;20(2): 84–95. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2026-2-84-95>

Введение

Проведенный анализ отечественной и зарубежной литературы показал, что интерес к области аддитивных технологий в различных отраслях промышленности возрастает с каждым годом.

Одним из новых аддитивных методов является технология *Metal Binder Jetting* (MBJ), которая применяется для получения полуфабрикатов из метал-

лического порошка, соединенного связующим. Метод заключается в укладывании тонкого слоя порошка, нанесении на слой жидкого связующего через печатную головку и затем его отверждении. Машиностроительными предприятиями MBJ рассматривается как перспективная технология, которая может обеспечить производство изделий с высокой производительностью и относительно низкой себестоимостью для автомобильной промышлен-

ности и сегмента потребительских товаров [1]. Аналитиками прогнозируется рост рынка технологий MBJ со среднегодовыми темпами 26,88 % с достижением к 2027 г. объема рынка в 560 474 млн долл. США (для сравнения – 105 901 млн долл. США в 2020 г.) [2]. Несмотря на пока еще относительно небольшую долю этого рынка (3 % от общего объема продаж AM-машин для обработки металла), компания «AM Power» прогнозировала, что к 2025 г. выручка MBJ-продаж будет достигать 8 % от общего рынка AM-машин (что эквивалентно ~225 млн евро) при среднегодовом темпе роста 53,1 % (более чем вдвое выше прогнозируемого среднегодового темпа роста в 20 % для лазерных технологий) [3].

В табл. 1 дано сравнение нескольких методов 3D-печати металлическими порошками: MBJ; SLM (англ. *Selective Laser Melting*) – послойное лазерное плавление металлического порошка; E-PBF (EBM) (англ. *Electron Beam Powder Bed Fusion*) – электронно-лучевое плавление; DMLS (англ. *Direct Metal Laser Sintering*) – послойное лазерное спекание металлического порошка; L-DED (P) (англ. *Powder Laser Direct Energy Deposition*) – технология осаждения газопорошковой струи в среде инертного газа.

Анализ значений табл. 1 по нескольким технико-экономическим параметрам показал, что технология MBJ имеет ряд преимуществ перед другими аддитивными технологиями.

Кроме того, на сегодняшний день существует экологическая проблема повторного использования порошка в таких распространенных методах 3D-печати, как EBM, SLS или SLM. Известно, что порошок деградирует из-за высокого термического локального нагрева, что приводит к изменению его свойств, ухудшая спекание, тем самым влияя на конечное качество изделий (например, в нержавеющей стали при перегреве порошков микроструктура может трансформироваться из аустенита в феррит).

При этом эффективные методы вторичной переработки такого сырья не разработаны ввиду сложности переплава окисленного порошка [7–8].

Процесс аддитивного производства начинается с этапа построения 3D-модели изделия, на котором необходимо спрогнозировать будущую усадку детали, исходя из свойств применяемого материала, которая может быть неоднородной в зависимости от параметров печати – ее скорости, ориентации, высоты слоя [9]. Обычно величину усадки при спекании изделия, полученного струйной печатью металлами, прогнозируют с помощью модели усадки элементов капли с использованием метода конечных элементов, точек периметра радиального и углового слоев, а также линейной регрессии в соответствии со свойствами применяемого материала [10–12]. Предпечатная подготовка исходных порошков включает такие этапы, как сушка для удаления избыточной влаги, смешивание, рассев на фракции и, при необходимости, другие стандартные операции из технологии порошковой металлургии.

Выбор связующего материала для струйной печати также имеет важное значение, так как его реологические свойства (вязкость, поверхностное натяжение, плотность и др.) вместе с условиями печати (диаметр сопла, скорость выброса и т.д.) [13] определяют прочность детали в сыром состоянии и влияют на конечные свойства спеченных изделий (плотность после спекания и усадку). Широкое распространение получили полимерные связующие, однако в работе [14] предлагается использовать связующее, которое содержит наночастицы более легкоплавкого металла, чем металл основы, что позволяет избежать высокой пористости и деформации детали в процессе сушки, так как более низкая температура спекания наночастиц может обеспечить селективную когезию слоя порошка.

Другими важными параметрами, влияющими на MBJ-процесс, являются толщина слоя печати, концен-

Таблица 1. Сравнение технологий 3D-печати металлическими порошками [4–6]

Table 1. Comparison of metal powder 3D printing technologies [4–6]

Метод	Стоимость принтера, млн руб.	Необходимость поддержки при печати	Точность печати (разрешение), мм	Источник тепловой энергии	Атмосфера печати	Скорость построения, см ³ /ч
MBJ	10–60	–	±0,2	–	Воздух	до 1500
SLM	10–60	Ручное удаление	±0,2	Лазер	Инертный газ	до 25
E-PBF (EBM)	80–120	Ручное удаление	±0,2	Электронный луч	Инертный газ	до 80
DMLS	2,5–70	–	±0,1	Лазер	Вакуум	до 20
L-DED	40–150	Необходимо учитывать опору на рабочем столе	±0,25÷0,50	Лазер	Инертный газ	до 300

Примечание. Жирным шрифтом выделены показатели, имеющие значительный вклад в увеличение стоимости изделий.

трация связующего, соотношение мощности нагревателя и времени сушки. Так, в исследовании [15] на газораспыленных порошках нержавеющей стали 420 (SS420, ExOneTM) фракции 22–53 мкм со средним размером частиц 30 мкм установлено, что толщина слоя оказывает наибольшее влияние на шероховатость поверхности. Время сушки также значительно влияет на среднюю скорость усадки по осям Y и Z : слишком низкая концентрация связующего способствует непрочному сцеплению частиц порошка, а высокая – ведет к нежелательному искажению формы и шероховатости поверхности детали [16].

При выборе порошка учитывают, что размер его частиц изменяет скорость упаковки в процессе печати, существенно влияя на распределение связующего и прочность напечатанных изделий [16]. Так, крупные частицы обладают хорошей текучестью и способностью к плотной упаковке по сравнению с мелкими. Установлено, что толщина слоя должна быть больше, чем самая большая частица, и не менее чем в 3 раза превышать диаметр частицы для более высокой плотности упаковки и гладкой поверхности. Выявлено, что использование бимодальных порошковых смесей при MBJ-печати улучшает плотность спеченного изделия – например, при замене моно-размерного порошка с размерами 15 мкм на смесь порошков с размерами 30 ± 5 мкм плотность после спекания выросла на 12,3 %. Однако в случае, когда крупные частицы (75 мкм) были смешаны с мелким порошком (15 мкм), плотность спеченного изделия не увеличилась из-за жесткого скелета, образованного крупными частицами, препятствующими спеканию мелких частиц порошков [17].

Этап спекания «зеленых» (неспеченных) деталей является многостадийным процессом, включающим процесс выгорания связующего и окончательное спекание, для которых необходимо также тщательно выбирать параметры [18].

Более широкому и быстрому внедрению процесса MBJ в промышленность препятствует ряд важных проблем, связанных с устранением дефектов различного происхождения. В любом порошковом материале пористость влияет на механическую прочность, теплопроводность и электропроводность готового изделия. Так, например, в исследовании [19] была изучена связь между пределом прочности и пористостью в изделиях на основе порошка 316L, напечатанных методом MBJ. Пористость была снижена с 5,47–8,67 % до 0,14–0,35 %, при этом показатели прочности на разрыв и удлинение улучшились на 15 %.

Среди наиболее распространенных дефектов выделяют «эффект лестницы» – ярко выраженный полосчатый рельеф поверхности, а также поры, трещины, сдвиг слоев и др. Для устранения «эффекта лестницы» уменьшают толщину печатного слоя.

Также существуют дефекты, вызываемые распределением порошка под прижимающим роликом принтера (полости и гребни). Появление таких дефектов, как низкая плотность и пористость, обусловлено свойствами самого порошка. Чем лучше текучесть, тем выше качество укладки и его распределение. Установлено [20; 21], что, если размер частиц менее 20 мкм, текучесть снижается до такой степени, что порошок невозможно равномерно распределить по поверхности. Чтобы обеспечить хороший эффект распределения, не влияя при этом на печать, чаще используют сферические порошки с размером частиц 20–40 мкм. Для получения высокой плотности (до 83 %) исследователи при смешивании применяли бимодальный порошок с широким диапазоном распределения частиц с соотношением радиусов 1:7 (маленький:большой) в пропорции смешивания 30:70. Однако широкий гранулометрический состав приводит к неравномерной толщине слоя. Более узкий грансостав ограничивает появление пор и улучшает качество поверхности. Следует учитывать, что порошки с более широким распределением размеров частиц склонны к образованию агломератов и кластеров, что обуславливает образование полостей на слое порошка или даже полос, вызванных перетаскиванием агломератов распределительным роликом. При этом порошки с более мелкими частицами позволяют получать изделия с высокой точностью размеров, меньшей шероховатостью поверхности, более высокими плотностью и твердостью [20; 21].

Влияние технологических параметров на качество изделий MBJ также является предметом исследований последнего времени. Высокая скорость перемещения ролика позволяет получать заготовки с высокой плотностью, однако это касается только мелкодисперсного порошка [22]. Известно, что меньший размер частиц и высокие температуры спекания способствуют большей усадке при одинаковой плотности с изделиями из порошков с большим размером частиц [23; 24]. В работе [25] наблюдали, что более высокая температура спекания привела к повышению плотности за счет потери точности размеров. Обычно конечная плотность составляет 96 ± 1 % при приемлемой размерной точности [25]. Кроме того, высокая температура спекания (1360–1380 °C) стали AISI 316L способствовала увеличению содержания дельта-ферритной фазы, и после охлаждения наблюдались остатки феррита. Содержание до 8 % дельта-феррита оказывает незначительное влияние на механические и коррозионные свойства сталей. В исследовании [26] показано, что изделие из нержавеющей стали AISI 316L, спеченное при $t = 1380$ °C в течение 4 ч, обладало плотностью 7,30–7,46 г/см³ и более высокими усталостными свойствами по сравнению с деталями после MIM [27].

Требуют исследования также дефекты, зависящие от связующего – его контакта с порошком, параметров распыления, концентрации связующего, процесса удаления и т.д. [20]. Связующее вещество из объема напечатанного изделия необходимо удалять перед спеканием, в противном случае во время спекания связующая фаза превратится в углерод, который впоследствии может легко диффундировать внутрь детали и ухудшать ее пластичность. Для сжигания связующего требуется кислород, но некоторые виды связующих могут окисляться при довольно высоких температурах, поэтому температура выгорания связующего должна быть как можно меньше. Так, например, в проведенном исследовании [28] большая часть связующей фазы была удалена в течение 2 ч при $t = 460\text{ }^{\circ}\text{C}$ (со скоростью нагрева $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) без существенного окисления поверхности изделия при установленной температуре разложения $389\text{ }^{\circ}\text{C}$. Однако, поскольку связующее распределено среди частиц порошка, для эффективного выгорания требуются более высокие температуры.

Цель работы – исследование влияния параметров MBJ-технологии на структуру и свойства порошковых материалов для деталей рабочих ступеней погружных электроцентробежных насосов (ЭЦН) с последующей заменой стандартной технологии производства литья по выплавляемым моделям (ЛВМ) для увеличения рентабельности, эффективности и экологичности процесса.

Рентабельность процесса MBJ, по сравнению с литьем по выплавляемым моделям, обусловлена сокращением количества операций, которые требуются для изготовления конечного изделия. Так, процесс ЛВМ содержит следующие стадии: проектирование пресс-формы для модельной массы, изготовление пресс-формы, передача оснастки переработчику на литейный завод, создание восковки, изготовление литниковой системы, нанесение керамики и заливка металла, удаление керамики, удаление литников, механическая обработка. При этом в MBJ количество операций в 2 раза меньше: сушка порошка или приготовление шихты (при необходимости), печать деталей, их распаковка, сушка, спекание, минимальная механическая обработка. Рентабельность процесса повышается за счет сокращения трудоемкости, затрат на производство и энергоемкости всего процесса.

В качестве объекта для НИОКР была выбрана деталь «Ступень погружных электроцентробежных насосов» (ТУ 28.13.14-006-38914042-2017).

Методика экспериментальных исследований

С учетом особенностей технологического процесса изготовления стандартных изделий мето-

дом порошковой металлургии на базе ООО «НПО «Керамет» (г. Пермь) для отработки технологии 3D-печати изделий-аналогов были выбраны сферические порошки нержавеющей стали AISI 316L и AISI 304L. Методика предпечатной подготовки порошка включала его просушивание при $t = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 2 ч для удаления избыточной влаги. Разработку исходной 3D-модели осуществляли в «КОМПАС САПР 3D» (Аскон, Россия), расчет усадки материала и подготовку файла модели для принтера производили с помощью программного пакета «Materialise Magics» (iQB Technologies, Бельгия). Печать образцов выполняли на 3D-принтере «Easy MFG 500 Max» (Китай), далее удаляли влагу в вакуумном сушильном шкафу в диапазоне температур $100\text{--}160\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение заданного промежутка времени, который зависел от высоты детали, и окончательно спекали при $t = 1350\text{--}1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ в вакуумной печи в защитных шамотных ящиках со сферической засыпкой на основе Al_2O_3 или в толкательной электропечи в восстановительной атмосфере.

Гранулометрический состав порошков определяли методом динамического анализа изображений на анализаторе частиц «Camsizer» (Microtrac Retsch GmbH, США). Морфологию и химический состав порошков исследовали с помощью растровой электронной микроскопии на электронном микроскопе компании «Carl Zeiss» (Германия) с энергодисперсионным анализатором. Текучесть и насыпную плотность порошков проверяли на расходомере Холла XF-02 (Xiamen Sensui Technology Co. Ltd, Китай) по ГОСТ 20899-98 (ИСО 4490-78) и ГОСТ 19440-94. Плотность утряски контролировали на приборе «DahoMeter DY-100A» (Китай) по ASTM B527-22.

Скорость усадки неспеченных («зеленых») деталей измеряли на синхронном термическом анализаторе «Setsys Evolution 24» (Setaram, Франция) при скорости нагрева $7\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в среде аргона до $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Микроструктуру спеченных образцов исследовали на оптическом инвертированном цифровом микроскопе «AxioVert 40 MAT» (Carl Zeiss, Германия) на травленых в реактиве Марбле и нетравленых шлифах. Рентгеновская томография производилась на томографе «General Electric v|tome|x m300» (GE Sensing & Inspection Technologies GmbH, Германия) с использованием трубки для реализации томографии с разрешением в микрометровом диапазоне.

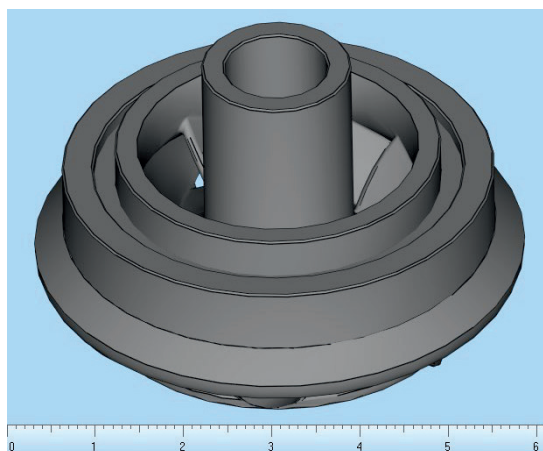
Плотность спеченных изделий определяли гидростатическим взвешиванием по ГОСТ 20018-74. Твердость НВ измеряли на твердомере ТК-2М (ООО «Точприбор», г. Иваново) по ГОСТ 9013-59. Для изучения физико-механических свойств (растяжение и относительное удлинение) были напечатаны стандартные плоские образцы с головками (тип I) и цилиндрические (тип III) по ГОСТ 1497-84, кото-

рые испытывали на машине РЭМ-А (Метротест, г. Нефтекамск).

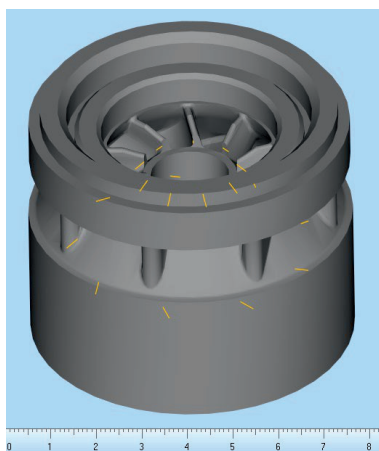
Результаты и их обсуждение

Так как объектами исследования были сопряженные составные части ступени погружных ЭЦН, то вначале были разработаны 3D-модели, учитывающие величины фактической линейной и объемной усадки деталей (рис. 1).

Частицы порошка марки AISI 316L имели сферическую и округлую форму, без агломерации, но с большим количеством сателлитов (рис. 2). Сферическую форму с коэффициентом сферичности от 1,0 до 1,2 имели 80 % частиц, округлую с коэффициентом формы от 1,2 до 1,5 – 20 % частиц. По результатам химического анализа порошки соответствовали установленному составу соответствующих марок.



a



b

Рис. 1. Внешний вид 3D-моделей частей ступени погружного электроцентробежного насоса
a – рабочее колесо; *b* – направляющий аппарат

Fig. 1. 3D models of the components of an electric submersible pump stage
a – impeller; *b* – diffuser

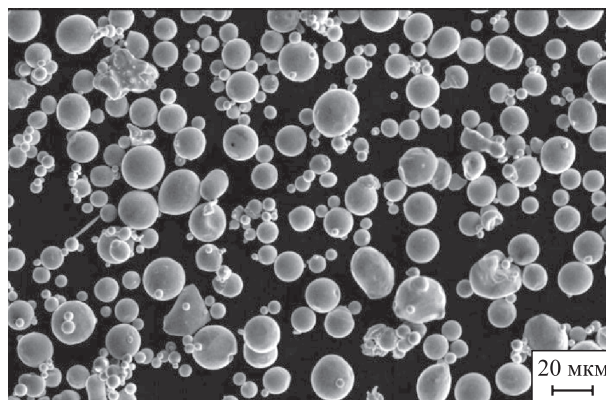


Рис. 2. Морфология частиц порошка нержавеющей стали AISI 316L

Fig. 2. Morphology of AISI 316L powder particles

К порошкам, используемым в МВЖ-печати, предъявляются строгие требования по текучести, насыпной плотности и плотности утряски с учетом конструктивно-технических возможностей принтера. Регулируя и изменяя данные свойства, можно в конечном итоге влиять на параметры печати и качество получаемых изделий. Однако метод измерения текучести мелкодисперсных порошков с помощью воронки Холла не всегда может быть применим ввиду отсутствия текучести, поэтому для определения текучести измеряли насыпную плотность и плотность после утряски. Далее считали их отношение – коэффициент Хауснера, который дает качественное представление о текучести порошка [29]. Средняя плотность утряски используемого порошка составляла 5,12–5,34 г/см³, а насыпная плотность была в диапазоне 4,44–4,70 г/см³, что позволило получить значение коэффициента Хауснера для обеих фракций порошка 25 и 45 мкм в пределах 1,12–1,18. Экспериментально установлено, что соответствие полученного результата указанному диапазону свидетельствует о том, что порошок хорошо течет и подходит для МВЖ-печати.

Для изучения влияния дисперсности частиц порошков на структуру и свойства МВЖ-изделий использовали порошки AISI 316L со средним размером частиц $d = 25$ мкм ($D_{10} = 4,58$ мкм, $D_{50} = 11,4$ мкм, $D_{90} = 23,65$ мкм) и AISI 304L, имеющий $d = 45$ мкм ($D_{10} = 9 \div 12$ мкм, $D_{50} = 23 \div 27$ мкм, $D_{90} = 43 \div 46$ мкм). После печати методом МВЖ стандартных образцов для испытаний на разрыв и их сушки проводили спекание в графитовых лодочках в восстановительной атмосфере толкательной печи проходного типа при температуре 1380 °С в течение 15 ч. Установлено, что из порошка AISI 316L ($d = 25$ мкм) формируется материал с плотностью 7,45–7,89 г/см³, пористостью не более 6 %, твердостью 86–99 НВ, пределом прочности 395–420 МПа

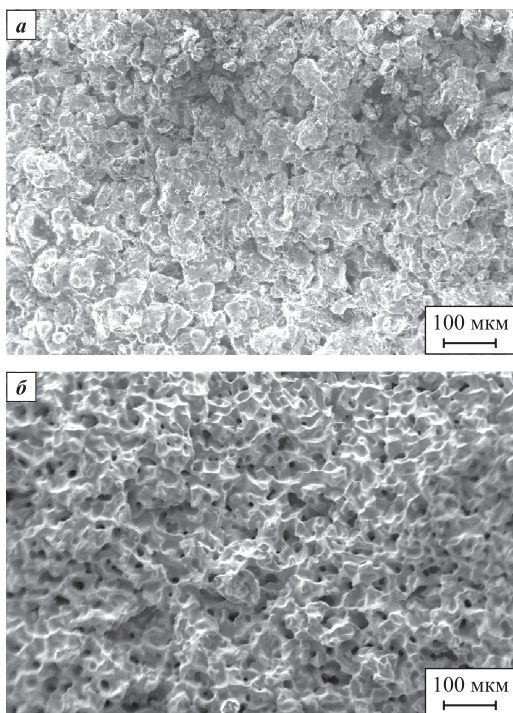


Рис. 3. Фото изломов спеченных изделий из нержавеющей стали

a – AISI 316L ($d = 25$ мкм); *б* – AISI 304L ($d = 45$ мкм)

Fig. 3. Photographs of the fracture surfaces of sintered stainless steel products

a – AISI 316L ($d = 25$ μm); *б* – AISI 304L ($d = 45$ μm)

и дисперсной структурой с вязким изломом (рис. 3, *a*). В случае применения для изготовления образцов стали порошка AISI 304L более крупной фракции ($d = 45$ мкм) также образуется структура с вязким изломом (рис. 3, *б*), но с более крупными порами и более низкими физико-механическими характеристиками: плотность 7,3–7,4 г/см³, пористость 6–7 %, твердость 85–90 НВ, предел прочности 355–370 МПа. В обоих случаях поры распределены равномерно по материалу и имеют благоприятную сферическую форму.

Для исследования влияния толщины слоя порошка на структуру и свойства материалов использовали порошок нержавеющей стали AISI 316L с размером фракции от 5 до 25 мкм. Были выбраны следующие параметры печати: толщина слоя 40–60 мкм, скорость печати до 90 мм/ч. После печати удаляли влагу из неспеченной («зеленой») детали в вакуумном сушильном шкафу при $t = 110 \div 160$ °С в течение заданного промежутка времени, который зависел от общей толщины изделия. Спекание образцов проводили в вакуумной печи при $t = 1350$ °С в защитных шамотных ящиках с засыпкой на основе корунда в течение 15 ч.

Исследованиями на оптическом микроскопе образцов, напечатанных с толщиной слоя 60 мкм при мак-

симальной скорости, установлено, что поры имеют сложную продолговатую форму со средней длиной 50 мкм. Фактор формы пор более 2 свидетельствует о том, что между частицами в спеченном изделии остаются большие несплошности, которые не зарастают в процессе спекания и не сфероидизируются (рис. 4). Такой результат связан с тем, что, в отличие от традиционных методов порошковой металлургии, MBJ формирует изделие послойным нанесением порошка и связующего вещества, приводя к получению специфической структуры – так называемой строчной пористости, отличающейся по форме, характеру и распределению пор. Экспериментально, с помощью метода компьютерной томографии, показано, что уменьшение толщины слоя с 60 до 40 мкм позволяет снизить эффект строчной пористости и размер самих пор (рис. 5).

Пористость образцов, рассчитанная по результатам гидростатического взвешивания, составила 13,5–30,0 % при толщине слоя 60 мкм и 4,5–8,5 % при толщине слоя 40 мкм. Таким образом, уменьшение толщины слоя от 60 до 40 мкм и одновременное снижение скорости печати позволили уменьшить строчную пористость и, как следствие, размер пор.

Аналогичная зависимость установлена на порошке AISI 304L со средним размером фракции 45 мкм,

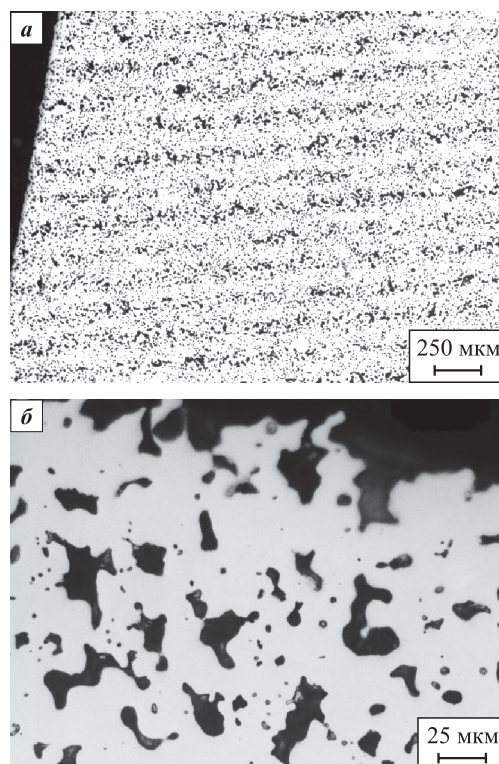


Рис. 4. Пористая структура в спеченном MBJ-изделии
a – строчная пористость; *б* – форма пор

Fig. 4. Porous structure of the sintered MBJ product
a – layerwise porosity; *б* – pore morphology

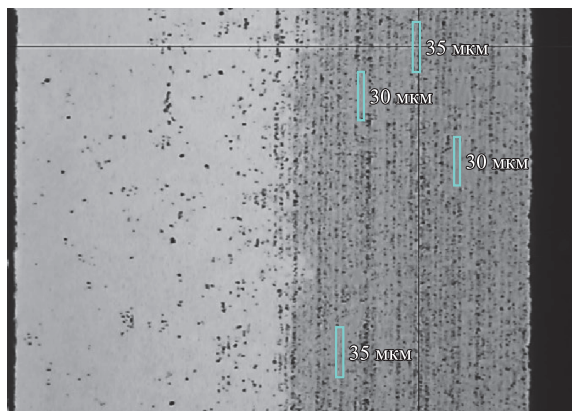


Рис. 5. Пористая структура при различной толщине слоя порошка: толщина слева – 40 мкм, справа – 60 мкм

Fig. 5. Porous structure at different powder layer thicknesses left – 40 μm, right – 60 μm

так как уменьшение толщины слоя при печати позволяет укладывать частицы порошка более плотно в пределах одного наносимого слоя, который далее уплотняется прижимным роликом принтера, и чем ближе максимальный размер частицы к толщине слоя, тем плотнее происходит укладка порошка.

Пористость в деталях рабочих ступеней ЭЦН неизбежно понижает прочность, износо- и коррозионную стойкость (поэтому в стандартной технологии порошковой металлургии пористость сокращают до 5–8 % путем инфильтрации сплавами меди), а строчная пористость приводит еще и к анизотропии всех свойств.

Для подбора режима спекания был проведен термомеханический анализ (ТМА) неспеченных

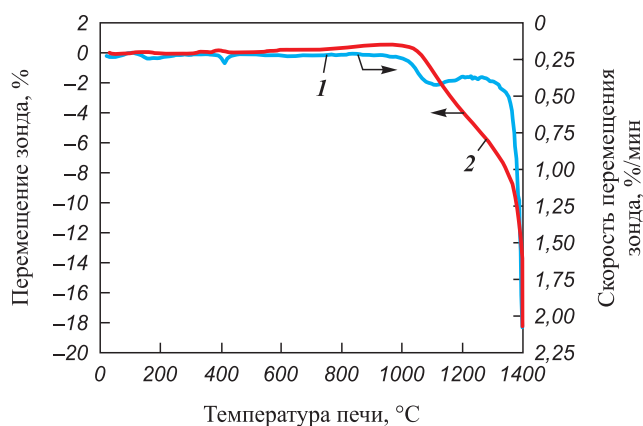


Рис. 6. Зависимость усадки от температуры нагрева «зеленой» детали

1 – температурная кривая скорости перемещения зонда
2 – температурная кривая перемещения зонда

Fig. 6. Shrinkage of a green part as a function of heating temperature

1 – temperature curve of probe displacement rate
2 – temperature curve of probe displacement

(«зеленых») деталей. Исходя из особенностей используемого порошка AISI 316L, были выбраны следующие параметры печати образцов: толщина слоя – 40 мкм, скорость печати – до 90 мм/ч, область печати – 500×450×400 мм, разрешение печати – 2400 ppi. На графике усадки (кривая 1 на рис. 6) присутствуют 3 основных пика – при $t = 420$, 1100 и 1360 °С, которые характеризуются интенсификацией процесса усадки порошкового тела: первый экстремум при $t = 420$ °С вызван удалением полимерного связующего, которое использовалось при печати; при $t = 1100$ °С отмечается локальный максимум скорости усадки при вязком течении; после 1360 °С наблюдается резкое увеличение усадки при предплавительных температурах (температура плавления данного сплава составляет 1440 °С).

Числовые значения перемещения зонда на графиках приведены с минусом, так как усадка представляет собой процесс изменения высоты образца от начального нулевого значения в отрицательную сторону (усадка дана в %, а ее скорость – в %/мин; для перевода в мкм/мин необходимо умножить данное значение на высоту образца и разделить на 100).

Вблизи $t = 1400$ °С скорость изменения высоты образца достигала 200 мкм/мин, что может свидетельствовать о протекании ползучести в порошkovом материале при предплавительной температуре. Полученные данные согласуются с работой [30], в которой также выполняли ТМА простых по геометрии МВJ-изделий из сферического порошка стали SAE 316L с размером частиц от 4 до 25 мкм. Исходя из полученных графиков ТМА был разработан режим спекания, который проводили в проходной печи при $t = 1400$ °С в восстановительной атмосфере после операции удаления влаги. Режим спекания представлял собой многостадийный процесс с нагревом в течение 15 ч и высокотемпературной выдержкой при $t = 1400$ °С продолжительностью 120 мин.

Изделия и образцы-свидетели помещались в графитовые лодочки и проходили по транспортеру через различные зоны печи: две зоны возгонки (590 и 705 °С), три зоны спекания (950, 1150 и 1350 °С) и зону охлаждения, в которой происходило медленнее остывание изделий до комнатной температуры.

Отработка процесса МВJ-печати деталей ЭЦН (рис. 7) осуществлялось в несколько этапов на порошке нержавеющей стали марки AISI 316 с размером фракции 25 мкм. Так как после спекания готовые изделия изменяли геометрию, приобретая некоторую эллипсность по диаметальному размеру, то для устранения данного дефекта была отрегулирована подача связующего в процессе печати с уменьшением его содержания в конечном изделии. Для изучения прочностных характеристик материала деталей, получаемых по технологии МВJ, кроме готовых

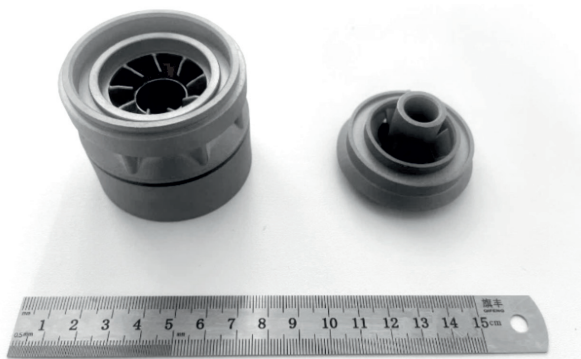


Рис. 7. Фото напечатанного рабочего колеса и направляющего аппарата, используемых в ступенях погружных ЭЦН, из порошка нержавеющей стали марки AISI 316L

Fig. 7. Photograph of the printed impeller and diffuser used in an electric submersible pump stage, produced from AISI 316L stainless steel powder

изделий были также получены стандартные образцы для испытаний на растяжение по ГОСТ 1497-84.

На этапе обработки параметров печати была установлена зависимость твердости от плотности и выбраны соответствующие максимальной плотности параметры процесса (рис. 8).

Исходя из результатов проведенных опытов были выбраны следующие параметры печати: толщина слоя – 40 мкм, скорость печати – до 90 мм/ч.

В ходе испытаний на разрыв установлено, что материал имел вязкий излом, характерный для разрушения с пластической деформацией.

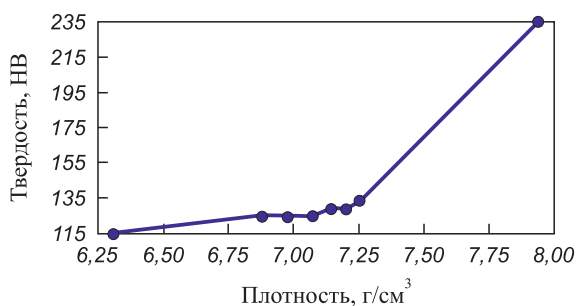


Рис. 8. График зависимости твердости от плотности спеченных МВЖ-изделий

Fig. 8. Hardness as a function of density for sintered MBJ products

Плотность и средние значения физико-механических свойств серии стандартных образцов были близки к свойствам литой стали (табл. 2).

Микроструктуру спеченных образцов исследовали на образцах простой цилиндрической формы и на готовой детали сложной геометрии – рабочего колеса ступени погружного ЭЦН. Структура всех образцов была аустенитной, разнотельной с равноосными зёрнами величиной G5, G4 по ГОСТ 5639. В микроструктуре всех образцах присутствовали в небольшом количестве дисперсные, равномерно распределенные поры и множественные мелкие неметаллические включения без несплошностей (рис. 9).

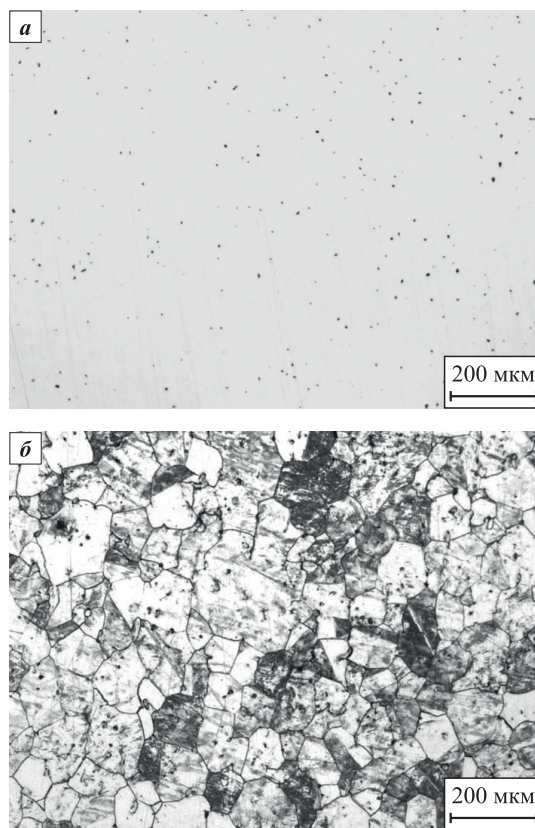


Рис. 9. Микроструктура спеченной порошковой стали, полученной МВЖ-печатью
а – не травлено; б – травлено

Fig. 9. Microstructure of sintered powder steel produced by MBJ
a – unetched; б – etched

Таблица 2. Физико-механические свойства образцов из AISI 316L, полученных по МВЖ-технологии

Table 2. Physicomechanical properties of AISI 316L samples produced by MBJ

Образец	Предел прочности σ_b , МПа	Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	Твердость НВ	Относительное удлинение, %	Плотность, г/см ³
Средние значения					
МВЖ-сталь	416	241	185	60	7,5–7,7
Литая сталь [31]	490	196	179	60	7,89

Выводы

1. Для оценки текучести дисперсных порошков для аддитивных технологий может быть использован косвенный метод Хауснера – расчеты через насыпную плотность и плотность утряски.

2. Установлено, что после спекания в МВJ-материалах образуется микроструктура с дисперсными, сферическими, равномерно распределенными порами и вязким изломом. Существенное влияние на ее формирование и физико-механические свойства изделий оказывает фракционный состав порошка. Использование более дисперсных порошков ($d = 25$ мкм) позволяет получить беспористые материалы. По сравнению с ними физико-механические свойства изделий из порошков со средним размером частиц 45 мкм оказались ниже примерно на 10 % за счет остаточной пористости 6–7 %.

3. Для снижения строчной пористости и размера пор необходимо уменьшение толщины слоя с 60 до 40 мкм с одновременным снижением скорости печати до 90 мм/ч.

4. Методом ТМА установлены температура удаления связующего, которая составляет 420 °С, и температурный интервал усадки порошковой стали AISI 316L в пределах от 1100 до 1360 °С.

5. Изготовлены изделия электроцентробежного насоса «Рабочее колесо» и «Направляющий аппарат» с соответствующими геометрией и размерами согласно цифровой модели изделия.

6. Показано, что предложенные параметры технологического процесса Metal Binder Jetting позволяют получать изделия из порошка стали AISI 316L со структурой и физико-механическими свойствами, не уступающими литой стали этой же марки.

Список литературы / References



- Sher D. The year of the binder, a comparison of metal binder jetting technologies. *VoxelMatters*. 02.11.2022. URL: <https://www.voxelmatters.com/the-year-of-the-binder/> (accessed: 11.11.2024).
- Binder Jetting 3D printing technology market: size, share, opportunities, and trends by component (hardware, software, services, material), by end-user (healthcare, automotive, aerospace and defense, others), and by geography – forecasts from 2025 to 2030. Knowledge Sourcing Intelligence (KSI). URL: <https://www.knowledge-sourcing.com/report/binder-jetting-3d-printing-technology-market> (accessed: 11.11.2024).
- Attia U., Wimpenny D. Metal Binder Jetting: Taking metal Additive Manufacturing into high volume production. Report of Sector Skills Strategy in Additive Manufacturing (SAM). 9 p.
- Сравнение технологий МВJ, ЕВМ, SLA и SLM в 3D-печати: преимущества и особенности каждой. URL: <https://i3d.ru/news/sravnienie-tekhnologiy-mbj-ebm-sla-i-slm-v-3d-pechati-preimushchestva-i-osobennosti-kazhdoy/> (дата обращения: 20.12.2025).
- Таблицы сравнения аддитивных технологий. URL: <https://inner.su/articles/tablisty-sravneniya-additivnykh-tekhnologiy/#table1> (дата обращения: 20.12.2025).
- Рынок технологий аддитивного производства РФ 2025: Отчет маркетингового исследования. Клуб аддитивных технологий, 2025. 743 с.
- Powell D., Rennie A.E.W., Geekie L., Burns N. Understanding powder degradation in metal additive manufacturing to allow the upcycling of recycled powders. *Journal of Cleaner Production*. 2020;268:122077. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122077>
- Lanzutti A., Marin E. The challenges and advances in recycling/re-using powder for metal 3D printing: A comprehensive review. *Metals*. 2024;14(8):886. <https://doi.org/10.3390/met14080886>
- Tran T.V.N., Long D.C., Van C.N. The influence of printing materials on shrinkage characterization in metal 3D printing using material extrusion technology. *Engineering, Technology & Applied Science Research*. 2024;14(4):15356–15360. <https://doi.org/10.48084/etasr.7758>
- Ping B., Huang J., Meng F. Prediction model and compensation method for curing shrinkage of inkjet 3D printing parts. *Journal of Manufacturing Processes*. 2023;101:807–819. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2023.06.039>
- Huang Q. 3D printing shrinkage compensation using radial and angular layer perimeter point information: Patent 009886526B2 (USA). 2018.
- Ait-Mansour I., Kretzschmar N., Chekurov S., Salmi M., Rech J. Design-dependent shrinkage compensation modeling and mechanical property targeting of metal FFF. *Progress in Additive Manufacturing*. 2020;5:51–57. <https://doi.org/10.1007/s40964-020-00124-8>
- Alghunaim A., Newby B.Z. Influence of tube wettability on water contact angle of powders determined by capillary rise. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2016;492(2):79–87. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.12.010>
- Bai Y., Williams C.B. Binder jetting additive manufacturing with a particle-free metal ink as a binder precursor. *Materials & Design*. 2018;147(2):146–156. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.03.027>
- Chen H., Zhao Y.F. Process parameters optimization for improving surface quality and manufacturing accuracy of binder jetting additive manufacturing process. *Rapid Prototyping Journal*. 2016;22(3):527–538. <https://doi.org/10.1108/RPJ-11-2014-0149>
- Dini F., Ghaffari S.A., Javadpour J., Rezaie H.R., Shiri M. A review of binder jet process parameters; powder, binder, printing and sintering condition. *Metal Powder Report*. 2020;75(2):95–100. <https://doi.org/10.1016/j.mprp.2019.05.001>
- Bai Y., Wagner G., Williams C.B. Effect of particle size distribution on powder packing and sintering in binder jetting additive manufacturing of metals. *Journal of Manufacturing Science and Engineering*. 2017;139(8):081019. <https://doi.org/10.1115/1.4036640>
- Kumar A.Y., Wang J., Bai Y., Huxtable S.T., Williams C.B. Impacts of process-induced porosity on material proper-


- ties of copper made by binder jetting additive manufacturing. *Materials & Design*. 2019;182:108001. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108001>
19. Zhao K., Su Z., Ye Z., Cao W., Pang J., Wang X., Wang Z., Xu X., Zhu J. Review of the types, formation mechanisms, effects, and elimination methods of binder jetting 3D-printing defects. *Journal of Materials Research and Technology*. 2023;27:5449–5469. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.11.045>
 20. Inkley C., Martin D., Clark B., Crane N. Controlled wetting of spread powder and its impact on line formation in binder jetting. In: *17th International Manufacturing Science and Engineering Conference 2022 (ASME 2022)* (West Lafayette, Indiana, USA, June 27–July 1, 2022). Paper No. MSEC2022-85603, V001T01A026. 10 p. <https://doi.org/10.1115/MSEC2022-85603>
 21. Miyajani H., Momenzadeh N., Yang L. Effect of powder characteristics on parts fabricated via binder jetting process. *Rapid Prototyping Journal*. 2019;25(2):332–342. <https://doi.org/10.1108/RPJ-03-2018-0069>
 22. Miyajani H., Rahman K.M., Da M., Williams C.B. Effect of fine powder particles on quality of binder jetting parts. *Additive Manufacturing*. 2020;36:101587. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101587>
 23. Verlee B., Dormal T., Lecomte–Beckers J. Density and porosity control of sintered 316L stainless steel parts produced by additive manufacturing. *Powder Metallurgy*. 2012;55(4):260–267. <https://doi.org/10.1179/0032589912Z.00000000082>
 24. Mostafaei A., Elliott A.M., Barnes J.E., Li F., Tan W., Cramer C.L., Nandwana P., Chmielus M. Binder jet 3D printing - Process parameters, materials, properties, modeling, and challenges. *Progress in Materials Science*. 2021;119:100707. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100707>
 25. Mirzababaei S., Pasebani S. A review on binder jet additive manufacturing of 316L stainless steel. *Journal of Manufacturing and Materials Processing*. 2019;3(8):82. <https://doi.org/10.3390/jmmp3030082>
 26. Kimes K., Myers K., Klein A., Ahlfors M., Stevens E., Chmielus M. Binder jet 3D printing of 316L stainless steel: effects of HIP on Fatigue. *Microscopy and Microanalysis*. 2019;25(S2):2600–2601. <https://doi.org/10.1017/S1431927619013734>
 27. Zwiren A.D., Murphy T. SS-316L PM material processed via binder jetting with SS-316L powder processed by pressing and sintering. *International Journal of Powder Metallurgy*. 2018;54(4):39–50.
 28. Do T., Bauder T.J., Suen H., Rego K., Yeom J., Kwon P. Additively manufactured full-density stainless steel 316L with binder jet. In: *13th International Manufacturing Science and Engineering Conference (ASME 2018)* (College Station, Texas, USA, June 18–22, 2018). Paper No. MSEC2018-6681, V001T01A017. 10 p. <https://doi.org/10.1115/MSEC2018-6681>
 29. Ильин А.П., Коршунов А.В., Перевезенцева Д.О., Толбанова Л.О. Диагностика нанопорошков и наноматериалов: Учеб. пос. Томск, Изд-во Томского политехнического университета, 2008. 249 с.
 30. Nunes F.L.D.S. Anisotropy in sintering of SAE 316L parts produced by binder jetting 3D printing: Master's dissertation. University of Porto in materials engineering, 2023.
 31. Лихачева Д.А., Рогожин С.С. Новые аспекты импортозамещения. Сравнение марок стали AISI 316L (03X17H14M3) и 12X18H10T. URL: <https://isup.ru/articles/34/18071/> (дата обращения: 11.11.2024).

Сведения об авторах







Information about the Authors



Павел Аркадьевич Киселев – учредитель ООО «НПО «Керамет»
 **ORCID:** 0009-0000-8306-4541
 **E-mail:** pavelakiselev@yandex.ru


Светлана Аркадьевна Оглезнева – д.т.н., профессор кафедры механики композиционных материалов и конструкций аэрокосмического факультета Пермского национального исследовательского политехнического университета (ПНИПУ)
 **ORCID:** 0000-0002-5529-4259
 **E-mail:** svetlana.iron@yandex.ru

Татьяна Юрьевна Поздеева – к.т.н, зам. ген. директора по научно-исследовательской работе ООО «НПО «Керамет»
 **ORCID:** 0009-0002-4700-3244
 **E-mail:** pozdeevakeramet@yandex.ru



Андрей Львович Андреев – технический директор ООО «НПО «Керамет»
 **ORCID:** 0009-0005-2168-7942
 **E-mail:** a170977@rambler.ru



Евгений Дмитриевич Головин – к.т.н., доцент, зав. кафедрой технологии машиностроения механико-технологического факультета Новосибирского государственного технического университета
 **ORCID:** 0000-0001-7634-1045
 **E-mail:** golovin@corp.nstu.ru

Pavel A. Kiselev – Founder, RPA Ceramet LLC
 **ORCID:** 0009-0000-8306-4541
 **E-mail:** pavelakiselev@yandex.ru


Svetlana A. Oglezneva – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Department of Mechanics of Composite Materials and Structures, Aerospace Faculty, Perm National Research Polytechnic University (PNRPU)
 **ORCID:** 0000-0002-5529-4259
 **E-mail:** svetlana.iron@yandex.ru

Tatyana Yu. Pozdeeva – Cand. Sci. (Eng.), Deputy General Director for Research, RPA Ceramet LLC
 **ORCID:** 0009-0002-4700-3244
 **E-mail:** pozdeevakeramet@yandex.ru

Andrey L. Andreev – Technical Director, RPA Ceramet LLC
 **ORCID:** 0009-0005-2168-7942
 **E-mail:** a170977@rambler.ru

Evgeny D. Golovin – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Head of the Department of Mechanical Engineering Technology, Faculty of Mechanics and Technology, Novosibirsk State Technical University
 **ORCID:** 0000-0001-7634-1045
 **E-mail:** golovin@corp.nstu.ru

Максим Николаевич Каченюк – д.т.н., профессор кафедры механики композиционных материалов и конструкций аэрокосмического факультета ПНИПУ

 **ORCID:** 0000-0001-7476-9734

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

Maxim N. Kachenyuk – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Department of Mechanics of Composite Materials and Structures, Aerospace Faculty, PNRPU

 **ORCID:** 0000-0001-7476-9734

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

Вклад авторов



Contribution of the Authors

П. А. Киселев – обзор литературных данных, работа над текстом статьи, подбор и закупка необходимых материалов и оборудования.

С. А. Оглезнева – определение цели, задач и плана экспериментальных работ, работа над текстом статьи.

Т. Ю. Поздеева – исследование физических характеристик порошков, физико-механических свойств спеченных образцов-свидетелей и изделий.

А. Л. Андреев – разработка CAD-модели изделий для 3D-печати и режимов спекания, контроль процесса спекания.

Е. Д. Головин – проведение исследований морфологии, химического и гранулометрического составов порошков.

М. Н. Каченюк – проведение термомеханического анализа неспеченных образцов и микроструктурного анализа спеченных изделий.

P. A. Kiselev – reviewed the literature, contributed to writing the manuscript, and selected and procured the required materials and equipment.

S. A. Oglezneva – defined the research objective, tasks, and experimental plan and contributed to writing the manuscript.

T. Yu. Pozdeeva – characterized the physical properties of the powders and the physicomachanical properties of the sintered witness samples and products.

A. L. Andreev – developed the CAD models for 3D printing and the sintering modes and monitored the sintering process.

E. D. Golovin – characterized the powder morphology, chemical composition, and particle size distribution.

M. N. Kachenyuk – performed thermomechanical analysis of the green samples and microstructural analysis of the sintered products.

Статья поступила 13.10.2025 г.

Доработана 02.02.2026 г.

Принята к публикации 05.02.2026 г.

Received 13.10.2025

Revised 02.02.2026

Accepted 05.02.2026



УДК 67.017

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2026-2-96-106>

Научная статья
Research article



Многопараметрическая модель шероховатости поверхности сплава AlSi10Mg при селективном лазерном сплавлении на основе методов поверхности отклика

К. С. Коробов 

Сколковский институт науки и технологий
Россия, 121205, г. Москва, Большой бульвар, 30, стр. 1
Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)
Россия, 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, 4

 barlosh@yandex.ru

Аннотация. Представлены результаты экспериментального и математического исследований влияния технологических параметров процесса селективного лазерного сплавления (СЛС) на формирование шероховатости поверхности изделий из алюминиевого сплава AlSi10Mg. Проведен полный факторный эксперимент, включающий 60 комбинаций основных факторов: мощность лазера, скорость сканирования и шаг штриховки. На основе полученных данных по шероховатости поверхности построена многопараметрическая модель поверхности отклика 3-го порядка, отражающая нелинейные зависимости и взаимодействия факторов. Полученная модель объясняет ~86 % вариаций экспериментальных данных и имеет среднюю погрешность прогнозирования порядка $\pm 0,9$ мкм по параметру S_a и $\pm 0,2$ мкм по параметру R_a . Определены параметры процесса, обеспечивающие минимальное значение средней арифметической шероховатости $S_a \approx 5$ мкм ($R_a \approx 2$ мкм): мощность лазера 400 Вт, скорость сканирования 938 мм/с, шаг между треками 80 мкм. Установлено, что наибольшее влияние на формирование шероховатости поверхности оказывают мощность лазера, шаг штриховки и их суперпозиция. Разработанная многопараметрическая модель может быть использована для прогнозирования качества поверхности и выбора оптимальных технологических режимов при СЛС-производстве изделий из алюминиевых сплавов.

Ключевые слова: селективное лазерное сплавление, AlSi10Mg, поверхность отклика, шероховатость, S_a , планирование эксперимента, регрессионное моделирование, оптимизация параметров

Для цитирования: Коробов К.С. Многопараметрическая модель шероховатости поверхности сплава AlSi10Mg при селективном лазерном сплавлении на основе методов поверхности отклика. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2026;20(2):96–106. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2026-2-96-106>

Multivariable model of the surface roughness of LPBF-manufactured AlSi10Mg alloy based on response surface methodology

K. S. Korobov 

Skolkovo Institute of Science and Technology
1 Bld., 30 Bolshoy Boulevard, Moscow 121205, Russia
Moscow Aviation Institute (National Research University)
4 Volokolamskoe Highway, Moscow 125993, Russia

 barlosh@yandex.ru

Abstract. This study presents an experimental and mathematical investigations of the effects of Laser Powder Bed Fusion (LPBF) process parameters on the surface roughness of AlSi10Mg alloy parts. A full-factorial experiment comprising 60 combinations

of the main process parameters – laser power, scanning speed, and hatch spacing – was conducted. A third-order multivariable response surface model was developed from the measured roughness data to describe nonlinear relationships and interactions among the process parameters. The model accounted for approximately 86 % of the total variance in the experimental data and yielded mean prediction errors of approximately 0.9 μm for S_a and $\pm 0.2 \mu\text{m}$ for R_a . The minimum roughness values, $S_a \approx 5 \mu\text{m}$ and $R_a \approx 2 \mu\text{m}$, were obtained at a laser power of 400 W, a scanning speed of 938 mm/s, and a hatch spacing of 80 μm . Laser power, hatch spacing, and their interaction had the greatest effect on the resulting surface roughness. The developed model can be used to predict surface quality and select optimal process parameters for the LPBF manufacturing of aluminum alloy components.

Keywords: laser powder bed fusion, AlSi10Mg, response surface, roughness, S_a , design of experiments, regression modeling, process parameter optimization

For citation: Korobov K.S. Multivariable model of the surface roughness of LPBF-manufactured AlSi10Mg alloy based on response surface methodology. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2026;20(2):96–106.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2026-2-96-106>

Введение

Селективное лазерное сплавление (СЛС, *Laser Powder Bed Fusion* – LPBF) – одна из ведущих технологий аддитивного производства, обеспечивающая получение металлических изделий сложной геометрии по цифровой модели за счет послойного сплавления порошка лазером. Технология активно применяется в аэрокосмической, энергетической и медицинской отраслях промышленности благодаря высокой точности и возможности создания конструкций, недостижимых традиционными методами [1; 2]. Однако одним из ключевых ограничений СЛС остается высокая шероховатость поверхностей, особенно горизонтальных (далее – исследуемые *upskin*-поверхности), существенно влияющая на усталостную прочность и коррозионную стойкость [3–5]. Согласно ГОСТ 2789-73 [6], обеспечение нормативных параметров шероховатости является необходимым условием надежности изделий аддитивного производства.

Шероховатость формируется под действием взаимосвязанных технологических факторов – мощности лазера, скорости сканирования, шага штриховки, толщины слоя и свойств порошка [7; 8]. На практике влияние этих факторов нелинейно. Для обобщения данных широко применяется параметр ОЭВ – объемного энергетического вклада (плотности) [5], однако он не отражает сложных нелинейных взаимодействий и не позволяет предсказать локальные экстремумы шероховатости [9; 10].

Анализ литературы [7; 8; 11; 12] показывает, что зависимости шероховатости от факторов процесса носят сложный характер, при этом диапазоны факторов в различных исследованиях существенно различаются. Это подчеркивает необходимость создания универсальной математической модели, способной описывать взаимодействие факторов в широком интервале технологических условий.

Цель работы – разработка и верификация многопараметрической модели шероховатости *upskin*-поверхностей из сплава AlSi10Mg, полученных мето-

дом СЛС, на основе совмещения методов построения поверхности отклика (RSM) [4] и регуляризованной полиномиальной регрессии (Ridge) [13]. Модель направлена на количественную оценку вклада основных факторов, выявление их взаимодействий и определение области оптимальных технологических факторов, обеспечивающих минимальные значения показателя шероховатости S_a .

1. Материалы и методы

1.1. Оборудование и материалы

В качестве исходного материала использовался порошок AlSi10Mg (композиция PC-300) следующего химического состава, мас. %:

Si	9,0–11,0	Mg	0,20–0,45
Fe	$\leq 0,35$	Ti	$\leq 0,15$
Cu	$\leq 0,05$	Mn	$\leq 0,45$
O	$\leq 0,08$	Al	ост.

Образцы изготавливались методом СЛС на установке M450-S (АО «Лазерные системы», г. Санкт-Петербург), оснащенной двумя волоконными лазерами и системой сканирования «Han's Scanner» (Шэньчжэнь, Китай). Рабочая камера имела размеры 350×350×390 мм. Процесс выполнялся в атмосфере аргона ($O_2 < 0,1 \%$) при температуре платформы 80 °C и стратегии «*stripe pattern*» (ширина полосы 8 мм, поворот слоев 67°).

Все образцы имели форму параллелепипеда (12×12×7 мм) и размещались на платформе с интервалом 3–4 ширины для исключения теплового взаимодействия. После построения выполнялась термообработка по режиму T6 [14; 15]. Сводные характеристики использованного оборудования и материалов представлены в табл. 1. Положение образцов на платформе и их ориентация показаны на рис. 1. Все параллелепипеды размещались без поддержек, с поворотом 10° относительно оси выращивания.

Таблица 1. Основные сведения об оборудовании и материалах

Table 1. Main characteristics of the equipment and materials

Параметр	Характеристика
Установка	M450-S (АО «Лазерные системы», г. Санкт-Петербург)
Источник лазерного излучения	Два иттербиево-волоконных лазера
Система сканирования	Han's Scanner (Шэньчжэнь, Китай)
Размер рабочей платформы, мм	350×350×390
Стратегия сканирования	<i>Stripe pattern</i> , ширина полосы 8 мм, поворот 67° между слоями
Атмосфера	Аргон ($O_2 < 0,1 \%$)
Температура платформы, °С	80
Порошковый материал	AlSi10Mg (коммерческая композиция PC-300)
Размер частиц, мкм	20–60 (воздушная дисперсия)
Химический состав	Согласно паспорту производителя (см. выше)
Форма образцов	Прямоугольный параллелепипед

Измерения шероховатости осуществлялись с помощью конфокального микроскопа LEXT OLS5000 (Olympus Corp., Япония). Для каждого образца выполнялось по 4 съемки с последующей сшивкой изображений (после сшивки 2560×2560 мкм). Определялись параметры S_a , S_z , S_{dr} , R_a и R_z в соответствии с ISO 4287-1:1987 [16].

Измерения шероховатости проводились на верхней горизонтальной поверхности каждого образца – поверхности, параллельной платформе построения и формируемой как *upskin*-слой. Измеряемая область совпадала с центральной зоной *upskin*-поверхности каждого образца (приблизительно 4×4 мм). Газовый обдув был направлен противоположно оси X, указанной на рис. 1.

1.2. Планирование эксперимента

Была реализована схема полного факторного эксперимента (ПФЭ) с тремя варьируемыми факторами: мощность лазера ($P = 100\div 400$ Вт), скорость

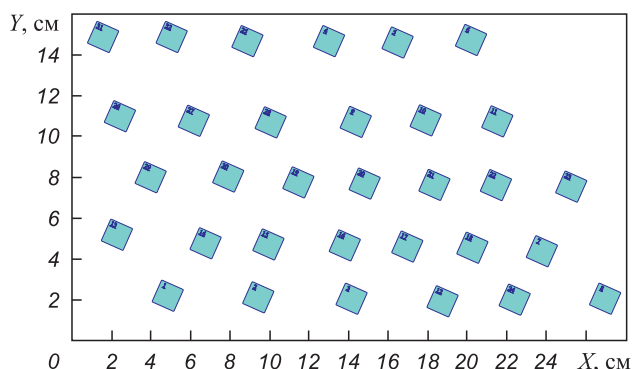


Рис. 1. Размещение и ориентация образцов на платформе построения при проведении эксперимента

Fig. 1. Placement and orientation of the samples on the build platform during the experiment

сканирования ($v = 400\div 1000$ мм/с) и шаг штриховки ($h = 80\div 190$ мкм). Толщина слоя была зафиксирована на уровне $t = 30$ мкм. Такой выбор сделан намеренно, поскольку цель данной работы – изолированный анализ влияния энергетических параметров (P , v и h) на шероховатость именно *upskin*-поверхностей. Варьирование толщины слоя привело бы к смешению эффектов и ухудшению интерпретируемости модели, тогда как влияние t подробно рассмотрено авторами в отдельном исследовании. Поэтому в настоящей работе толщина слоя рассматривается как контролируемый постоянный параметр. Всего изготовлено 60 образцов с уникальными комбинациями факторов. Объемный энергетический вклад (плотность) определялся по выражению

$$\text{ОЭВ} = P/(vht) \quad (1)$$

и варьировался в диапазоне 30–400 Дж/мм³ (рис. 2 и 3).

Для проверки равномерности покрытия диапазона энергий была построена гистограмма его распределения (рис. 3, а).

Значения ОЭВ равномерно распределены по всему диапазону без выраженных смещений и скоплений. Распределение значений ОЭВ близко к нормальному по всем комбинациям параметров, что крайне важно для применения методов регрессии и формирования поверхности отклика.

Таким образом, предварительный анализ плана эксперимента подтвердил правомерность выбранного диапазона режимов и равномерность заполнения факторного пространства.

1.3. Математическая обработка данных

Для построения поверхности отклика применялась полиномиальная регрессия 3-го порядка с регуляризацией Ridge [17]. Модель имеет следующий вид:

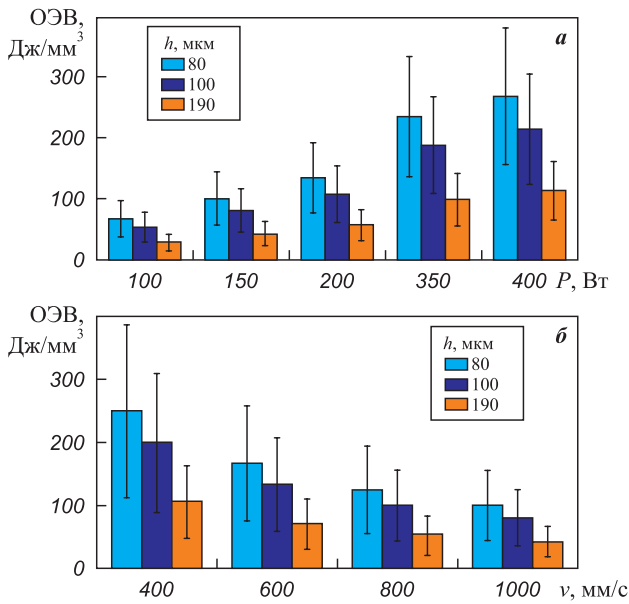


Рис. 2. Зависимость объемной энергетической плотности от мощности лазера (а) и скорости сканирования (б) при различных шагах штриховки

Fig. 2. Volumetric energy density as a function of laser power (a) and scanning speed (б) at different hatch spacings

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_p x_p + \varepsilon, \quad (2)$$

где x_i – кодированные факторы, β_i – коэффициенты регрессии. Функционал Ridge-регрессии минимизируется по выражению

$$\sum (y_i - \hat{y}_i)^2 + \alpha \sum \beta_j^2, \quad (3)$$

где α – коэффициент регуляризации. Оптимальное значение α определялось методом GridSearchCV в диапазоне 10^{-3} – 10^3 при 5-кратной перекрестной проверке [18].

Модель оценивалась согласно среднеквадратичной ошибке (MSE) и коэффициенту детерминации (R^2):

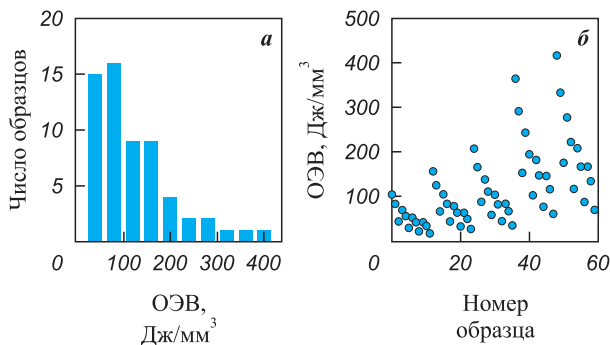


Рис. 3. Гистограмма распределения значений OЭВ по диапазону 30–400 Дж/мм³ (а) и диаграмма рассеяния (б)

Fig. 3. Histogram of volumetric energy density values in the range 30–400 J/mm³ (a) and scatter plot (б)

$$MSE = \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{N}, \quad R^2 = 1 - \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum (y^i - \bar{y})^2}. \quad (4)$$

При $MSE = 0,78$ и $R^2 = 0,87$ модель объясняет 87 % дисперсии S_a , что подтверждает ее применимость для параметрической оптимизации режимов СЛС.

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Общая структура экспериментальных данных

Распределение параметра шероховатости S_a для всех 60 комбинаций факторов показано на диаграммах рассеяния (рис. 4), отражающих зависимость S_a от объемной энергетической плотности. С ростом

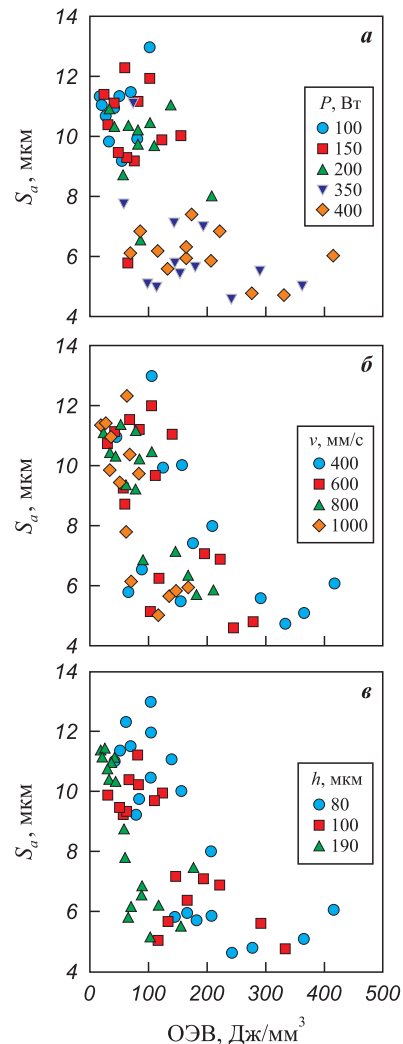


Рис. 4. Диаграммы рассеяния шероховатости в зависимости от энерговклада при различных значениях мощности (а), скорости сканирования (б) и шага штриховки (в)

Fig. 4. Scatter plots of surface roughness versus volumetric energy density at different levels of laser power (a), scanning speed (б), and hatch spacing (в)

энерговклада наблюдается устойчивая тенденция к снижению S_a : при ОЭВ < 60 Дж/мм³ разброс достигает $\pm(2\div3)$ мкм, тогда как при ОЭВ > 250 Дж/мм³ дисперсия значительно уменьшается. В целом значения S_a варьировались в пределах 5–12 мкм, что соответствует низкому уровню шероховатости для горизонтальных поверхностей из сплава AlSi10Mg, полученных методом СЛС.

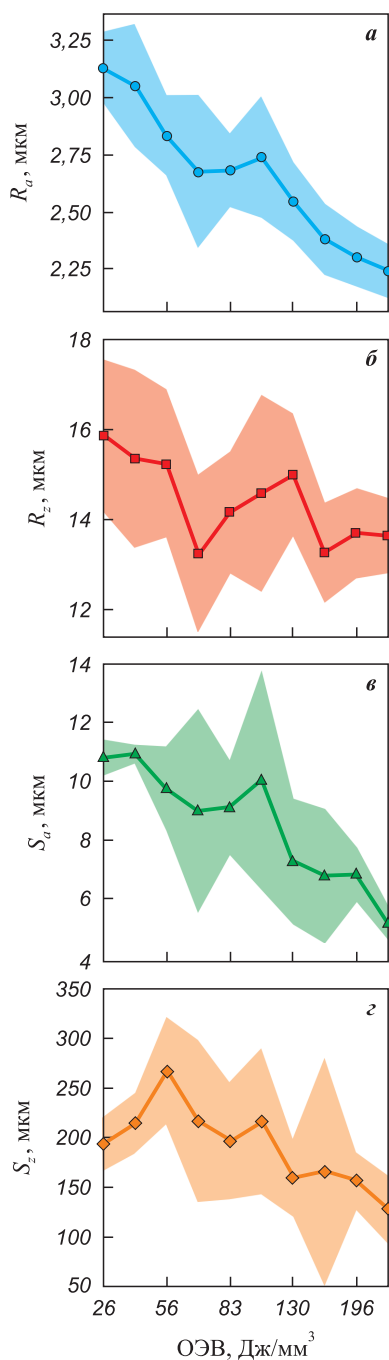


Рис. 5. Зависимость параметров R_a (а), R_z (б), S_a (в) и S_z (г) от объемной энергетической плотности с 95 %-ными доверительными интервалами

Fig. 5. R_a (a), R_z (б), S_a (в), and S_z (г) as a function of volumetric energy density, with 95 % confidence intervals

2.2. Анализ распределения и статистических характеристик шероховатости

Для выявления закономерностей изменения шероховатости в зависимости от энергетического режима проведено статистическое усреднение экспериментальных данных по диапазону объемной энергетической плотности. Все наблюдения были разделены на 10 равновероятных квантилей в пределах 30–400 Дж/мм³, для каждого из которых вычислялись средние значения параметров шероховатости R_a , R_z , S_a , S_z и 95 %-ные доверительные интервалы.

Результаты (рис. 5) показывают устойчивое снижение шероховатости с ростом ОЭВ: средние значения S_a и R_a уменьшаются с ~11,5 и 3,1–3,2 мкм до ~5 и 2 мкм соответственно. Это отражает переход процесса СЛС из неустойчивого режима неполного сплавления в так называемую стабильную область. Параметры R_z и S_z демонстрируют менее выраженное, но аналогичное уменьшение амплитуды микронеровностей.

Дополнительно было проанализировано распределение шероховатости в зависимости от отдельных факторов – мощности лазера, скорости сканирования и шага штриховки (рис. 6, цветовая шкала над графиком соответствует значениям ОЭВ, Дж/мм³). С повышением мощности медианные значения R_a снижаются, при росте скорости сканирования разброс остается стабильным, а при увеличении шага штриховки вариация возрастает. Эти зависимости подтверждают нелинейный характер влияния факторов на шероховатость и необходимость применения полиномиальной модели поверхности отклика.

2.3. Модель поверхности отклика и ее оценка

Для количественного описания влияния технологических факторов P , v и h на шероховатость поверхности S_a была построена многофакторная модель поверхности отклика (МПО) 3-го порядка. Общее уравнение модели и полученные коэффициенты приведены в формулах (5) и (6):

$$S_a(P, v, h) = b_0 + b_1P + b_2v + b_3h + b_4P^2 + b_5Pv + b_6Ph + b_7v^2 + b_8vh + b_9h^2 + b_{10}P^3 + b_{11}P^2v + b_{12}P^2h + b_{13}Pv^2 + b_{14}Pvh + b_{15}Ph^2 + b_{16}v^3 + b_{17}v^2h + b_{18}vh^2 + b_{19}h^3, \quad (5)$$

где b_i – i -й член полинома (3) данной модели, определяемый в процессе ее обучения. Непосредственно после обучения имеем:

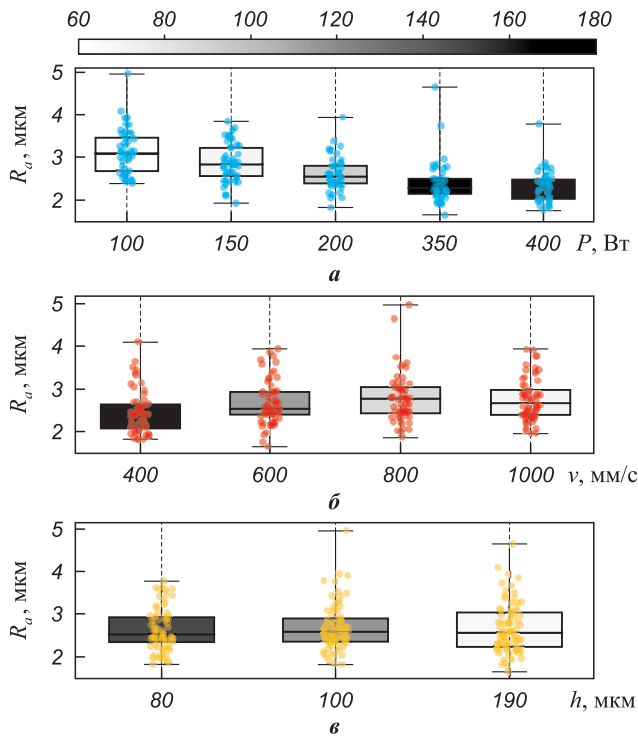


Рис. 6. Распределение параметра R_a в зависимости от мощности лазера (а), скорости сканирования (б) и шага штриховки (в)

Fig. 6. Distribution of R_a as a function of laser power (a), scanning speed (b), and hatch spacing (c)

$$S(P, v, h) = 7,70 - 1,51P + 0,36v - 0,13h + 0,49P^2 + 0,86Ph - 0,39v^2 + 0,17vh + 0,46h^2 + 0,30P^3 - 0,78P^2v + 0,14P^2h - 0,24Pvh - 0,97Ph^2 + 0,43v^3 + 0,21vh^2 - 0,20h^3. \quad (6)$$

Поскольку в данной работе используется регуляризованная регрессия Ridge, классические статистические характеристики коэффициентов (стандартные ошибки, t -статистики и p -значения) не приводятся. В присутствии регуляризационного члена $\alpha\|\beta\|^2$ и высокой взаимной коррелированности полиномиальных признаков эти величины теряют корректную интерпретацию и не отражают реального вклада факторов.

Для оценки значимости факторов применены методы, корректные для регуляризованных моделей:

анализ нормированных коэффициентов, диаграмма Парето вкладов факторных терминов, а также результаты перекрестной проверки и независимой тестовой валидации. Такой подход позволяет оценить влияние основных факторов (P, v, h) и их взаимодействий даже при наличии высокой мультиколлинеарности.

Для проверки устойчивости построенной модели выполнена валидация на тестовом наборе данных, не участвовавшем в обучении. Данные были разделены в пропорции 80/20. После повторного обучения модели на тренировочной выборке была проведена оценка шероховатости S_a для тестового набора. Полученные метрики составили: $R^2_{\text{test}} = 0,83$; $RMSE_{\text{test}} = 1,02$ мкм; $MSE_{\text{test}} = 1,04$ мкм². Здесь R^2_{test} характеризует долю вариации экспериментальных значений S_a , объясняемую моделью на независимых данных; $RMSE_{\text{test}}$ отражает типичный масштаб ошибки прогноза в тех же единицах, что и шероховатость; MSE_{test} – средняя квадратичная ошибка, используемая как интегральная мера отклонения предсказаний от экспериментальных значений. Полученные значения согласуются с результатами обучения на основном наборе данных и не указывают на признаки переобучения.

Модель объясняет около 87 % вариации экспериментальных данных ($R^2 = 0,8722$, $MSE = 0,7760$), что свидетельствует о ее высокой адекватности и предсказательной способности. Для параметра R_a аналогичная модель показала $R^2 = 0,7934$ при $MSE = 0,0283$. Сводные результаты представлены в табл. 2. Корректность аппроксимации и отсутствие систематических ошибок дополнительно подтверждены анализом остатков модели (рис. 7). В настоящей работе остаток для i -го наблюдения определяли как разность между экспериментально измеренным значением шероховатости и соответствующим значением, предсказанным моделью:

$$e_i = S_{a_i}(\text{exp}) - S_{a_i}(\text{pred}). \quad (7)$$

Здесь $S_{a_i}(\text{exp})$ – экспериментальное значение параметра шероховатости для i -го образца, $S_{a_i}(\text{pred})$ – значение, рассчитанное по модели поверхности отклика для той же комбинации технологических параметров P, v и h . Иными словами, остаток представляет собой часть значения S_a , не описанную поверхностью отклика; на

Таблица 2. Ключевые характеристики обученных моделей

Table 2. Performance characteristics of the fitted models

Модель	Среднеквадратичная ошибка, мкм	Коэффициент R^2	Средняя погрешность, мкм	Диапазон значений, мкм	Относительная погрешность, %	Минимальные значения, мкм	Основные факторы
S_a	0,7760	0,8722	±0,9	5,0–11,5	~13	$S_{a_{\min}} = 4,95$	P, h, Ph, P^2
R_a	0,0283	0,7934	±0,2	1,8–3,5	~12	$R_{a_{\min}} = 2,0$	P, P^2, v^2, Ph

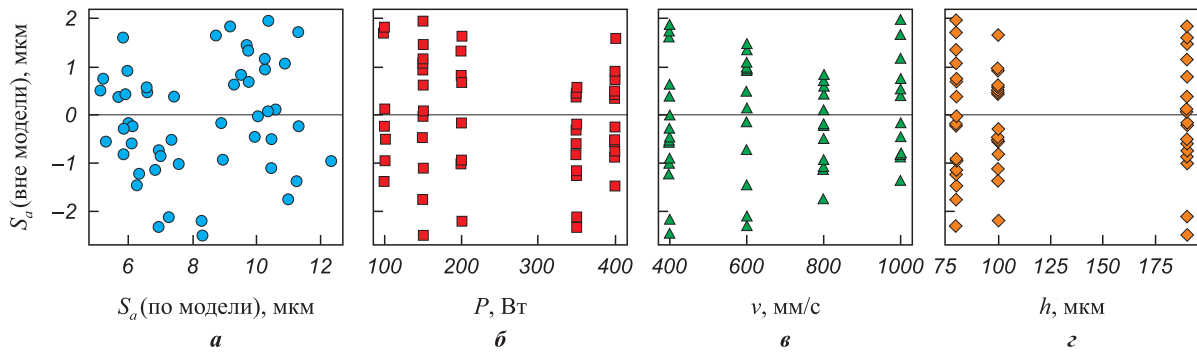


Рис. 7. Анализ остатков модели шероховатости S_a

По оси ординат отложена величина S_a (вне модели), равная разности между экспериментальным и предсказанным моделью значениями шероховатости; по оси абсцисс – S_a , предсказанная моделью (а), мощность лазерного излучения (б), скорость сканирования (в) и шаг штриховки (з)

Fig. 7. Residual analysis of the S_a roughness model

The vertical axis shows the S_a residuals, calculated as the difference between the experimental and model-predicted values; the horizontal axis shows the model-predicted S_a (а), laser power (б), scanning speed (в), and hatch spacing (з)

рис. 7 эта величина обозначена как S_a (вне модели). Распределение значений S_a (вне модели) относительно предсказанных моделью значений шероховатости и технологических факторов (P , v и h) не выявляет выраженных трендов, смещений или группировок. Это свидетельствует об отсутствии систематической ошибки модели и позволяет заключить, что необъясненные 13 % вариации имеют преимущественно случайную природу и связаны главным образом с погрешностью измерений и стохастическими особенностями формирования поверхности, а не с неучтенными систематическими факторами процесса.

Визуализация поверхности отклика (рис. 8) демонстрирует ярко выраженную нелинейность функции $S_a = f(P, v, h)$. Минимальные значения S_a наблюдаются при $P = 400$ Вт, $v \approx 900 \div 1000$ мм/с и $h = 80 \div 100$ мкм, когда достигается оптимальный баланс между глубиной и шириной ванны расплава. Вне этой области при низких скоростях сканирования (< 600 мм/с) и больших шагах штриховки (> 150 мкм) формируются зоны переплавления и непровара, что увеличивает шероховатость.

Для сопоставления полученных результатов с данными литературы проанализированы опубликованные исследования по шероховатости поверхностей сплава AlSi10Mg. Так, в работе [7] для оптимизированных *upskin*-режимов сообщается о снижении S_a до 6–8 мкм, а в работе [8] диапазон S_a составляет 7–12 мкм в зависимости от стратегии сканирования. В работе [11], посвященной зависимостям шероховатости от энергетических параметров, минимальные значения S_a достигают $\approx 5 \div 7$ мкм.

Полученные в настоящем исследовании величины S_a (минимум ≈ 5 мкм) и R_a (минимум ≈ 2 мкм) согласуются с указанными диапазонами и находятся в области оптимальных режимов, характерных для

алюминиевых сплавов. Наблюдаемая зависимость S_a от объемной энергетической плотности также соответствует тенденциям, описанным в работах [7; 8; 11], включая улучшение качества поверхности при переходе из низкоэнергетического режима неполного сплавления в стабильную зону плавления.

Отметим, что выбор регуляризованной полиномиальной модели поверхности отклика обусловлен необходимостью сохранения интерпретируемости результатов. В отличие от нейросетевых и других методов типа «черный ящик», Ridge-регрессия с полиномиальным расширением признаков позволяет количественно оценивать вклад отдельных факторов и их взаимодействия. Поэтому используемая модель выбрана для задач анализа и интерпретации технологических закономерностей формирования шероховатости.

Согласно анализу коэффициентов регрессии и диаграммы Парето (см. рис. 10, где все значения коэффициентов показаны через их абсолютную величину), наибольшее влияние на шероховатость оказывают мощность лазера P (относительный вклад $-1,52$), комбинированный член Ph^2 ($-1,11$), взаимодействие Ph ($0,89$) и член второго порядка P^2v ($-0,89$). Существенный вклад вносят квадратичные члены h^2 ($0,73$), v^2 ($0,61$) и P^2 ($0,55$). Скорость сканирования (v , v^2 , v^3) проявляет умеренное, но статистически значимое влияние (вплоть до $-0,6$), определяя плавность переходов между зонами минимальной и повышенной шероховатости.

2.4. Анализ пространственных частот и микрорельефа поверхности

Для уточнения структуры микрорельефа проведен частотный анализ топографии методом двумерного преобразования Фурье (2D FFT) [19; 20]. Процедура

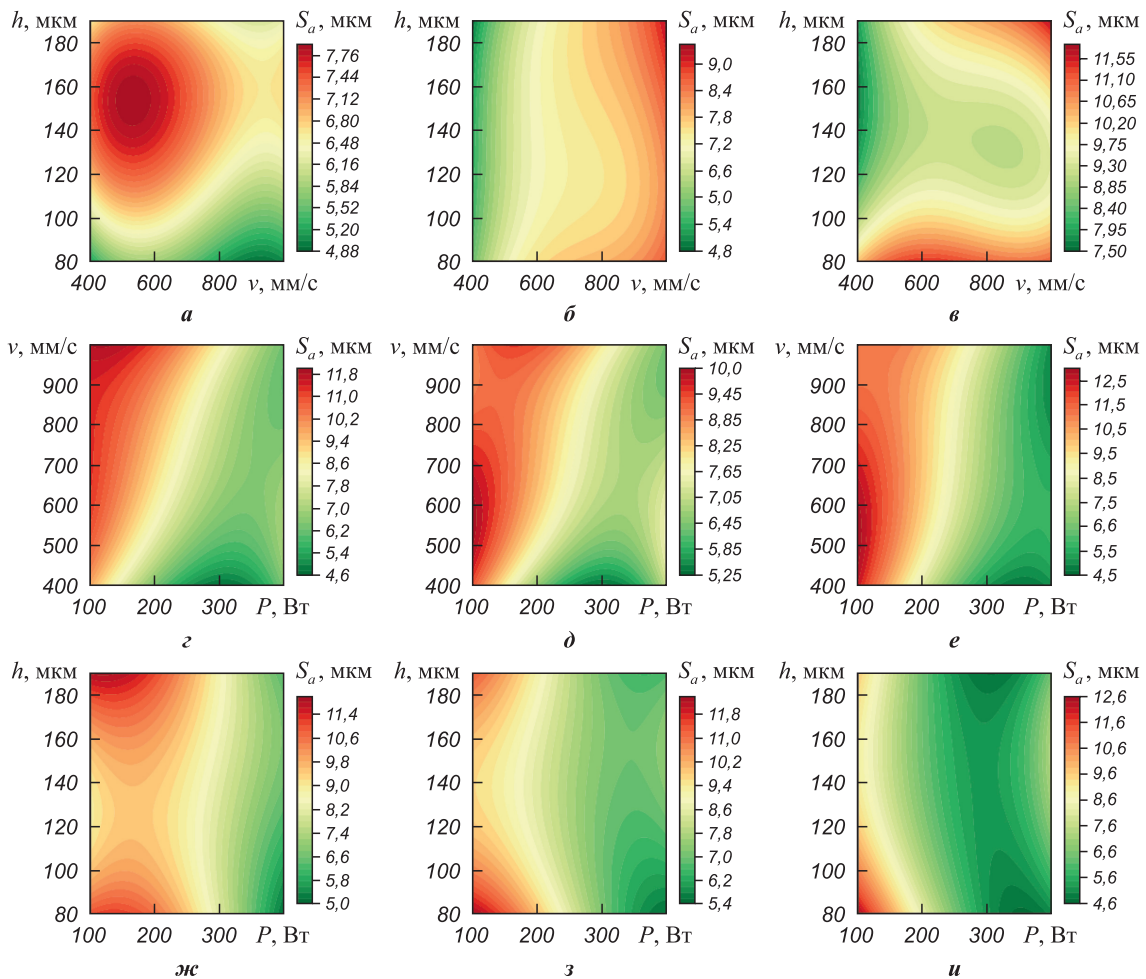


Рис. 8. Поверхности отклика модели для параметра S_a при различных уровнях факторов
 P , Вт – 150 (а), 275 (б), 400 (в)
 h , мкм – 80 (з), 130 (д), 190 (е)
 v , мм/с – 400 (ж), 700 (з), 1000 (и)

Fig. 8. Response surfaces of the S_a model at different factor levels
 P , W – 150 (a), 275 (b), 400 (c)
 h , μm – 80 (z), 130 (d), 190 (e)
 v , mm/s – 400 (zh), 700 (z), 1000 (i)

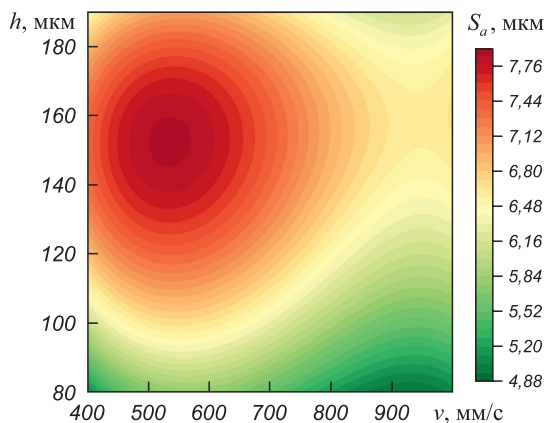


Рис. 9. Поверхность отклика S_a при фиксированной мощности $P = 400$ Вт в координатах $v-h$
 Fig. 9. Response surface for S_a at a fixed power of $P = 400$ W in $v-h$ coordinates

FFT позволила оценить распределение пространственных частот и выявить характерные масштабы неровностей, отражающие морфологию поверхности [21; 22]. На рис. 11 представлены усредненные радиальные спектры мощности для 3 образцов с различным уровнем объемного энерговклада.

При низком ОЭВ (образец 24, ~ 26 Дж/мм³) доминируют низкочастотные компоненты с выраженным пиком радиальной мощности на частоте $f \approx 0,009$ мкм⁻¹, что соответствует крупным неровностям с периодом порядка 110 мкм и выраженной направленной текстурой.

Для среднего диапазона (образец 16, ~ 104 Дж/мм³) спектр смещен к более высоким частотам, пик наблюдается при $f \approx 0,022$ мкм⁻¹, что соответствует периодичности около 45 мкм. Это указывает на стабилизацию и уменьшение амплитуды микрорельефа.

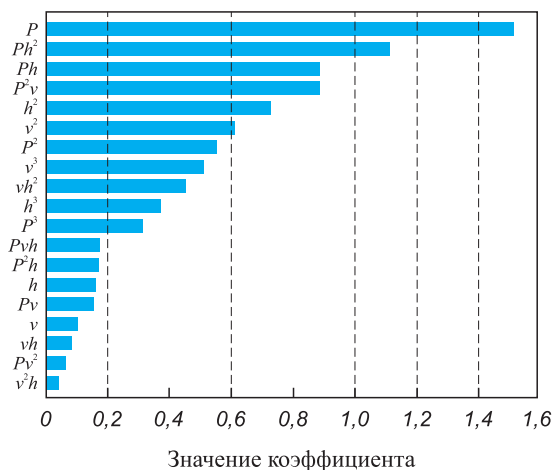


Рис. 10. Диаграмма Парето – вклада основных факторов и их комбинаций в формирование параметра S_a

Fig. 10. Pareto chart showing the effects of the of main factors and their interactions on S_a

При высоком энергокладе (образец 43, ~ 182 Дж/мм³) появляются два выраженных пика в области $f \approx 0,038$ и $0,052$ мкм⁻¹, соответствующие периодам 20–25 мкм, что отражает формирование

мелкомасштабных структур, связанных с разбрызгиванием порошка.

Таким образом, с ростом объемного энергоклада наблюдается сдвиг спектра радиальной мощности в область более высоких частот, что подтверждает переход от грубых направленных структур к однородной мелкозернистой поверхности.

Заклучение

Проведенное исследование позволило установить закономерности влияния технологических режимов процесса селективного лазерного сплавления на формирование микрорельефа поверхности сплава AlSi10Mg. На основе данных полного факторного эксперимента построена статистически устойчивая модель поверхности отклика, описывающая нелинейные зависимости между мощностью лазера, скоростью сканирования и шагом штриховки, найден локальный минимум поверхности отклика шероховатости. Можно сделать следующие выводы:

Создана многопараметрическая модель шероховатости поверхности при селективном лазерном сплавлении сплава AlSi10Mg, основанная на полино-

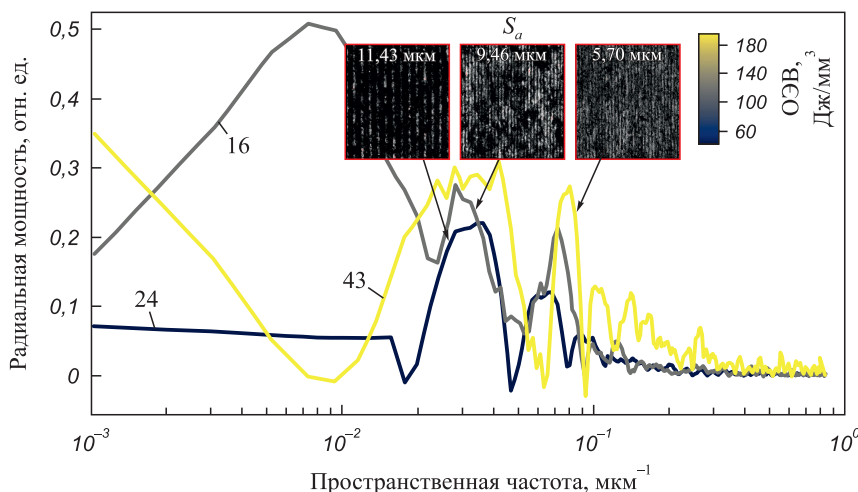


Рис. 11. Радиальные спектры мощности и фрагменты поверхностей при различных уровнях объемного энергоклада

Fig. 11. Radial power spectra and corresponding surface fragments at different volumetric energy density levels

Таблица 3. Результаты частотного анализа поверхностей

Table 3. Results of spatial-frequency analysis of the surface

Образец	ОЭВ, Дж/мм ³	S_a , мкм	Преобладающий диапазон f , мкм ⁻¹	Характер рельефа
24	26,3	11,43	0,005–0,015	Крупномасштабные неровности, направленная текстура
16	104,2	9,46	0,010–0,030	Равномерная текстура, снижение амплитуды
43	182,3	5,70	0,020–0,060	Мелкомасштабный рельеф, частичное сплавление

миальной регрессии 3-го порядка с регуляризацией типа Ridge. Модель продемонстрировала высокую точность аппроксимации экспериментальных данных ($MSE = 0,7760$, $R^2 = 0,8722$).

Первым по влиянию фактором, определяющим шероховатость поверхности, является мощность лазера P , оказывающая выраженное отрицательное влияние на параметр S_a ($-1,52$). Вторым по значимости является комбинированный член Ph^2 ($-1,11$), далее следуют взаимодействие Ph ($0,89$) и член второго порядка $P^2\nu$ ($-0,89$). Существенный вклад вносят квадратичные зависимости по шагу штриховки и скорости сканирования – h^2 ($0,73$) и ν^2 ($0,61$), а также квадратичный член по мощности P^2 ($0,55$). Среди членов 3-го порядка наибольшее влияние на шероховатость оказывают ν^3 ($0,51$), νh^2 ($0,45$) и h^3 ($-0,37$). Остальные взаимодействия и члены более высоких порядков (P^3 , $P\nu h$, P^2h и др.) имеют меньший вклад и отражают уточняющие нелинейные эффекты. В целом структура коэффициентов свидетельствует о выраженной нелинейности процесса и существенной роли взаимодействий между параметрами, особенно с участием мощности лазера и шага штриховки.

Оптимизация модели позволила определить интервалы факторов, при которых достигается минимальная шероховатость: $P = 380\div 420$ Вт, $\nu = 900\div 970$ мм/с и $h = 80\div 100$ мкм, что соответствует $S_a = 4,95$ мкм. Результаты частотного анализа (FFT) подтвердили снижение амплитуды микро-рельефа и смещение спектра в область более высоких пространственных частот, что соответствует переходу к мелкомасштабной равномерной структуре поверхности при оптимальных режимах;

Поверхность отклика вблизи минимума S_a является пологой, позволяя предположить существование локального минимума при меньших шагах штриховки. Для уточнения оптимальных условий процесса СЛС рекомендуется проведение дополнительных экспериментов в расширенном диапазоне факторов (при $h < 80$ мкм и $\nu = 850\div 950$ мм/с), а также использование установок СЛС с иными конструкторскими решениями и оптической системой.

Список литературы / References

- Pal S., Drstvenšek I., Brajlilić T. Physical behaviors of materials in selective laser melting process. In: *DAAAM International Scientific Book 2018*. Vienna: DAAAM International Publishing, 2018. P. 239–256.
<https://doi.org/10.2507/daaam.scibook.2018.21>
- Kiass E.M., Zarbane K., Beidouri Z. Optimizing AlSi10Mg part quality aspects in laser powder bed fusion: A literature review. *Lasers in Manufacturing and Materials Processing*. 2024;11(4):905–930.
<https://doi.org/10.1007/s40516-024-00267-4>
- Subramaniyan A.K., Reddy A.S., Mathias S., Shrivastava A., Raghupatruni P. Influence of post-processing techniques on the microstructure, properties and surface integrity of Al–Si–Mg alloy processed by laser powder bed fusion technique. *Surface and Coatings Technology*. 2021;425: 127679.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127679>
- Majeed A., Ahmed A., Salam A., Sheikh M.Z. Surface quality improvement by parameters analysis, optimization and heat treatment of AlSi10Mg parts manufactured by SLM additive manufacturing. *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture*. 2019; 1;2(4):288–295.
<https://doi.org/10.1016/j.ijlmm.2019.08.001>
- Басов А.А., Коробов К.С., Лесневский Л.Н., Николаев И.А., Рипецкий А.В. Анализ шероховатости сплава AlSi10Mg, полученного методом СЛС для использования в теплообменных элементах космических аппаратов. *Тепловые процессы в технике*. 2025; 17(3):111–122.
Basov A.A., Korobov K.S., Lesnevsky L.N., Nikolaev I.A., Ripetsky A.V. Controlled surface roughness of AlSi10Mg alloy produced by LPBF for aerospace heat exchange elements. *Thermal Processes in Engineering*. 2025;17(3):111–122. (In Russ.).
- ГОСТ 2789-73. Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики. М.: Издательство стандартов, 2018.
- Gao C., Tang H., Zhang S., Ma Z., Bi Y., Rao J.H. Process optimization for up-facing surface finish of AlSi10Mg alloy produced by laser powder bed fusion. *Metals*. 2022;29;12(12):2053.
<https://doi.org/10.3390/met12122053>
- Boschetto A., Bottini L., Pilone D. Metallurgical defects and roughness investigation in the laser powder bed fusion multi-scanning strategy of AlSi10Mg parts. *Metals*. 2024;14(6):711.
<https://doi.org/10.3390/met14060711>
- Vilanova M., Escribano-García R., Guraya T., San Sebastian M. Optimizing laser powder bed fusion parameters for IN-738LC by response surface method. *Materials*. 2020;13(21):4879.
<https://doi.org/10.3390/ma13214879>
- Kyarimov R.R., Statnik E.S., Sadykova I.A., Frantsuzov A.A., Salimon A.I., Korsunsky A.M. Factorial-experimental investigation of LPBF regimes for VZh159 nickel superalloy grain structure and structural strength optimization. *Frontiers in Materials*. 2024;11:1470651.
<https://doi.org/10.3389/fmats.2024.1470651>
- Yang T., Liu T., Liao W., Wei h., Zhang C., Chen X., Zhang K. Effect of processing parameters on overhanging surface roughness during laser powder bed fusion of AlSi10Mg. *Journal of Manufacturing Processes*. 2021;61:440–453.
<https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2020.11.030>
- Коробов К.С., Рипецкий А.В., Николаев И.А., Лесневский Л.Н. Статистические подходы к анализу шероховатости вертикальных поверхностей образцов, изготовленных по технологии СЛС из порошка AlSi10Mg. *Проблемы машиностроения и надежности машин*.

- 2025;(2):32–41.
<https://doi.org/10.31857/S0235711925020049>
- Korobov K.S., Ripetsky A.V., Nikolaev I.A., Lesnevsky L.N. Statistical approaches to analysis of the roughness of vertical surfaces of samples manufactured by the SLM technology from AlSi10Mg powder. *Journal of Machinery Manufacture and Reliability*. 2025;54(2):150–158.
<https://doi.org/10.1134/S1052618824701802>
13. Harris C.R., Millman K.J., van der Walt S.J., Gommers R., Virtanen P., Cournapeau D., Wieser E., Taylor J., Berg S., Smith N.J., Kern R., Picus M., Hoyer S., van Kerkwijk M.H., Brett M., Haldane A., del Río J.F., Wiebe M., Peterson P., Gérard-Marchant P., Sheppard K., Reddy T., Weckesser W., Abbasi H., Gohlke C., Oliphant T.E. Array programming with NumPy. *Nature*. 2020;585:357–362.
<https://doi.org/10.1038/s41586-020-2649-2>
 14. Majeed A., Zhang Y., Lv J., Peng T., Atta Z., Ahmed A. Investigation of T4 and T6 heat treatment influences on relative density and porosity of AlSi10Mg alloy components manufactured by SLM. *Computers & Industrial Engineering*. 2020;139:106194.
<https://doi.org/10.1016/j.cie.2019.106194>
 15. Shubham P., Sharma A., Vishwakarma P.N., Phanden R.K. Predicting strength of selective laser melting 3D printed AlSi10Mg alloy parts by machine learning models. In: *Proceedings of the 2021 8th International Conference on Signal Processing and Integrated Networks (SPIN)*. Noida, India, 2021. P. 745–749.
<https://doi.org/10.1109/SPIN52536.2021.9566142>
 16. ISO 4287-1:1984. Шероховатость поверхности. Терминология. Часть 1: Поверхность и ее параметры.
 17. Hastie T. Ridge regularization: An essential concept in data science. *Technometrics*. 2020;62(4):426–433.
<https://doi.org/10.1080/00401706.2020.1791959>
 18. Tougui I., Jilbab A., El Mhamdi J. Impact of the choice of cross-validation techniques on the results of machine learning-based diagnostic applications. *Healthcare Informatics Research*. 2021;27(3):189–199.
<https://doi.org/10.4258/hir.2021.27.3.189>
 19. Zhao R., Shmatok A., Fischer R., Deng P., Belhadi M.E.A., Hamasha S., Prorok B.C. Employing spatial and amplitude discriminators to partition and analyze LPBF surface features. *Precision Engineering*. 2022;78:90–101.
<https://doi.org/10.1016/j.precisioneng.2022.07.014>
 20. Molinari A., Ancellotti S., Fontanari V., Iacob E., Luchin V., Zappini G., Benedetti M. Effect of process parameters on the surface microgeometry of a Ti6Al4v alloy manufactured by laser powder bed fusion: 3D vs. 2D characterization. *Metals*. 2022;12(1):106.
<https://doi.org/10.3390/met12010106>
 21. Xiao B., Zhou C., Liu B., Cai W., Xue Q., Jin L., Wang Y., Liu C., Zhang Q., Pan h. The effects of hatch spacing and stripe offset on the surface morphology and microstructure of biomedical 316L stainless steel formed by laser powder bed fusion. *Journal of Materials Research and Technology*. 2025;36:10183–10198.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2025.05.211>
 22. Zhang H., Vallabh C.K., Zhao X. Influence of spattering on in-process layer surface roughness during laser powder bed fusion. *Journal of Manufacturing Processes*. 2023;104:289–306.
<https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2023.08.058>

Сведения об авторе



Information about the Author

Константин Сергеевич Коробов – сотрудник лаборатории Центра аэрокосмических материалов и технологий Московского авиационного института (национального исследовательского университета), аспирант Сколковского института науки и технологий

 **ORCID:** 0009-0001-5663-2758

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

Konstantin S. Korobov – Employee at the Laboratory of the Center for Aerospace Materials and Technologies, Moscow Aviation Institute (National Research University), Postgraduate Student of the Skolkovo Institute of Science and Technology

 **ORCID:** 0009-0001-5663-2758

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

Статья поступила 29.10.2025 г.
Доработана 28.11.2025 г.
Принята к публикации 08.12.2025 г.

Received 29.10.2025
Revised 28.11.2025
Accepted 08.12.2025

Владимиру Ильичу Лысаку – 75 лет!

17 мая 2026 г. исполнилось 75 лет академику РАН, доктору технических наук, профессору, научному руководителю Волгоградского государственного технического университета, заведующему кафедрой «Оборудование и технология сварочного производства» Владимиру Ильичу Лысаку – крупному ученому в области сварки и науки о материалах.

Основные научные интересы В.И. Лысака связаны с созданием научных основ формирования соединения при сварке взрывом металлических слоистых композиционных материалов (СКМ). Под его руководством разработан энергетический подход к анализу процессов формирования равнопрочных соединений при сварке взрывом одно- и разнородных металлов, что позволило на его основе установить положение нижней (критической) границы их свариваемости. Им уточнена структура энергетического баланса сварки взрывом биметаллических и многослойных композитов и раскрыты взаимосвязи между величиной, характером распределения энергии на границах СКМ и кинетикой формирования соединения в многослойном пакете. Установлено существование и дано феноменологическое и количественное описание характерных областей сварки, в которых происходит формирование соединений с образованием обычных или аномальных волн. Получили новый импульс исследования по применению ультразвуковых колебаний при сварке в жидкой и твердой фазах, что позволило значительно расширить границы свариваемости разнородных металлов и сплавов при сварке взрывом, повысить технологические свойства сварочной дуги и качество металлургической обработки расплава сварочной ванны.

Научная школа академика В.И. Лысака широко известна масштабным внедрением инновационных композиционных материалов и неразъемных соединений на предприятиях металлургии, энергетики, атомного и нефтехимического машиностроения, ракетно-космического и оборонного комплексов страны. Полученные сваркой взрывом крупногабаритные биметаллические заготовки использованы в энергетическом оборудовании АЭС «Козлодуй» (Болгария), «Ловииза-II» (Финляндия), «Харагуа» (Куба), Ленинградской АЭС, нефтехимической аппаратуры и др. Для Волжской ГЭС создана уникальная технология восстановления крупногабаритных литых лопаток направляющих аппаратов гидротурбин с помощью сварки взрывом. Композитные



детали и узлы специальной техники использованы в космических системах «Буран», «Энергия», «Морской старт», «Союз», «Салют», МКС, программах «Венера», «Марс» и др. Изготовленные композиты позволили эффективно решить производственные задачи на многих предприятиях металлургии, машиностроения и энергетики (ОАО «Волгоградский алюминий», АО «Волгоградэнерго», АО «Пермьэнерго», ОАО «Волгограднефтемаш», ОАО «Комсомолец» (г. Тамбов), Саяно-Шушенская ГЭС и др.), а также предприятиях военно-промышленного комплекса.

Владимир Ильич – автор более 1250 научных трудов, в том числе 14 научных монографий, 5 учебников и учебных пособий, 450 статей в ведущих российских и зарубежных журналах, 100 изобретений и полезных моделей. Под его руководством защищено 33 кандидатских и 7 докторских диссертаций.


В.И. Лысак является членом бюро Отделения химии и наук о материалах РАН, Президиума ВАК

при Минобрнауки РФ, членом президиума Южного научного центра РАН, председателем докторского диссертационного совета, главным редактором журнала «Сварка и диагностика», председателем редакционного совета журнала «Известия ВолгГТУ. Сварка взрывом и свойства сварных соединений», членом редколлегии журнала «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия» и еще 7 российских научных журналов, членом научных советов РАН по конструкционным металлам, металлургии и металловедению, керамическим материалам, а также членом совета при Президиуме РАН по материалам и наноматериалам. Владимир Ильич является членом двух секций Межведомственного совета по присуждению премий Правительства РФ в области науки и техники по направлениям «Машиностроение, транспорт и ракетно-космическая техника» и «Новые материалы, производственные технологии и процессы», членом экспертной группы № 8 «Материалы и технологии нового поко-

ления. Специальная химия», секции № 10 совета главных технологов Роскосмоса и совета по нацпроекту «Новые материалы и химия».

Масштабные внедрения ресурсосберегающих технологий и инновационных материалов в промышленность были удостоены премией Ленинского комсомола в области науки и техники, премиями Правительства РФ в области науки и техники (2015 г., 2023 г.), премиями администрации Волгоградской области. Научные достижения В.И. Лысака отмечены орденом Александра Невского и орденом Дружбы, медалью «За заслуги перед Волгоградской областью».

От всей души поздравляем Владимира Ильича со знаменательным юбилеем и желаем ему крепкого здоровья, счастья, благополучия, дальнейших творческих успехов в научно-педагогической деятельности и реализации самых амбициозных планов!



**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)**

