

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ

ЦВЕТНАЯ

МЕТАЛЛУРГИЯ

Том 30, № 2, 2024

Научно-технический журнал

Основан в 1958 г.

Выходит 4 раза в год

IZVESTIYA

**NON-FERROUS
METALLURGY**

Vol. 30, No. 2, 2024

Scientific and Technical Journal

Founded in 1958

4 Issues per year

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

Том 30, № 2 2024

Научно-технический журнал Основан в 1958 г. Выходит 4 раза в год <http://cvmet.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: Russian Science Citation Index (RSCI), Chemical Abstracts (Online), INIS, OCLC ArticleFirst, Ulrich's Periodicals Directory, РИНЦ, БД/РЖ ВИНТИ

Учредитель



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

Главный редактор

Евгений Александрович Левашов
д.т.н., академик РАЕН, профессор, НИТУ МИСИС, г. Москва

Заместитель главного редактора

Владислава Анатольевна Игнаткина
д.т.н., профессор, НИТУ МИСИС, г. Москва

Редакционная коллегия

Е.В. Агеев — д.т.н., ЮЗГУ, г. Курск
М.В. Ананьев — д.х.н., АО «Гиредмет», г. Москва
Н.А. Белов — д.т.н., проф., НИТУ МИСИС, г. Москва
Е.В. Богатырева — д.т.н., НИТУ МИСИС, г. Москва
Г.М. Вольдман — д.х.н., проф., РТУ (МИТХТ), г. Москва
Ф.В. Гречников — д.т.н., акад. РАН, проф., СНИУ, г. Самара
Д.В. Гундеров — д.ф.-м.н., ИФМК УНЦ РАН, г. Уфа
В.Б. Деев — д.т.н., проф., НИТУ МИСИС, г. Москва
В.М. Денисов — д.х.н., проф., СФУ, г. Красноярск
Д.В. Дробот — д.х.н., проф., РТУ (МИТХТ), г. Москва
Ю.П. Зайков — д.х.н., проф., ИВТЭ УрО РАН, г. Екатеринбург
Р.Х. Залавутдинов — к.ф.-м.н., ИФХЭ РАН, г. Москва
С.В. Мамяченков — д.т.н., проф., УрФУ, г. Екатеринбург
З.А. Мансуров — д.х.н., проф., Институт проблем горения, г. Алматы, Казахстан
Н.В. Немчинова — д.т.н., проф., ИРНИТУ, г. Иркутск
К.В. Никитин — д.т.н., проф., СамГТУ, г. Самара
П.В. Поляков — д.х.н., проф., СФУ, г. Красноярск
Е.С. Прусов — к.т.н., доцент, ВлГУ, г. Владимир
В.Н. Рычков — д.х.н., проф., УрФУ, г. Екатеринбург
Г.А. Салищев — д.т.н., проф., НИУ «БелГУ», г. Белгород
В.М. Сизяков — д.т.н., проф., СПГУ, г. Санкт-Петербург

Б.Б. Страумал — д.ф.-м.н., проф., ИФТТ РАН, г. Черноголовка
О.Ю. Ткачева — д.х.н., ИВТЭ УрО РАН, г. Екатеринбург
Б.Б. Хина — д.ф.-м.н., доц., ФТИ НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь
Д.В. Штанский — д.ф.-м.н., проф., НИТУ МИСИС, г. Москва
Abhilash — Dr., Ph.D., CSIR — National Metallurgical Laboratory, Jamshedpur, India
D.V. Louzguine — Prof., Dr., Tohoku University, Sendai, Japan
H.A. Oye — Prof., Dr., Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway
D. Sadoway — Prof., Dr., Massachusetts Institute of Technology, Boston, USA
Stopic Srecko — Dr.-Ing. habil., RWTH Aachen University, Aachen, Germany
M. Verhaege — Prof., Dr., University of Gent, Belgium
G. Xanthopoulou — Dr., National Center for Scientific Research «Demokritos», Agia Paraskevi, Attica, Greece
A.L. Yerokhin — Prof., Dr., University of Manchester, United Kingdom
Yücel Onuralp — Prof., Dr., Istanbul Technical University, Maslak, Istanbul, Turkey
M. Zinigrad — Prof., Dr., Ariel University, Ariel, Israel
A.I. Zouboulis — Prof., Dr., Aristotle University of Thessaloniki, Greece

Редакция журнала

Адрес: 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1,
НИТУ МИСИС
Тел.: +7 (495) 638-45-35
E-mail: izv.vuz@misis.ru

Свидетельство о регистрации № 015842 от 13.03.1997 г.
Перерегистрация ПИ № ФС77-79229 от 25.09.2020 г.

Подписка: Агентство «Урал-пресс»

Ведущий редактор — О.В. Соснина
Выпускающий редактор — А.А. Кудинова
Дизайн и верстка — Е.А. Легкая

Подписано в печать 24.06.2024. Формат 60×90 1/8.
Бум. офсетная № 1. Печать цифровая. Усл. печ. л. 10,75
Заказ 20048. Цена свободная

Отпечатано в типографии Издательского Дома МИСИС
119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1. Тел./факс: +7 (499) 236-76-17



© НИТУ МИСИС, Москва, 2024
© «Известия вузов. Цветная металлургия», 2024



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

IZVESTIYA

NON-FERROUS METALLURGY

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

Vol. 30, No. 2
2024

Scientific and Technical Journal

Founded in 1958

4 Issues per year

<http://cvmet.misis.ru>

Journal is included into the List of the 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: Russian Science Citation Index (RSCI), Chemical Abstracts (Online), INIS, OCLC ArticleFirst, Ulrich's Periodicals Directory, VINITI Database (Abstract Journal)

Founder



National University of Science and Technology "MISIS"

Address: 4 build. 1 Leninskiy Pros., Moscow 119049, Russia

<http://www.misis.ru>

Editor-in-Chief

Evgeny A. Levashov

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

Deputy Editor

Vladislava A. Ignatkina

Prof., Dr. Sci., NUST MISIS, Moscow, Russia

Editorial Board

Abhilash – Dr., Ph.D., CSIR – National Metallurgical Laboratory, Jamshedpur, India
E.V. Ageev – Prof., Dr. Sci. (Eng.), SouthWest State University, Kursk, Russia
M.V. Ananyev – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (JSC "Giredmet"), Moscow, Russia
N.A. Belov – Prof., Dr. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia
E.V. Bogatyreva – Prof., Dr. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia
V.B. Deev – Prof., Dr. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia
V.M. Denisov – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia
D.V. Drobot – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Russian Technological University (MITHT), Moscow, Russia
F.V. Grechnikov – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Acad. of RAS, Samara National Research University n.a. S.P. Korolev (Samara University), Samara, Russia
D.V. Gunderov – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Institute of Molecule and Crystal Physics Ufa Research Center of the RAS, Ufa, Russia
B.B. Khina – Dr. Sci. (Phys.-Math.), The Physical-Technical Institute of NAS of Belarus, Minsk, Belarus
D.V. Louzguine – Prof., Dr. Sci., Tohoku University, Sendai, Japan
S.V. Mamyachenkov – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia
Z.A. Mansurov – Dr. Sci. (Chem.), Prof., Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan
N.V. Nemchinova – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia
K.V. Nikitin – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Samara State Technical University, Samara, Russia
H.A. Oye – Prof., Dr., Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway
P.V. Polyakov – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

E.S. Prusov – Cand. Sci. (Eng.), Vladimir State University, Vladimir, Russia
V.N. Richkov – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia
D. Sadoway – Prof., Dr., Massachusetts Institute of Technology, Boston, USA
G.A. Salishchev – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Belgorod National Research University, Belgorod, Russia
D.V. Shtansky – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), NUST MISIS, Moscow, Russia
V.M. Sizyakov – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Saint-Petersburg Mining University, St. Petersburg, Russia
Stopic Srecko – Dr.-Ing. habil., RWTH Aachen University, Aachen, Germany
B.B. Straumal – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Institute of Solid State Physics of the RAS, Chernogolovka, Moscow region
O.Yu. Tkacheva – Dr. Sci. (Chem.), Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia
M. Verhaege – Prof., Dr., University of Gent, Belgium
G.M. Vol'dman – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Russian Technological University (MITHT), Moscow, Russia
G. Xanthopoulou – Dr., National Center for Scientific Research "Demokritos", Agia Paraskevi, Attica, Greece
A.L. Yerokhin – Prof., Dr., University of Manchester, United Kingdom
Onuralp Yücel – Prof., Dr., Istanbul Technical University, Maslak, Istanbul, Turkey
Yu.P. Zaikov – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia
R.Kh. Zhalavutdinov – Cand. Sci. (Phys.-Math.), A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the RAS, Moscow, Russia
M. Zinigrad – Prof., Dr., Ariel University, Ariel, Israel
A.I. Zouboulis – Prof., Dr., Aristotle University of Thessaloniki, Greece

Editorial Staff

Address: NUST MISIS, 4 build. 1 Leninskiy Pros.,
Moscow 119049, Russia

Phone: +7 (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@misis.ru

Certificate of registration No. 015842 (13.03.1997)

Re-registration PI No. ΦC77-79229 (25.09.2020)

Subscription: Ural-Press Agency

Leading Editor – O.V. Sosnina

Executive Editor – A.A. Kudinova

Layout Designer – E.A. Legkaya

Signed print 24.06.2024. Format 60×90 1/8.

Offset paper No. 1. Digital printing. Quires 10,75

Order 20048. Free price

Printed in the printing house of the MISIS Publish House

4 build. 1 Leninskiy Pros., Moscow 119049, Russia. Phone/fax: +7 (499) 236-76-17



© NUST MISIS, Moscow, 2024

© Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy, 2024



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

Обогащение руд цветных металлов

- 5 Лавриненко А.А., Кузнецова И.Н., Гольберг Г.Ю., Лусинян О.Г.

Совместное применение жидкого стекла и полисахаридов при флотации оталькованных медно-никелевых руд

Металловедение и термическая обработка

- 16 Наумов С.В., Панов Д.О., Черниченко Р.С., Соколовский В.С., Салищев Г.А., Алексеев Е.Б., Неулыбин С.Д., Белинин Д.С., Щицын Ю.Д., Лукьянов В.В.

Структура и механические свойства сварных соединений из сплава на основе орторомбического алюминид титана, полученных плазменной сваркой проникающей дугой с последующей термической обработкой

- 30 Луц А.Р., Шерина Ю.В., Амосов А.П., Минаков Е.А., Ибатуллин И.Д.

Выбор термической обработки и исследование ее влияния на структуру и свойства композиционного материала АК10М2Н–10%TiC, полученного методом СВС в расплаве

Коррозия и защита металлов

- 44 Буйначев С.В., Домашенков М.А., Машковцев М.А., Поливода Д.О., Жиренкина Н.В.

Синтез и исследование свойств порошков диоксида циркония с различным содержанием иттрия

- 55 Ахметов А., Еремеева Ж.В., Кудряшов А.Е., Логинов П.А., Шляпин С.Д., Самошина М.Е., Левашов Е.А.

Получение электрода из быстрорежущей стали с керамической добавкой $\text{MoSi}_2\text{--MoB--HfB}_2$ для электроискровой обработки штамповой стали

- 70 Муканов С.К., Петржик М.И., Логинов П.А., Левашов Е.А.

Влияние легирования марганцем на структуру и свойства электроискровых покрытий на никелевом жаропрочном СЛС-сплаве ЭП741НП

Хроника

- 85 Памяти Льва Иосифовича Клячко

Mineral Processing of Non-Ferrous Metals

- 5 Lavrinenko A.A., Kuznetsova I.N., Golberg G.Yu., Lusinyan O.G.

Joint use of sodium silicate and polysaccharides in the flotation of talcose copper-nickel ores

Physical Metallurgy and Heat Treatment

- 16 Naumov S.V., Panov D.O., Chernichenko R.S., Sokolovsky V.S., Salishchev G.A., Alekseev E.B., Neulybin S.D., Belinin D.S., Shchitsyn Yu.D., Lukianov V.V.

Structure and mechanical properties of Ti_2AlNb -based alloy welded joints using keyhole plasma arc welding with subsequent heat treatment

- 30 Luts A.R., Sherina Yu.V., Amosov A.P., Minakov E.A., Ibatullin I.D.

Selection of heat treatment and its impact on the structure and properties of AK10M2N–10%TiC composite material obtained via SHS method in the melt

Corrosion and Protection of Metals

- 44 Buinachev S.V., Domashenkov M.A., Mashkovtsev M.A., Polivoda D.O., Zhirenkina N.V.

Synthesis and study of the properties of zirconium dioxide powders with different yttrium content

- 55 Akhmetov A., Eremeeva Zh.V., Kudryashov A.E., Loginov P.A., Shlyapin S.D., Samoshina M.E., Levashov E.A.

Fabrication of high speed steel electrodes with $\text{MoSi}_2\text{--MoB--HfB}_2$ ceramic additives for electrospark deposition on die steel

- 70 Mukanov S.K., Petrzhik M.I., Loginov P.A., Levashov E.A.

Influence of manganese alloying on the structure and properties of electrospark coatings of EP741NP heat-resistant nickel LPBF alloy

Chronicle

- 85 In memory of Lev Iosifovich Klyachko

ОБОГАЩЕНИЕ РУД ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ / MINERAL PROCESSING OF NON-FERROUS METALS

УДК 622.765

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-2-5-15>

Научная статья

Research article



Совместное применение жидкого стекла и полисахаридов при флотации оталькованных медно-никелевых руд

А.А. Лавриненко, И.Н. Кузнецова, Г.Ю. Гольберг, О.Г. Лусинян**Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова Российской академии наук**
Россия, 111020, г. Москва, Крюковский тупик, 4

✉ Анатолий Афанасьевич Лавриненко (lavrin_a@mail.ru)

Аннотация: Рассмотрено совместное действие полисахаридов (карбоксиметилированной целлюлозы и карбоксиметилированного крахмала) с жидким стеклом при флотации оталькованной медно-никелевой руды. На основании анализа результатов флотации, оценки гидрофобности и поверхностного заряда минералов показано, что композиция карбоксиметилированных полисахаридов и жидкого стекла гидрофилизует поверхность талька более эффективно, чем каждый из реагентов по отдельности. При этом одно жидкое стекло почти не депрессирует поверхность талька. Эффективная депрессия флотоактивных силикатов достигается при последовательной подаче полисахарида и жидкого стекла. В этих условиях жидкое стекло вносит существенный вклад в увеличение отрицательного заряда поверхности частиц талька. Эффект проявляется в большей мере для композиции с крахмалом, имеющим более низкую степень замещения по сравнению с целлюлозой. В результате существенно падает извлечение флотоактивных магнийсодержащих силикатов при небольшом снижении извлечения сульфидов. С целью определения особенностей механизма депрессии талька и сульфидных минералов при флотации на основании полученных данных по значениям электрокинетического потенциала и силы отрыва были выполнены расчеты по расширенной теории ДЛФО. Установлено, что для сульфидных минералов потенциальный барьер их взаимодействия с пузырьком воздуха отсутствует при применении любых композиций исследованных депрессоров. Предложен следующий механизм взаимодействия: в случае, если в первую очередь подается жидкое стекло, то гидрофилизация базальной поверхности талька весьма незначительна по причине затруднения закрепления ионов $\text{SiO}(\text{OH})_2^-$; напротив, когда сначала вводится карбоксиметилированный полисахарид, происходит существенная гидрофилизация поверхности талька карбоксильными группами вследствие гидрофобного взаимодействия между соответствующими участками макромолекулы и базальной поверхности талька.

Ключевые слова: флотация, гидрофобность, электрокинетический потенциал, тальк, жидкое стекло, карбоксиметилированная целлюлоза, карбоксиметилированный крахмал, медно-никелевая руда.

Для цитирования: Лавриненко А.А., Кузнецова И.Н., Гольберг Г.Ю., Лусинян О.Г. Совместное применение жидкого стекла и полисахаридов при флотации оталькованных медно-никелевых руд. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2024;30(2):5–15.

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-2-5-15>

Joint use of sodium silicate and polysaccharides in the flotation of talcose copper-nickel ores

A.A. Lavrinenko, I.N. Kuznetsova, G.Yu. Golberg, O.G. Lusinyan**Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources n.a. Academician N.V. Melnikov**
of the Russian Academy of Sciences
4 Kryukovskiy impasse, Moscow 111020, Russia

✉ Anatoliy A. Lavrinenko (lavrin_a@mail.ru)

Abstract: The paper considers the combined effect of polysaccharides (carboxymethyl cellulose and carboxymethyl starch) with sodium silicate in the flotation of talcose copper-nickel ore. The analysis of the flotation results and the assessment of hydrophobicity and

surface charge of minerals showed that the composition of carboxymethylated polysaccharides and sodium silicate hydrophilizes the talc surface more effectively than each of the reagents separately. Moreover, sodium silicate alone hardly depresses the talc surface at all. The depression of flotation-active silicates is effective when polysaccharide and sodium silicate are sequentially supplied. Under these conditions, sodium silicate makes a significant contribution to increasing the negative charge on the talc particles surface. The effect is more pronounced for compositions with starch, characterized by a lower degree of substitution compared to cellulose. It results in a significantly reduced recovery of flotation-active magnesium-containing silicates and a slight decrease in sulfide recovery. To determine the features of the mechanism of talc and sulfide minerals depression in flotation, we performed calculations using the extended DLVO theory based on the obtained values of the zeta potential and force of detachment. We established that sulfide minerals have no potential barrier preventing their interaction with an air bubble, regardless of the compositions of the studied depressants used. We propose the following interaction mechanism: when sodium silicate is supplied first, the talc basal surface is very insignificantly hydrophilized as $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ ions are not easy to fix. On the contrary, when the carboxymethylated polysaccharide is supplied first, significant hydrophilization of the talc surface with carboxyl groups occurs due to the hydrophobic interaction between the corresponding regions of the macromolecule and the talc basal surface.

Keywords: flotation, hydrophobicity, zeta potential, talc, sodium silicate, carboxymethyl cellulose, carboxymethyl starch, copper-nickel ore.

For citation: Lavrinenko A.A., Kuznetsova I.N., Golberg G.Yu., Lusinyan O.G. Joint use of sodium silicate and polysaccharides in the flotation of talcose copper-nickel ores. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2024;30(2):5–15.

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-2-5-15>

Введение

Эффективная депрессия минералов породы является актуальной задачей при флотации медно-никелевых руд, так как природно-гидрофобный тальк и другие флотоактивные магнийсодержащие силикаты легко переходят во флотационный концентрат и увеличивают затраты на его дальнейшую пирометаллургическую переработку. Для депрессии талька широко применяются полисахариды растительного происхождения [1]. Ранее были исследованы различные депрессоры талька, в том числе наиболее эффективный из них — карбоксиметилированная целлюлоза (КМЦ) [2]. Основная проблема применения полисахаридов заключается в их селективности. С увеличением молекулярной массы реагента возрастает депрессирующая способность, но при этом ухудшается извлечение сульфидов в концентрат [3–7]. Поэтому поиск способов повышения селективности и снижения выхода магнийсодержащих силикатов в концентрат при использовании депрессоров флотоактивных минералов породы является актуальной задачей.

Анализ литературных данных применения комплекса реагентов и механизма их действия при флотации оталькованных медно-никелевых руд показал перспективность использования композиций жидкого стекла (ЖС) с карбоксиметилированными полисахаридами [8–12]. Согласно результатам работы [13], последовательное применение подкисленного ЖС и КМЦ повышает эффективность флотационного разделения халькопирита и талька благодаря гидрофиллизации базальных поверхностей талька

полимерной кремниевой кислотой, образующейся при подкислении ЖС. Так, при флотации с КМЦ концентрацией 500 мг/л извлечение халькопирита и талька в концентрат составило 16 и 45 % соответственно против 95 и 90 % без депрессора. При этом добавление при флотации только подкисленного ЖС практически не влияло на извлечение в концентрат указанных минералов.

Однако в работе [14] исследователи отмечают, что добавление подкисленного щавелевой или соляной кислотой жидкого стекла снижает флотируемость силикатов. В то же время последовательное применение этих депрессоров в концентрациях 250 мг/л ЖС и 300 мг/л КМЦ обеспечивало извлечение в концентрат талька и халькопирита соответственно 28 и 43 %. В работе [15] показано, что при флотации талька с увеличением pH среды от 8,6 до 10,5 и содержания неподкисленного ЖС от 0 до 300 мг/л извлечение талька в концентрат возрастает с 70 до 78 %. Однако при дальнейшем повышении pH и расхода ЖС отмечается его снижение, что, по нашему мнению, связано с увеличением концентрации двухзарядных анионов $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ при pH выше 10,5. Также указано, что применение КМЦ в сочетании с ЖС снижает извлечение талька в концентрат примерно на 7 %. При этом остается неясным, как влияет порядок подачи неподкисленного ЖС и полисахаридов на поверхностные свойства талька, сульфидных минералов и в целом на результаты флотации оталькованных медно-никелевых руд.

Многие исследователи [12; 15; 16 и др.] связывают депрессирующее действие жидкого стекла с предотвращением сорбции собирателя на поверхности минерала. Известно, что неподкисленное ЖС оказывает депрессирующее действие на кварц в слабощелочной среде (за счет закрепления на его поверхности ионов $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ [17]), на флотоактивный форстерит (образуя химическое соединение с магнием [18]) и серпентин в сильнощелочной среде (благодаря компенсации положительного поверхностного заряда этого минерала анионами $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ [19]). Таким образом, при действии ЖС на силикатные минералы породы имеют место различные механизмы депрессии.

Литературные данные по свойствам растворов ЖС, например [20], свидетельствуют о том, что в слабощелочной среде при $\text{pH} = 7,0 \div 9,4$ преобладает молекулярная форма H_4SiO_4 , также в сравнительно небольшом количестве присутствуют однозарядные анионы $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$. С учетом того, что порядка 90 % поверхности частиц талька представлено базальными участками, характеризующимися весьма высокой гидрофобностью из-за преобладания сравнительно слабополярных связей $\text{Si}-\text{O}$ [21], есть основания полагать, что в слабощелочной среде величина адсорбции $\text{Si}(\text{OH})_4$ и $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ сравнительно невелика и поэтому указанные соединения, вероятно, не способствуют гидрофилизации талька и увеличению абсолютного значения отрицательного ζ -потенциала поверхности. Это предположение подтверждается также данными работы [15].

Цель настоящей работы — выявление условий эффективного депрессирующего действия композиций неподкисленного жидкого стекла и полисахаридных депрессоров на флотоактивные силикаты на примере флотации медно-никелевой забалансовой руды.

Задача исследований заключалась в определении режимов применения депрессоров, обеспечивающих снижение выхода концентрата при сохранении приемлемого извлечения меди и никеля.

Методика исследований

Исследования направлены на изучение депрессирующего действия композиций депрессоров по отношению к тальку и другим флотоактивным силикатам при флотации оталькованной медно-никелевой руды.

Флотационные эксперименты были выполнены на руде, включающей следующие основные элементы, мас. %:

Cu	0,12
Ni	0,2
Co	0,01
S	0,8
Fe	1,9
Mg	0,94
SiO_2	50,5

Ее минеральный состав приведен ниже, мас. %:

Халькопирит	0,3
Пентландит	0,6
Пирротин	0,2
Пирит	0,14
Пироксен	58
Тальк	12
Амфиболы	8
Магнезит	3,75
Плагиоклазы	1

По содержанию ценных компонентов руда относится к забалансовой.

Флотацию руды, измельченной до крупности 84 % класса -71 мкм, проводили по схеме, представленной на рис. 1, при значении $\text{pH} = 7$ (создаваемом флотационной средой). В основную флотацию подавали сначала депрессор силикатов, потом собиратель — бутиловый ксантогенат 50 г/т, вспенивателем служил метилизобутилкарбинол (МИБК) 20 г/т. Расход реагентов в контрольную флотацию составлял 40 % от расхода в основной флотации. Затем концентраты основной и контрольной флотаций объединяли. В качестве депрессоров талька использовали:

— жидкое стекло;

— карбоксиметилированный крахмал КМК-БУР (АО НПО «Полицелл», Россия) со степенью замещения гидроксильных групп карбоксильными, составляющей 0,4, при содержании активного вещества 60 %;

— карбоксиметилцеллюлозу (полианионную целлюлозу) ПАЦ-Н (АО НПО «Полицелл») со степенью замещения 0,9 при 45 % активного вещества.

Концентрации и расходы депрессоров пересчитывались с учетом содержания активного вещества в реагенте.

Изменение гидрофобности минералов при действии депрессоров оценивали с помощью опреде-

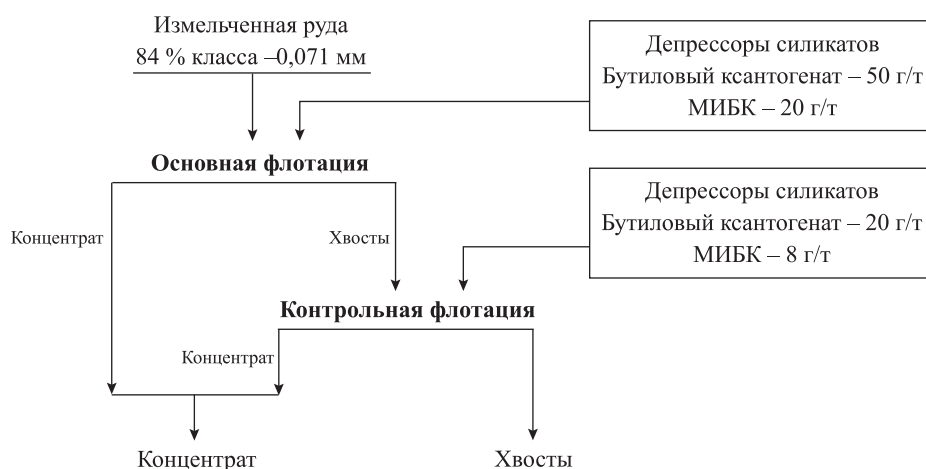


Рис. 1. Схема флотационных опытов

Fig. 1. Scheme of flotation experiments

ления на торсионных весах силы отрыва пузырька воздуха от минеральной поверхности. Измерения проводили на шлифах природных образцов пирротина, пентландита и талька [22]. Для обеспечения pH = 7 раствора использовали NaOH.

Определение электрокинетического потенциала минералов проводили на приборе ZETA-check PMX 500 («Particle Metrix», США). В ячейку объемом 50 мл помещали 0,2 г тонко измельченного минерала. Принцип измерения основан на оценке потенциала протекания.

Результаты и их обсуждение

Результаты флотационных исследования медно-никелевой руды с жидким стеклом, карбоксиметилированным крахмалом и карбоксиметилированной целлюлозой, а также комбинациями ЖС + КМК-БУР и ЖС + ПАЦ-Н показаны на рис. 2. Из анализа его данных можно заключить следующее. Жидкое стекло слабо депрессирует минералы породы: при его расходе 5,6 кг/т выход концентрата понизился с 52,9 до 42,8 %, то есть на 10 %. Реагент ПАЦ-Н проявляет лучшие депрессирующие свойства по сравнению с КМК-БУР. Так, при одинаковых расходах 700 г/т применение КМК-БУР позволило снизить выход концентрата с 52,9 до 40,9 %, а ПАЦ-Н — до 22,6 %. Сочетания депрессоров в композициях ЖС + КМК-БУР и ЖС + ПАЦ-Н показали более сильные депрессирующие свойства по сравнению с каждым реагентом по отдельности. При использовании сочетания ЖС + КМК-БУР имеет значение последовательность подачи депрессоров. Введение сначала ЖС, а потом КМК-БУР снижает выход концентрата

до 27,9 %, если же подавать ЖС после крахмала, то выход падает до 18,8 % (см. рис. 2, а). Поэтому предпочтительней вводить сначала КМК-БУР, а потом ЖС. Совместное использование ПАЦ-Н и ЖС тоже усиливает депрессирующее действие при флотации (см. рис. 2, б), но порядок подачи реагентов не оказывает существенного влияния на результат. При расходе ЖС 5,6 кг/т и ПАЦ-Н 700 г/т выход концентрата понижается с 52,9 до 15,9 %. Для композиции КМК-БУР + ЖС минимально необходимый расход депрессоров составляет 280 г/т крахмала и 1,4 кг/т ЖС, и дальнейшее его увеличение не влияет на депрессию (см. рис. 2, а). При использовании ПАЦ-Н + ЖС наблюдается постепенное снижение выхода концентрата при увеличении расходов реагентов (см. рис. 2, б).

На рис. 3 приведены результаты извлечения меди и никеля в концентрат при использовании композиций депрессоров ЖС + КМК-БУР и ЖС + ПАЦ-Н. При расходах ЖС 5,6 кг/т и полисахарида 700 г/т несколько лучшую селективность для никеля показал КМК-БУР: при его использовании извлечение никеля составило 58,6 %, а в случае ПАЦ-Н — 54,4 %.

Результаты измерения силы отрыва пузырька воздуха от поверхности талька показали, что совместное применение депрессоров (рис. 4, а, кр. 4 и 5) увеличивает гидрофилизацию поверхности минерала по сравнению с каждым из них в отдельности. В случае же пентландита и пирротина (рис. 4, б и в) указанные композиции снижают гидрофобность сульфидов, но в меньшей степени, чем на тальке. Так, на тальке при максимальной концентрации каждого депрессора 600 мг/л происходит снижение силы отрыва на 300 мкН до зна-

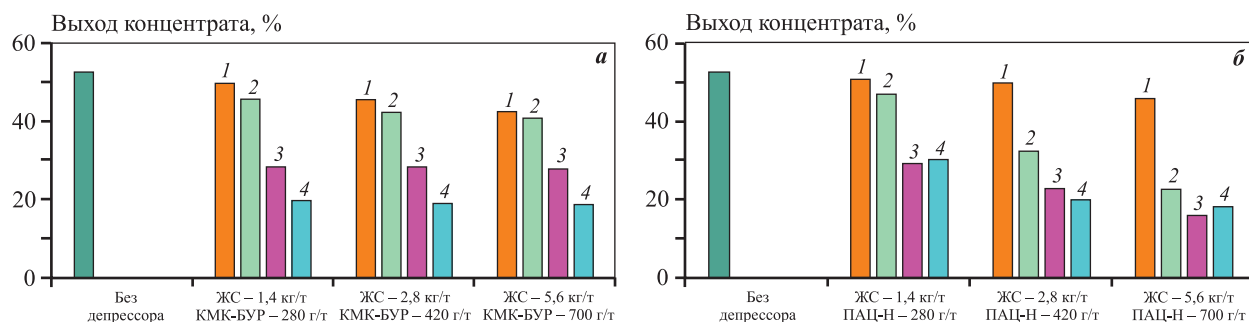


Рис. 2. Влияние сочетания депрессоров КМК-БУР с ЖС (а) и ПАЦ-Н с ЖС (б) на выход концентрата при флотации медно-никелевой руды

а: 1 – ЖС, 2 – КМК-БУР, 3 – ЖС + КМК-БУР, 4 – КМК-БУР + ЖС

б: 1 – ЖС, 2 – ПАЦ-Н, 3 – ЖС + ПАЦ-Н, 4 – ПАЦ-Н + ЖС

Fig. 2. Impact of the composition of depressants CMC-BUR with SS (a) and PAC-N with SS (б) on the concentrate yield in the flotation of copper nickel ore

а: 1 – SS, 2 – CMS-BUR, 3 – SS + CMS-BUR, 4 – CMS-BUR + SS

б: 1 – SS, 2 – PAC-N, 3 – SS+ PAC-N, 4 – PAC-N + SS

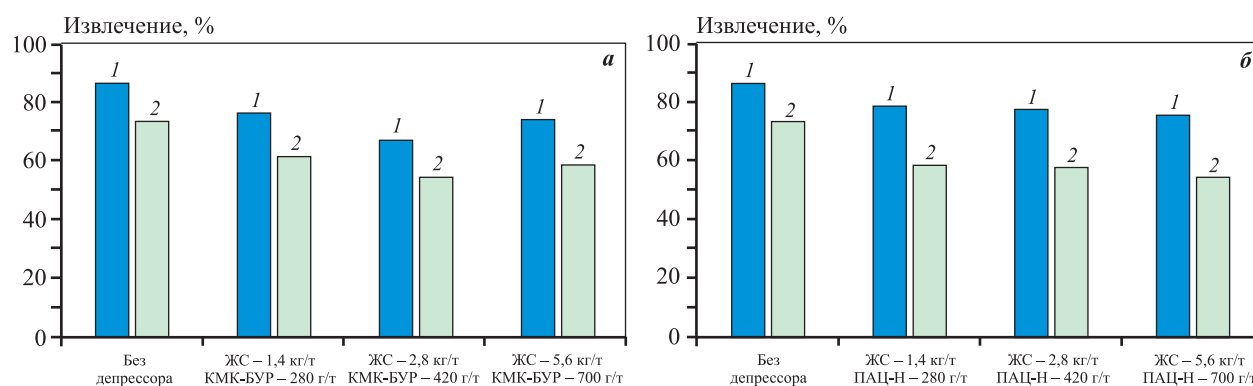


Рис. 3. Влияние композиции депрессоров КМК-БУР + ЖС (а) и ПАЦ-Н + ЖС (б) на извлечение Cu (1) и Ni (2) при флотации медно-никелевой руды

Fig. 3. Impact of the composition of depressants CMS-BUR + SS (a) and PAC-N + SS (б) on the recovery of Cu (1) and Ni (2) in the flotation of copper nickel ore

чения 50 мкН, а на сульфидах в этих же условиях она падает на 50–60 мкН до 280–290 мкН. Установлено, что разный порядок подачи депрессоров практически не влияет на силу отрыва пузырька воздуха от поверхности минералов.

Сдвиг электрокинетического потенциала (ζ -потенциала) на тальке в присутствии различных депрессоров (рис. 5, а) происходит сильнее при добавлении жидкого стекла. При его содержании 250 мг/л значение ζ -потенциала составляет –48 мВ, а при этой же концентрации КМК-БУР и ПАЦ-Н — около –35 мВ. Наиболее ярко действие добавки ЖС к полисахаридам проявляется при его содержании 100 мг/л. При увеличении концентрации полисахарида до 250 мг/л значение ζ -потенциала близко к такому в присутствии одного ЖС.

На халькопирите сдвиг ζ -потенциала происходит практически на одинаковую величину независимо от депрессора (рис. 5, б). Значение электрокинетического потенциала халькопирита без реагентов составляет –4 мВ, в присутствии КМК-БУР и ПАЦ-Н при концентрации каждого 250 мг/л оно достигает –8,5 мВ, а при действии ЖС — около –10 мВ. Сочетание депрессоров при концентрации ЖС 100 мг/л и 250 мг/л полисахарида сдвигает потенциал до –10 мВ.

Электрокинетический потенциал пирротина без реагентов достигает –8,8 мВ (рис. 5, в), и его сдвиг происходит сильнее при добавлении жидкого стекла. Сочетание депрессоров сдвигает потенциал в сторону отрицательных значений на 1–2 мВ до 11 мВ.

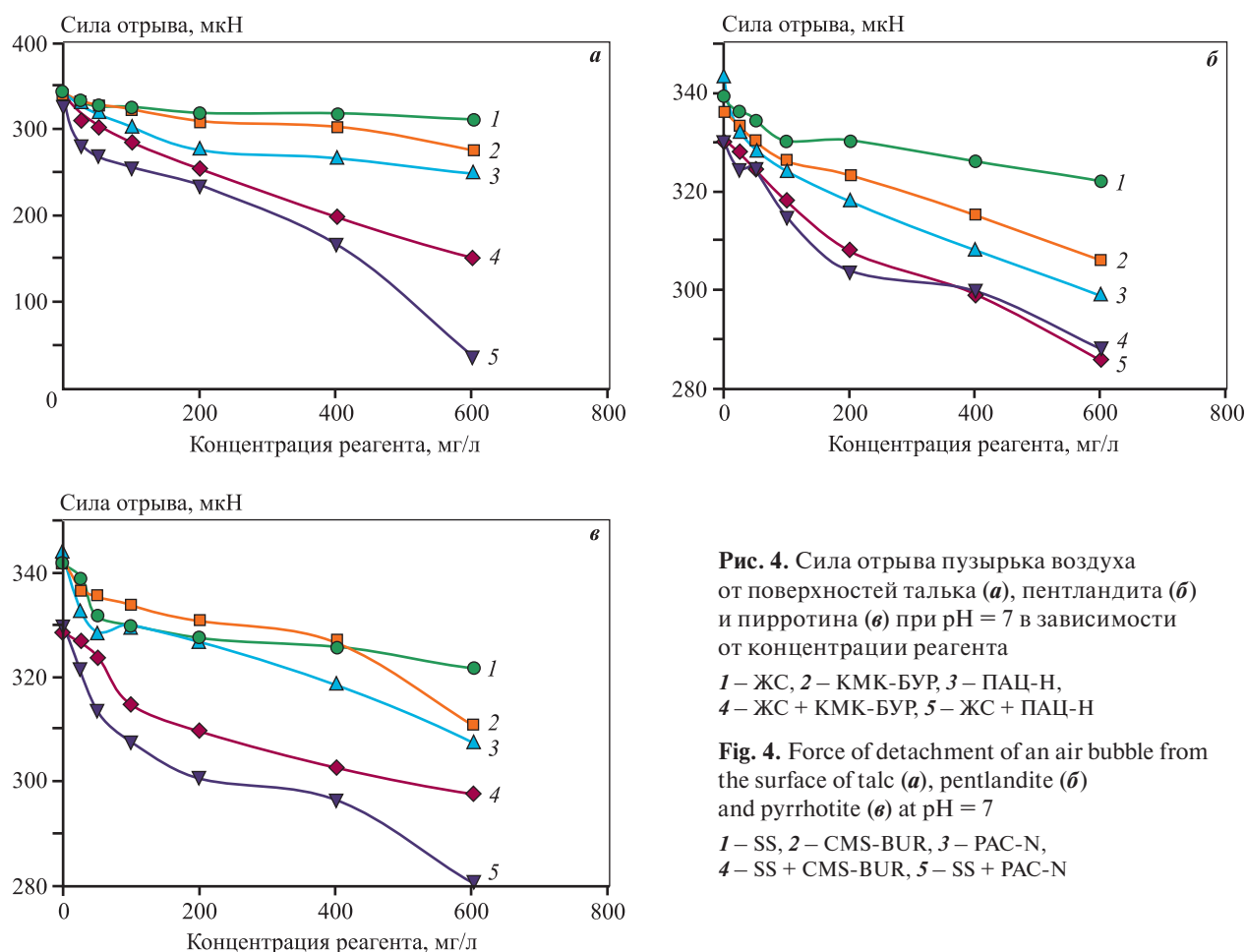


Рис. 4. Сила отрыва пузырька воздуха от поверхностей талька (а), пентландита (б) и пирротина (в) при pH = 7 в зависимости от концентрации реагента
1 – ЖС, 2 – КМК-БУР, 3 – ПАЦ-Н, 4 – ЖС + КМК-БУР, 5 – ЖС + ПАЦ-Н

Fig. 4. Force of detachment of an air bubble from the surface of talc (a), pentlandite (б) and pyrrhotite (в) at pH = 7
1 – SS, 2 – CMS-BUR, 3 – PAC-N, 4 – SS + CMS-BUR, 5 – SS + PAC-N

Таким образом, при действии депрессоров с концентрацией 250 мг/л на тальк электрокинетический потенциал сдвигается от исходной величины на 16–28 мВ до значений –36...–8 мВ в зависимости от депрессора. Для сульфидов (пирротина и халькопирита) ζ -потенциал составляет –8...–10 мВ при сдвиге от исходного на 1–2 мВ в сторону отрицательных значений.

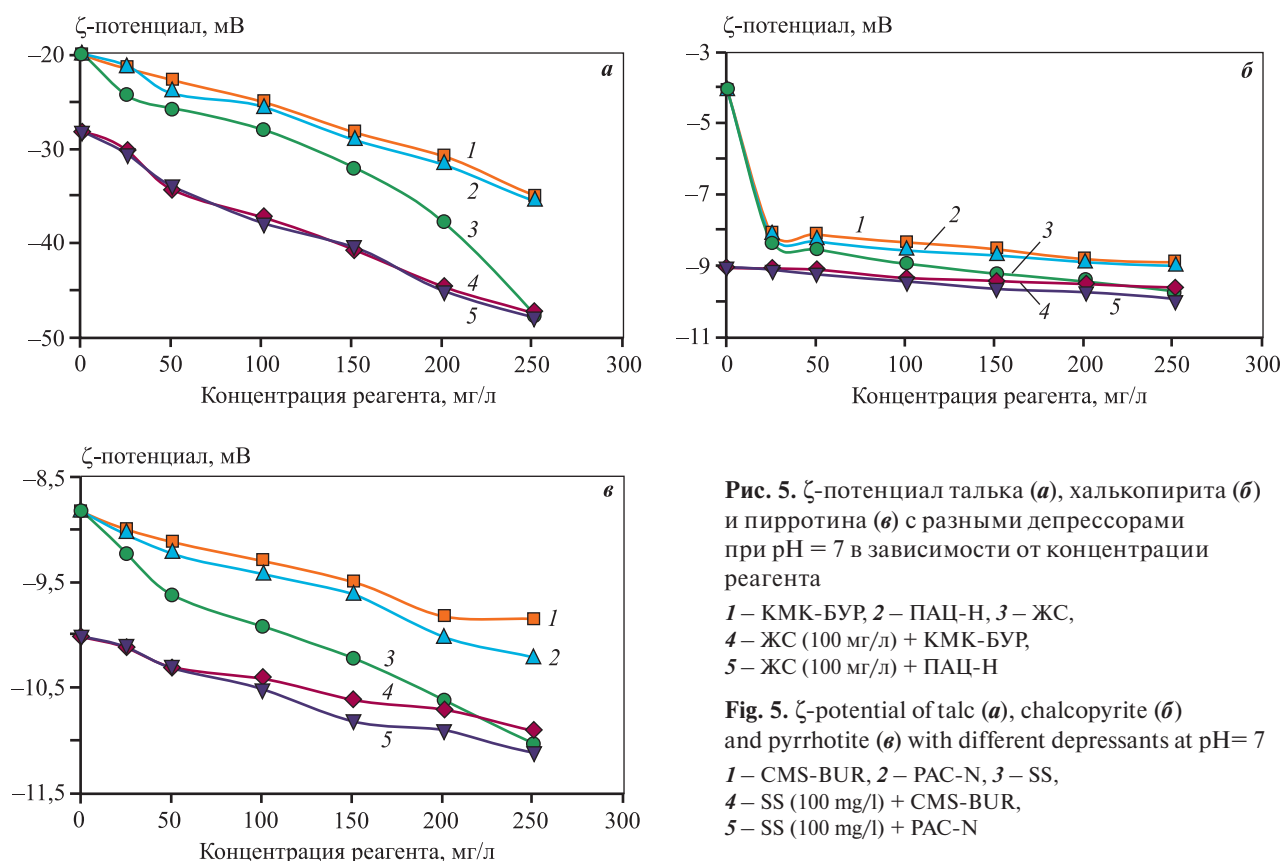
С целью определения особенностей механизма депрессии талька и сульфидных минералов при флотации, на основании полученных данных по значениям электрокинетического потенциала и силы отрыва, были выполнены расчеты по расширенной теории ДЛФО, учитывающей составляющие потенциальной энергии взаимодействия между минеральной частицей и пузырьком воздуха: электростатическую (U_E со знаком «+»), молекулярную (U_M со знаком «–») и гидрофобную (U_H со знаком «–»). Методика расчета по этой теории для депрессии талька изложена в работе [23]. Согласно данным [24], если на кривой зависимости суммарной потенциальной энергии (U) взаимодействия частицы с пузырьком от рас-

стояния между поверхностями этих объектов (h) имеется барьер высотой не менее $10 kT$ (где $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура, К), то взаимодействие указанных объектов затруднено. В случае наличия барьера с меньшей высотой, а также при его отсутствии взаимодействие происходит беспрепятственно.

С учетом литературных данных для расчетов были приняты следующие значения параметров, входящих в уравнение расширенной теории ДЛФО:

- ионная сила дисперсионной среды — 0,04 моль/л;
- константы Гамакера для частиц талька и пузырьков воздуха — соответственно $1,7 \cdot 10^{-20}$ и $3,7 \cdot 10^{-20}$ Дж;
- потенциал поверхности (ϕ) пузырьков воздуха в водной среде при pH = 7, по различным данным составляющий от –0,037 до –0,265 В.

Полученные расчетные кривые зависимости U от h при pH = 7 показаны на рис. 6 и 7. Как видно из представленных данных, в отсутствие реаген-



тов расчетная кривая целиком находится в области отрицательных значений U , так как частицы талька благодаря своей природной гидрофобности беспрепятственно взаимодействуют с пузырьками воздуха. В присутствии индивидуальных реагентов, включая ЖС, КМК-БУР и ПАЦ-Н, на кривых появляются максимумы, соответствующие значению $h \sim 2\div 3$ нм, а сами они располагаются выше кривой для безреагентного режима, но также целиком в области отрицательных значений даже при максимальных исследованных расходах реагентов.

На рис. 6 также видно, что кривая 4, соответствующая ЖС, располагается выше кривых 2 и 3 для КМК-БУР и ПАЦ-Н. По нашему мнению, это объясняется тем, что некоторая часть карбоксильных групп не принимает участия в формировании отрицательного заряда поверхности талька в силу стерических затруднений и неполной диссоциации. В то же время для ионов кремниевой кислоты характерно более плотное расположение на поверхности талька, что обуславливает больший отрицательный заряд и, соответственно, повышенное значение электростатической составляющей.

На рис. 7 видно, что с применением композиции ПАЦ-Н с ЖС существует потенциальный барьер

взаимодействия частицы с пузырьком с ординатой примерно $10kT$. Предположительно это обусловлено тем, что ПАЦ-Н гидрофилизует поверхность талька карбоксильными группами. Это, в свою очередь, создает благоприятные условия для дополнительной гидрофизации талька ионами $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ и повышения отрицательного заряда поверхности. При этом по сравнению с режимом без подачи реагентов в точке, соответствующей максимальной высоте потенциального барьера ($h = 1,7$ нм), значение U_E больше в 4,5 раза, а U_H меньше в 1,4 раза. Это дает основание полагать, что наиболее существенный вклад в формирование барьера вносит электростатическая составляющая за счет увеличения количества отрицательно заряженных групп на поверхности талька. Этот эффект в наибольшей степени проявляется для ПАЦ-Н, степень замещения которого составляет 0,9. В то же время КМК-БУР, характеризующийся значительно меньшей степенью замещения (0,4), при тех же условиях не может создать потенциальный барьер.

Также расчетным путем было установлено, что для сульфидных минералов потенциальный барьер при их взаимодействии с пузырьком воздуха отсутствует при применении любых композиций исследованных депрессоров.

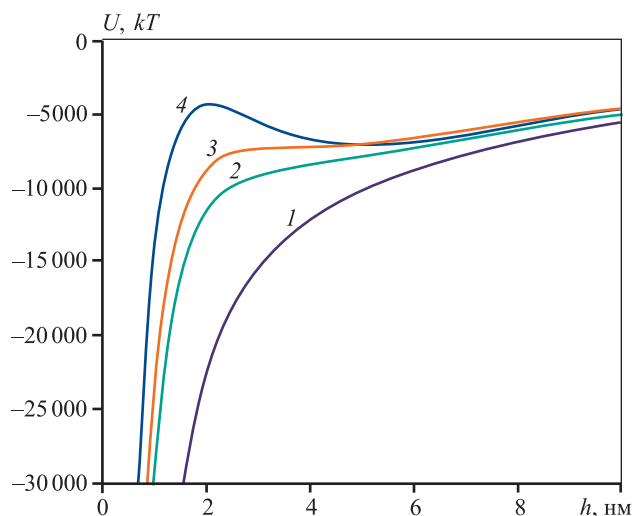


Рис. 6. Потенциальные кривые взаимодействия пузырьков воздуха и частиц талька с индивидуальными депрессорами в количестве 250 мг/л каждого при pH = 7
1 – без реагентов, 2 – КМК-БУР, 3 – ПАЦ-Н, 4 – ЖС

Fig. 6. Potential curves illustrating the interaction of air bubbles and talc particles with individual depressants in the quantity of 250 mg/L each at pH = 7

1 – without reagents, 2 – CMS-BUR, 3 – PAC-N, 4 – SS

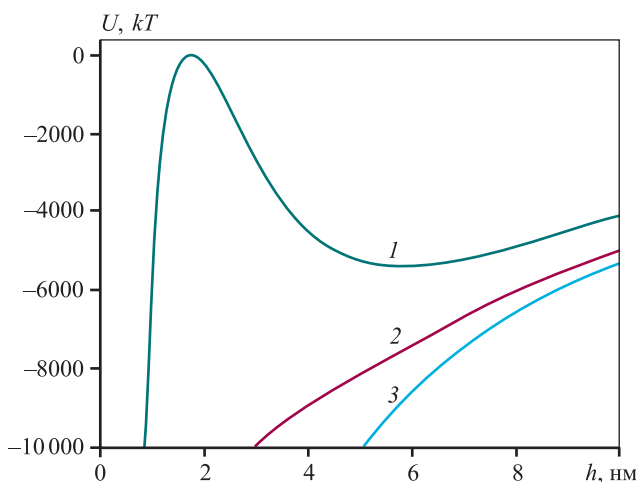


Рис. 7. Потенциальные кривые взаимодействия пузырьков воздуха и частиц талька (1, 2) и пирротина (3) с композициями депрессоров
1 – ПАЦ-Н + ЖС, 2 – КМК-БУР + ЖС, 3 – ПАЦ-Н + ЖС
Концентрации ЖС – 100 мг/л, КМК-БУР – 250 мг/л, ПАЦ-Н – 250 мг/л

Fig. 7. Potential curves illustrating the interaction of air bubbles, talc particles (1, 2) and pyrrhotite (3) with depressant compositions

1 – PAC-N + SS, 2 – CMS-BUR + SS, 3 – PAC-N + SS
Concentrations: SS – 100 mg/L, CMS-BUR – 250 mg/L, PAC-N – 250 mg/L

На основании вышеизложенного представляется возможным следующий механизм депрессии талька композициями полисахаридов и ЖС. В случае если сначала подается ЖС, то гидрофиллизация базальной поверхности талька весьма незначительна по причине затруднения закрепления ионов $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$. Напротив, когда сначала подается карбоксиметилированный полисахарид, происходит, как следует из данных измерения силы отрыва пузырька воздуха от поверхности талька, существенная ее гидрофиллизация карбоксильными группами вследствие гидрофобного взаимодействия между соответствующими участками макромолекулы и базальной поверхности талька. Это, в свою очередь, создает благоприятные условия для дополнительной гидрофиллизации талька ионами $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$, причем их вклад в увеличение отрицательного заряда поверхности является более заметным для реагента КМК-БУР со степенью замещения 0,4 по сравнению с ПАЦ-Н, у которого этот показатель равен 0,9.

Таким образом, реагенты-депрессоры уменьшают гидрофобную составляющую и повышают электростатическую составляющую вследствие наличия у них отрицательного заряда.

Заключение

На основании исследования флотации оталькованной медно-никелевой руды, оценки гидрофобности и поверхностного заряда минералов показано, что сочетание карбоксиметилированных полисахаридов и жидкого стекла гидрофилизует поверхность талька более эффективно, чем каждый из реагентов в отдельности. При этом жидкое стекло без добавки почти не депрессирует поверхность талька. Эффективная депрессия флотоактивных силикатов достигается при последовательной подаче полисахарида и жидкого стекла, которое в этих условиях вносит существенный вклад в увеличение отрицательного заряда поверхности частиц талька. Этот эффект проявляется в большей мере для композиции с крахмалом, имеющим более низкую степень замещения по сравнению с целлюлозой.

В результате применения сочетания карбоксиметилированного полисахарида и жидкого стекла существенно снижается выход концентрата за счет депрессии флотоактивных магнийсодержащих силикатов при небольшом снижении извлечения сульфидов, что в последующем создает условия для повышения эффективности пирометаллургической переработки концентрата.

Список литературы/References

1. Srđyan M. Bulatovic. Handbook of flotation reagents: Chemistry, theory and practice. Vol. 2: Flotation of Gold, PGM and Oxide Minerals. Amsterdam: Elsevier Science, 2010. 230 p.
2. Лавриненко А.А., Кузнецова И.Н., Лусинян О.Г., Гольберг Г.Ю. Применение отечественных полимерных анионоактивных депрессоров при флотации забалансовой оталькованной медно-никелевой руды. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2023;29(5):5–14.
<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-5-5-14>
Lavrinenko A.A., Kuznetsova I.N., Lusinyan O.G., Golberg G.Yu. Utilizing Russian polymer anion active depressants in the flotation of out-of-balance talcose copper nickel ore. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2023;29(5):5–14. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-5-5-14>
3. Feng B., Lu Y.P., Feng Q.M., Zhang M.Y., Gu Y.L. Talc-serpentine interactions and implications for talc depression. *Minerals Engineering*. 2012a;32:68–73.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.03.004>
4. Cawood S.R., Harris P.J., Bradshaw D.J. A simple method for establishing whether the adsorption of polysaccharides on talc is a reversible process. *Minerals Engineering*. 2005;18:1060–1063.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.01.012>
5. Wiese J., Harris P., Bradshaw D. The response of sulphide and gangue minerals in selected Merensky ores to increased depressant dosages. *Minerals Engineering*. 2007;20:986–995.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.03.008>
6. Morris G.E., Fornasiero D., Ralston J. Polymer depressants at the talc-water interface: adsorption isotherm, microflotation and electrokinetic studies. *International Journal of Mineral Processing*. 2002;67:211–227.
[https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(02\)00048-0](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(02)00048-0)
7. Beattie David A., Huynh Le, Kaggwa Gillian B.N., Ralston J. The effect of polysaccharides and polyacrylamides on the depression of talc and the flotation of sulphide minerals. *Minerals Engineering*. 2006;19(6-8):598–608.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.09.011>
8. Афанасова А.В., Абурова В.А., Прохорова Е.О., Лушина Е.А. Исследование влияния депрессоров на флотоактивные порообразующие минералы при флотации сульфидных золотосодержащих руд. *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2022; (6-2):161–174.
<https://doi.org/10.25018/0236-1493-2022-62-0-161>
Afanasova A.V., Aburova V.A., Prokhorova E.O., Lushina E.A. Investigation of the influence of depressors on flotation-active rock-forming minerals in sulphide goldbearing ore flotation. *MIAB. Gornyi informatsionno-analiticheskii byulleten'*. 2022;(6-2):161–174. (In Russ.).
9. Брагин В.И., Бурдакова Е.А., Усманова Н.Ф., Кинякин А.И. Комплексная оценка флотационных реагентов по их влиянию на потери металлов и селективность флотации. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2021;27(5):4–12.
<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2021-5-4-12>
Bragin V.I., Burdakova E.A., Usmanova N.F., Kinyakin A.I. Comprehensive assessment of flotation reagents by their influence on metal losses and flotation selectivity. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2021;27(5):4–12. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2021-5-4-12>
10. Лыгач А.В., Игнаткина В.А. Изучение флотационных свойств основных минералов, содержащихся в желваковых фосфоритах Егорьевского месторождения. *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2018;8:163–175.
<https://doi.org/10.25018/0236-1493-2018-8-0-163-175>
Lygach A.V., Ignatkina V.A. Study of the flotation properties of the main minerals contained in nodular phosphorites of the Yegoryevskoe deposit. *Gornyi informatsionno-analiticheskii byulleten'*. 2018;8:163–175.
<https://doi.org/10.25018/0236-1493-2018-8-0-163-175>
11. Tao Long, Huahua Zhao, Yaping Wang, Wei Yang, Sha Deng, Wei Xiao, Xuechen Lan, Qian Wang. Synergistic mechanism of acidified water glass and carboxymethyl cellulose in flotation of nickel sulfide ore. *Minerals Engineering*. 2022;181:107547.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107547>
12. Глембоцкий В.А., Классен В.И. Флотационные методы обогащения. Учебник для вузов: 2-е изд., перераб. и доп. М.: Недра, 1981. 304 с.
13. Ji-Wei Xue, Hua-Zhen Tu, Jin Shi, Yan-Ni An, He Wan, Xian-Zhong Bu. Enhanced inhibition of talc flotation using acidified sodium silicate and sodium carboxymethyl cellulose as the combined inhibitor. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2023;30(7):1310–1319.
<https://doi.org/10.1007/s12613-022-2582-5>
14. Kupka N., Möckel R., Rudolph M. Acidified water glass in the selective flotation of scheelite from calcite, Part I: performance and impact of the acid type. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 2020;56(2):238–251.
<https://doi.org/10.37190/ppmp19101>
15. Molifie A., Becker M., Geldenhuys S., McFadzean B. Investigating the reasons for the improvement in flotation grade and recovery of an altered PGE ore when using sodium silicate. *Minerals Engineering*. 2023;195:108024.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108024>

16. Feng Bo, Luo Xianping, Wang Jinjing, Wang Pengcheng. The flotation separation of scheelite from calcite using acidified sodium silicate as depressant. *Minerals Engineering*. 2015;80:45–49.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2015.06.017>
17. Silva J.P.P., Baltar C.A.M., Gonzaga R.S.G., Peres A.E.C., Leite J.Y.P. Identification of sodium silicate species used as flotation depressants. *Minerals & Metallurgical Processing*. 2012;29(4):207–210.
<https://doi.org/10.1007/bf03402458>
18. Weiqing Wang, Hongbin Wang, Qiang Wua, Yu Zhenga, Yating Cui, Wu Yanc, Jie Deng, Tiefeng Peng. Comparative study on adsorption and depressant effects of carboxymethyl cellulose and sodium silicate in flotation. *Journal of Molecular Liquids*. 2018;268:140–148.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.07.048>
19. Bo Feng, Yi-Ping Lu, Qi-Ming Feng, Peng Ding, Na Luo. Mechanisms of surface charge development of serpentine mineral. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2013;23(4):1123–1128.
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62574-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62574-1)
20. Weiqing Wang, Hongbin Wang, Qiang Wua, Yu Zheng, Yating Cui, Wu Yan, Jie Deng, Tiefeng Peng. Comparative study on adsorption and depressant effects of carboxymethyl cellulose and sodium silicate in flotation. *Journal of Molecular Liquids*. 2018;268:140–148.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.07.048>
21. Bazaar J.A., Rahimi M., Fathinia S., Jafari M., Chipakwe V., Chelgani S.C. Talc flotation — an overview. *Minerals*. 2021;11(662):19.
<https://doi.org/10.3390/min11070662>
22. Чантурия В.А., Недосекина Т.В., Федоров А.А. Некоторые особенности взаимодействия сульфидных собирателей класса ксантогенатов и дитиокарбаматов с пиритом и арсенопиритом. *Цветные металлы*. 2000;(5):12–15.
Chanturia V.A., Nedosekina T.V., Fedorov A.A. Some features of the interaction of sulfhydryl collectors of the xanthate and dithiocarbamate class with pyrite and arsenopyrite. *Tsvetnye metall*. 2000;(5):12–15. (In Russ.).
23. Лавриненко А.А., Гольберг Г.Ю., Шрадер Э.А., Саркисова Л.М., Кузнецова И.Н. Поверхностные взаимодействия частиц талька с пузырьками воздуха в присутствии депрессора карбоксиметилцеллюлозы. *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2021;(11):68–79.
<https://doi.org/10.25018/0236-1493-2021-11-0-68>
Lavrinenko A.A., Golberg G.Yu., Shrader E.A., Sarkisova L.M., Kuznetsova I.N. Talcum particle-air bubble attachment in the presence of carboxymethyl cellulose depressant. *MIAB. Gornyi informatsionno-analiticheskii byulleten'*. 2021;(11):68–79. (In Russ.).
<https://doi.org/10.25018/0236-1493-2021-11-0-68>
24. Aimara P., Bacchin P. Slow colloidal aggregation and membrane fouling. *Journal of Membrane Science*. 2010;360(1-2):70–76. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.05.001>

Информация об авторах

Анатолий Афанасьевич Лавриненко — д.т.н., гл. науч. сотрудник, зав. лабораторией, Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова Российской академии наук (ИПКОН РАН).
<https://orcid.org/0000-0002-7955-5273>
E-mail: lavrin_a@mail.ru

Ирина Николаевна Кузнецова — к.т.н., ст. науч. сотрудник, ИПКОН РАН.
<https://orcid.org/0000-0002-5980-8472>
E-mail: iren-kuznetsova@mail.ru

Григорий Юрьевич Гольберг — д.т.н., вед. науч. сотрудник, ИПКОН РАН.
<https://orcid.org/0000-0002-7968-3144>
E-mail: gr_yu_g@mail.ru

Оганес Георгиевич Лусинян — к.т.н., вед. инженер, ИПКОН РАН.
<https://orcid.org/0000-0002-5655-1747>
E-mail: lusinyan.oganes@yandex.ru

Information about the authors

Anatoliy A. Lavrinenko — Dr. Sci. (Eng.), Chief Researcher, Head of Laboratory, Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources n.a. Academician N.V. Melnikov of the Russian Academy of Sciences (ICEMR RAS).
<https://orcid.org/0000-0002-7955-5273>
E-mail: lavrin_a@mail.ru

Irina N. Kuznetsova — Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, ICEMR RAS.
<https://orcid.org/0000-0002-5980-8472>
E-mail: iren-kuznetsova@mail.ru

Grigoriy Yu. Golberg — Dr. Sc. (Eng.), Leading Researcher, ICEMR RAS.
<https://orcid.org/0000-0002-7968-3144>
E-mail: gr_yu_g@mail.ru

Oganes G. Lusinyan — Cand. Sci. (Eng.), Leading Engineer, ICEMR RAS.
<https://orcid.org/0000-0002-5655-1747>
E-mail: lusinyan.oganes@yandex.ru

Вклад авторов

А.А. Лавриненко — формулировка концепции работы, определение цели работы, анализ экспериментальных данных, написание текста статьи.

И.Н. Кузнецова — подготовка пробы руды для исследований, проведение экспериментов по флотации, измерению силы отрыва и электрокинетического потенциала, обработка экспериментальных данных, участие в обсуждении результатов.

Г.Ю. Гольберг — сбор и анализ литературы, анализ экспериментальных данных, участие в обсуждении результатов, проведение теоретических расчетов.

О.Г. Лусинян — подготовка пробы руды для исследований, проведение экспериментов по флотации, выполнение расчетов, участие в обсуждении результатов.

Contribution of the authors

A.A. Lavrinenko — formulating the concept of the work, determining the purpose of the work, analyzing the experimental data, writing the article.

I.N. Kuznetsova — preparing the samples of ore for investigation, conducting the flotation experiments, measuring the detachment force and zeta potential, processing experimental data, participating in the discussion of the results.

G.Yu. Golberg — collecting and analyzing the literature data, analyzing the experimental data, participating in the discussion of the results, making theoretical calculations.

O.G. Lusinyan — preparing the samples of ore for investigation, conducting the flotation experiments and calculations, participating in the discussion of the results.

Статья поступила в редакцию 20.03.2024, доработана 22.04.2024, подписана в печать 25.04.2024

The article was submitted 20.03.2024, revised 22.04.2024, accepted for publication 25.04.2024

УДК 621.791.755, 621.785.01

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-2-16-29>

Научная статья

Research article



Структура и механические свойства сварных соединений из сплава на основе орторомбического алюминиды титана, полученных плазменной сваркой проникающей дугой с последующей термической обработкой

С.В. Наумов¹, Д.О. Панов¹, Р.С. Черниченко¹, В.С. Соколовский¹, Г.А. Салищев¹,
Е.Б. Алексеев², С.Д. Неулыбин³, Д.С. Белинин³, Ю.Д. Щицын³, В.В. Лукьянов⁴

¹ Белгородский государственный национальный исследовательский университет
Россия, 308015, г. Белгород, ул. Победы, 85

² Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»
Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, 17

³ Пермский национальный исследовательский политехнический университет
Россия, 614990, г. Пермь, Комсомольский пр-т, 29

⁴ НПА «Технопарк АТ»
Россия, 450027, г. Уфа, ул. Трамвайная, 5, корп. 1

✉ Станислав Валентинович Наумов (NaumovStanislav@yandex.ru)

Аннотация: Методом плазменной сварки проникающей дугой заготовок из сплава ВТИ-4 на основе орторомбического алюминиды титана Ti_2AlNb получены сварные соединения и исследованы их структура и механические свойства. Установлено, что динамическое воздействие проникающей дуги оказывает положительное влияние на качество сварного соединения: исключаются непровар, возникновение пористости и микротрещин, а также формируется благоприятная форма корня шва. Обнаружено, что сварное соединение состоит из зоны плавления (ЗП), зоны термического влияния (ЗТВ) и основного металла (ОМ). В зависимости от фазового состава и морфологии фаз ЗТВ можно разделить на 4 области: ЗТВ1 из крупных зерен β -фазы вблизи линии сплавления, ЗТВ2 из крупных зерен β -фазы + α_2 , ЗТВ3 с более фрагментированными зернами β -фазы с сохранением большого количества α_2 -фазы и ЗТВ4, имеющей фазовый состав $\beta + \alpha_2 + O$. Последующая термическая обработка (ТО: закалка при температуре 920 °С с выдержкой 2 ч и охлаждением на воздухе с последующей выдержкой 6 ч при 800 °С и дальнейшим охлаждением на воздухе) обеспечивает сохранение зонной структуры сварного шва, но приводит к формированию во всех зонах внутри β -зерен частиц О-фазы. Микротвердость сварного шва в зоне плавления соответствует $360 \pm 15 \text{ HV}_{0,2}$, а после ТО она возрастает до $382 \pm 20 \text{ HV}_{0,2}$. Прочностные свойства сварного соединения после ТО находятся на уровне выше 90 % от показателей исходной кованой заготовки ($\sigma_b = 1120 \text{ МПа}$, $\sigma_{0,2} = 1090 \text{ МПа}$), а пластичность близка к исходному состоянию ($\delta = 2,1 \%$).

Ключевые слова: сплав ВТИ-4 на основе орторомбического алюминиды титана, Ti_2AlNb , плазменная сварка проникающей дугой, сварной шов, BSE-анализ, EBSD-анализ, механические свойства, микротвердость.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (Соглашение № 19-79-30066) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Технологии и Материалы НИУ «БелГУ»».

Для цитирования: Наумов С.В., Панов Д.О., Черниченко Р.С., Соколовский В.С., Салищев Г.А., Алексеев Е.Б., Неулыбин С.Д., Белинин Д.С., Щицын Ю.Д., Лукьянов В.В. Структура и механические свойства сварных соединений из сплава на основе орторомбического алюминиды титана, полученных плазменной сваркой проникающей дугой с последующей термической обработкой. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2024;30(2):16–29. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-2-16-29>

Structure and mechanical properties of Ti₂AlNb-based alloy welded joints using keyhole plasma arc welding with subsequent heat treatment

S.V. Naumov¹, D.O. Panov¹, R.S. Chernichenko¹, V.S. Sokolovsky¹, G.A. Salishchev¹, E.B. Alekseev², S.D. Neulybin³, D.S. Belinin³, Yu.D. Shchitsyn³, V.V. Lukianov⁴

¹ Belgorod National Research University
85 Pobedy Str., Belgorod 308015, Russia

² All-Russian Research Institute of Aviation Materials
of the National Research Center “Kurchatov Institute”
17 Radio Str., Moscow 105005, Russia

³ Perm National Research Polytechnic University
29 Komsomolskiy Prosp., Perm 614990, Russia

⁴ NPA “Technopark AT”
5 bld. 1 Tramvaynaya Str., Ufa 450027, Russia

✉ Stanislav V. Naumov (NaumovStanislav@yandex.ru)

Abstract: Using keyhole plasma arc welding, welded joints of a Ti₂AlNb-based alloy, VTI-4, were obtained, and their structure and mechanical properties were studied. It has been established that the dynamic effect of a keyhole arc had a positive effect on the quality of the welded joint; namely, lack of penetration, porosity, and microcracks were eliminated. The welded joint consisted of a fusion zone (FZ), a heat-affected zone (HAZ), and a base metal (BM). Depending on the phase composition and morphology of the obtained phases, the HAZ can be divided into four zones: HAZ1 with large β -phase grains near the melting line, HAZ2 with large β -phase grains + α_2 , HAZ3 with more fragmented β -phase grains retaining more α_2 -phase, and HAZ4 with the phase composition $\beta + \alpha_2 + O$. Subsequent heat treatment (HT: quenching at 920 °C for 2 h, cooling in air, followed by aging at 800 °C for 6 h, cooling in air) preserved the zone structure of the weld but led to the formation of the O-phase within β -grains. The microhardness of the weld in the zone corresponds to 360 ± 15 HV_{0.2}, but after HT, it increased to 382 ± 20 HV_{0.2}. The strength properties of the welded joint after HT were above 90 % of the base metal ($\sigma_{ucs} = 1120$ MPa, $\sigma_{0.2} = 1090$ MPa), while elongation to failure is close to the initial condition ($\delta = 2.1$ %).

Keywords: VTI-4 alloy based on orthorhombic titanium aluminide, Ti₂AlNb, keyhole plasma arc welding, weld seam, BSE analysis, EBSD analysis, mechanical properties, microhardness.

Acknowledgments: This work was supported by the Russian Science Foundation (Agreement No. 19-79-30066) using the equipment of BSU Shared Research Facilities “Technologies and Materials”.

For citation: Naumov S.V., Panov D.O., Chernichenko R.S., Sokolovsky V.S., Salishchev G.A., Alekseev E.B., Neulybin S.D., Belinin D.S., Shchitsyn Yu.D., Lukianov V.V. Structure and mechanical properties of Ti₂AlNb-based alloy welded joints using keyhole plasma arc welding with subsequent heat treatment. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2024;30(2):16–29.

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-2-16-29>

Введение

Сплавы на основе орторомбического алюминид-титана (Ti₂AlNb-сплавы) являются потенциальной заменой никелевых суперсплавов в аэрокосмической промышленности [1]. Интерес к этим материалам обусловлен их высоким сопротивлением ползучести и горению по сравнению с обычными титановыми сплавами, что позволяет их использовать при температурах до 650 °C [2]. Кроме того, они обладают более высокими пластичностью и трещиностойкостью

по сравнению со сплавами на основе γ -TiAl и α_2 -Ti₃Al и меньшей плотностью ($\rho = 5.6$ г/см³) по сравнению с никелевыми суперсплавом [3–6].

Одним из основных препятствий к широкому внедрению Ti₂AlNb-сплавов являются трудности получения качественных сварных соединений из-за низкой теплопроводности, высоких остаточных напряжений и каскада фазовых превращений в ходе охлаждения. Эти особенности требуют под-

бора режимов сварки для получения оптимальной структуры сварного шва для обеспечения требуемых механических характеристик. Для изготовления качественных неразъемных конструкций предложены технологии создания неразъемных соединений, которые позволяют расширить область применения Ti_2AlNb -сплавов [7]: аргонодуговая сварка (АДС) [8; 9], диффузионная сварка [10; 11], линейная сварка трением [12; 13], лазерная сварка [14–16], электронно-лучевая сварка [17–19] и др. Среди методов сварки титановых сплавов наиболее широко в промышленности используется аргонодуговая сварка [20].

Известными проблемами при использовании АДС Ti_2AlNb -сплавов являются низкая производительность, пористость сварного шва, а также образование крупной дендритной структуры β -фазы в зоне плавления. Кроме того, при сварке изделий большой толщины (>4 мм) необходимо использование присадочного материала соответствующего химического состава, что дополнительно требует изготовления таких расходных материалов [21]. Помимо этого, многопроходная сварка приводит к многократному перегреву сварного шва, вследствие чего обычно наблюдается существенный рост зерна и, следовательно, низкая пластичность. С другой стороны, наиболее технологичным альтернативным способом среди дуговых методов для получения неразъемных соединений может служить плазменная сварка (ПС) проникающей дугой, которая позволяет получать бездефектные сварные соединения титановых сплавов в широком диапазоне толщин. Этот метод не применялся для получения неразъемных соединений из Ti_2AlNb -сплавов, что требует проведения исследований влияния режимов такой сварки на качество сварного шва, его структуру и механические свойства.

Таким образом, цель данной работы состояла в отработке условий плазменной сварки проникающей дугой и определении влияния оптимального режима сварки и последующей термической обработки на структуру и свойства сварного соединения из сплава ВТИ-4 на основе орторомбического алюминиды титана (Ti_2AlNb).

Материал и методики исследования

В работе использовали пластины из сплава ВТИ-4, химический состав которого приведен ниже, ат. %:

Ti.....	Основа
Al.....	23
Nb.....	23
V.....	1,4
Zr.....	0,8
Mo.....	0,4
Si.....	0,4

Исследуемый сплав в исходном кованом состоянии обладает следующими механическими свойствами: предел прочности $\sigma_b = 1230$ МПа, предел текучести $\sigma_{0,2} = 1190$ МПа, относительное удлинение $\delta = 3,5$ %, микротвердость 420 ± 15 HV_{0,2}.

Микроструктура исходной заготовки в виде горячекованой плиты представлена на рис. 1. В ней обнаружены крупные β -зерна размером 300 ± 50 мкм, по границам которых располагаются глобулярная α_2 -фаза размером 10 ± 5 мкм, а также равномерно распределенная в объеме β -зерен игольчатая О-фаза длиной 8 ± 3 мкм и толщиной 1–3 мкм.

Плазменную сварку проникающей дугой [22] осуществляли при помощи источника питания РМІ-350 AC/DC TL (SBI, Австрия) на автоматизированном портале консольного типа. С целью размещения свариваемых заготовок в приспособлении, в котором защитный газ подводится в корень сварного шва, и для обеспечения равномерного движения плазмотрона с блоком защиты в места сварки приваривали фиксирующие планки. Образцы для ПС размерами $50 \times 25 \times 4$ мм вырезали из кованой плиты. Предваритель-

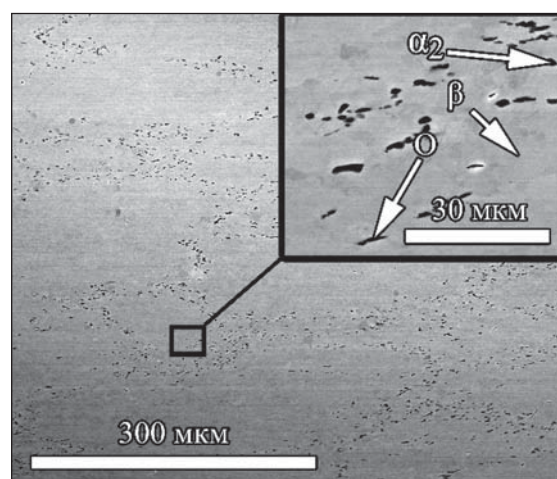


Рис. 1. Микроструктура горячекованой плиты из сплава ВТИ-4

Fig. 1. Microstructure of forged plate of the VTI-4 alloy

но вся поверхность образцов была отшлифована наждачной бумагой с размером зерна 68 мкм FEPA P № 220, а сопрягаемая поверхность в стыке — шлифовальными кругами FEPA P № 1000 (18 мкм).

Сварку пластин толщиной 4 мм из сплава ВТИ-4 проводили встык без зазора и присадочного материала. Ток проплавления, необходимый для образования отверстия в корне шва (замочной скважины), составлял 150–160 А и действовал 0,5 с. За счет возникающего проплавления осуществляется переход в режим проникающей дуги и производится сброс части энергии дуги. Основной сварочный ток в таком процессе снижается и составляет 140–150 А, напряжение на дуге — 21–22 В, скорость сварки — 20 м/ч, ток в конце сварки (в момент выхода на выводные планки) падает до 15–20 А. Поскольку использовались выводные неплавящиеся (медные) планки, то завершение процесса сварки происходило на минимальных токах. Расход плазмообразующего газа составлял 3 л/мин, защитного газа — 3 л/мин, а защитного газа для блока дополнительной защиты — 8 л/мин. В качестве плазмообразующего газа применялся аргон марки 5.0 (99,999 % Ar).

Взаимодействие сжатой дуги со сварочной ванной осуществляется в сформированной полости кратера. Величина и характер распределения силового воздействия сжатой дуги в сварочной ван-

не во многом определяют особенности процесса абляции фронта плавления, движения расплава, удержания жидкой ванны и в целом качество формирования корня шва.

Сварные соединения подвергали термической обработке в трубчатой печи раскладного типа RS80/300/13 («Nabertherm», Германия) по режиму закалка + старение: закалка при температуре 920 °С выдержкой 2 ч и охлаждением на воздухе с последующей выдержкой 6 ч при $t = 800$ °С и дальнейшим охлаждением на воздухе. Предварительно образцы загружали в печь с последующей 3-цикловой продувкой аргоном и откачкой вакуума. Нагрев осуществлялся в среде аргона с избыточным давлением.

Вырезку образцов для механических испытаний и микроструктурных исследований осуществляли на электроэрозионном станке Sodick VL400Q (Китай). Поверхность образцов шлифовали с использованием абразивных материалов Struers SiC FEPA P № 220–2000 (от 68 до 10 мкм) на оборудовании Метротест (Россия), Baipol Metco (Индия) и LaboPol-5 («Struers», Дания). Последующую полировку поверхности проводили на Struers MD Chem с использованием суспензии OP-S NonDry. Образцы для дальнейших микроструктурных исследований очищали от органики, частиц суспензии или абразива в ультразвуковой ванне марки 3404 («Сапфир», Россия) с ацетоном в течение 15 мин.

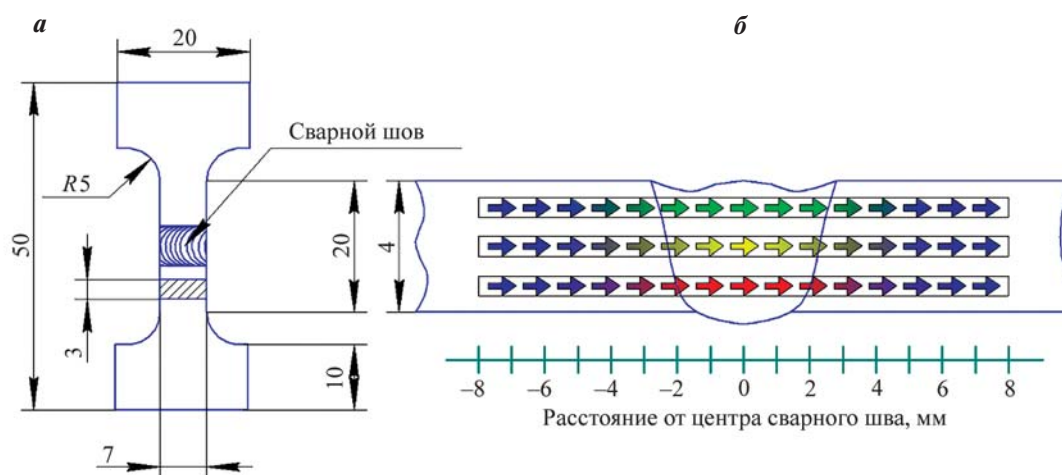


Рис. 2. Образцы для испытаний на одноосное растяжение из пластин ВТИ-4 после плазменной сварки (а) и область измерения микротвердости в поперечном сечении сварного соединения (б)

Размеры указаны в мм

Fig. 2. Samples for uniaxial tensile tests: from VTI-4 plates after K-PAW (a); area for measuring microhardness in the cross section of a welded joint of the VTI-4 alloy (b)

The dimensions are specified in millimeters

Микроструктуру исследовали с использованием электронного микроскопа Q600 3D (FEI, Чехия) со стандартным детектором Эверхарта—Торнли для вторичных и рассеянных электронов (SEM) и детектором обратнорассеянных электронов (BSE) при ускоряющем напряжении 20–30 кВ. EBSD-анализ проводили в режиме дифракции обратнорассеянных электронов со съемкой карты разориентировки зерен. Образцы для BSE-анализа фиксировали на приборном столике, имеющем наклон 45°, при помощи углеродного клея 502 (EMS, США) или струбицы, а для ETD-анализа использовали углеродный скотч NEM TAPE («Nisshin», Япония). Образец, дополнительно наклоненный под углом 25° (общий угол 70° к горизонтали), сканировали с шагом 3 мкм. Обработку и анализ данных осуществляли с помощью программного обеспечения OIM Analysis 9 (EDAX, США).

Испытания на одноосное растяжение сварных соединений проводили на оборудовании марки 5882 («Instron», Великобритания) при комнатной температуре со скоростью деформации 10^{-4} с⁻¹. Управление и сбор данных осуществляли в программном обеспечении Bluehill 2 («Instron», Великобритания). Схема и размеры образцов для испытаний на растяжение представлены на рис. 2, а. Для испытаний использовали не менее двух образцов основного материала, сварных соединений до и после термической обработки.

Микротвердость определяли на микрошлифах в поперечном сечении сварных соединений с использованием микротвердомера Виккерса 402MVD (Нидерланды) с нагрузкой 200 г и временем индентирования 10 с ($HV_{0,2}$) с шагом 0,2 мм. Микротвердость в поперечном сечении сварного соединения оценивали в 3 местах: в области ближе к валику, по середине сварного шва и ближе к корню шва (рис. 2, б). Управление и сбор данных осуществляли в программе Hardtest Wolpert Group (Нидерланды).

Результаты исследований

В табл. 1 приведены апробированные режимы плазменной сварки проникающей дугой пластин из сплава ВТИ-4 толщиной 4 мм. Выбор оптимальных условий ПС осуществляли на контрольном образце. Было обнаружено, что при малых токах не образуется канал проплавления, который приводит к нарушению процесса плазменной сварки проникающей дугой. В результате предварительных исследований было показано, что качественное сварное соединение было получено при ПС в режиме 4 (табл. 2): ток проплавления замочной скважины — 160 А, основной сварочный ток — 150 А, ток в конце сварки — 20 А. При этом ширина сварного шва (валика) составляет 6,0 мм, а корня шва — 3,0 мм. В полученных сварных соединениях наружные дефекты в виде пор и трещин отсутствуют (рис. 3). Таким образом, для последующих исследований использовали сварные соединения, полученные по режиму 4.

По краям сварного соединения имеются следы технологических планок, которые приваривались для фиксации образцов в приспособлении (рис. 3). В начале сварного шва имеется участок с наплывом, где формируется сквозное проплавление, а в его конце обнаружен участок с оплавлением кромки, образованный в результате отеснения жидкого металла к только что расплавленной сварочной ванне. Все обнаруженные дефекты носят технологический характер, устранение которых осуществляется с помощью выводных планок в начале и конце сварки.

Поперечная структура сварного шва, по данным BSE-SEM-анализа, представлена на рис. 4. Он имеет форму песочных часов («hourglass-shape»). При этом граница зоны плавления менее выгнута по сравнению со сварными соединениями после лазерной и электронно-лучевой сварки (рис. 4), так как плазменная дуга проходит сверху вниз, и

Таблица 1. Режимы плазменной сварки проникающей дугой пластин из сплава ВТИ-4 толщиной 4 мм

Table 1. The modes of keyhole plasma arc welding of the VTI-4 alloy plates with a thickness of 4 mm

№ режима	Ток проплавления замочной скважины, А	Основной сварочный ток, А	Ток в конце сварки, А	Расход плазмообразующего/защитного газов, л/мин
1	150	140	15	3/3
2	160	140	15	3/3
3	150	150	20	3/3
4	160	150	20	3/3

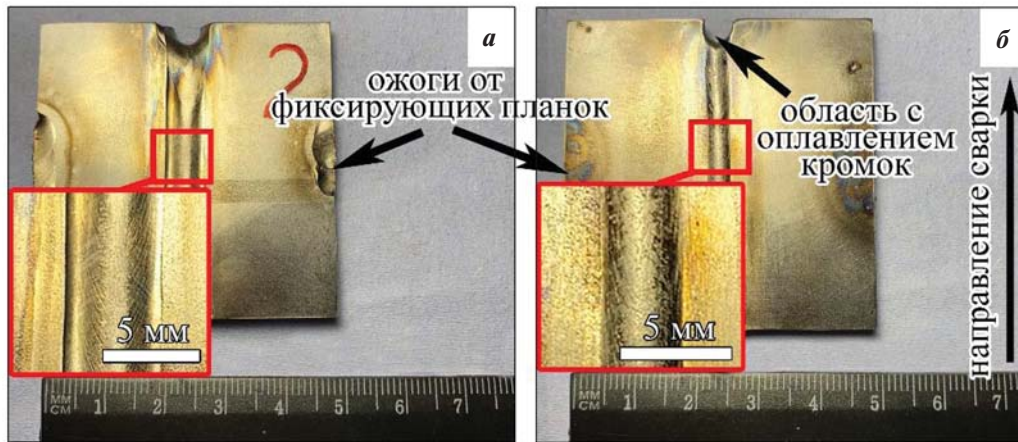


Рис. 3. Внешний вид сварного соединения из сплава ВТИ-4, полученного плазменной сваркой проникающей дугой по режиму 4

a – валик сварного шва; *б* – корень сварного шва

Fig. 3. Appearance of a welded joint of the VTI-4 alloy produced by K-PAW according to mode 4

a – weld bead; *б* – root of the weld

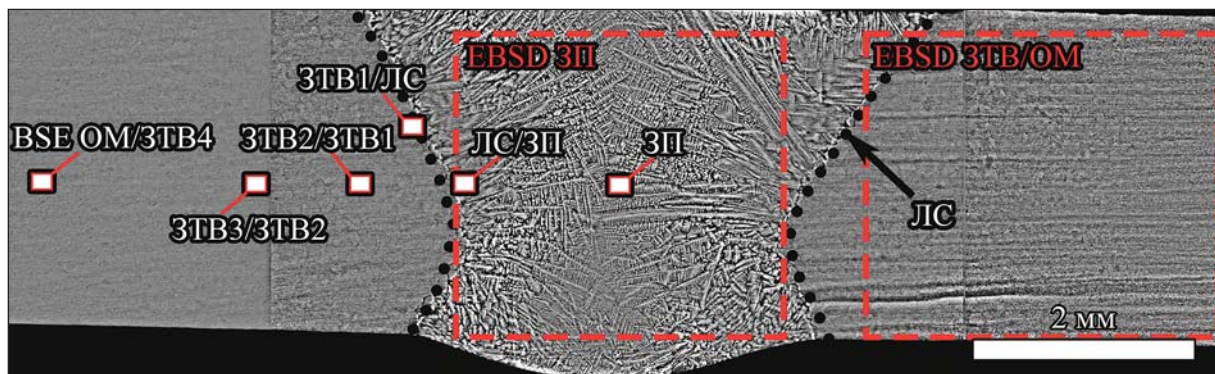


Рис. 4. Поперечное сечение сварного шва сплава ВТИ-4, полученного плазменной сваркой проникающей дугой, с разметкой областей съемки BSE- и EBSD-анализов (см. рис. 5 и 6)

Fig. 4. Cross-section of a weld of the VTI-4 alloy produced by K-PAW with marking of areas for BSE and EBSD microstructural analysis, which are presented in Fig. 5 and 6, respectively

Таблица 2. Фазовый состав зон сварного соединения из сплава ВТИ-4, полученного плазменной сваркой проникающей дугой с последующей термической обработкой

Table 2. Phase composition of the zones of the welded joint of the VTI-4 alloy obtained by K-PAW with subsequent heat treatment

Фазы	Содержание, %					
	3П	3ТВ1	3ТВ2	3ТВ3	3ТВ4	ОМ
α_2	—	<1	6,5	7,8	9,0	10,3
О	46,0	43,0	44,0	44,0	45,0	46,0
β	54,0	57,0	49,5	48,2	46,0	43,7

в результате этого тепло более равномерно распределяется по поперечному сечению центральной и корневой частей шва.

В сварном соединении можно выделить 3 основные зоны: зона сварного шва, или зона плавления (ЗП), зона термического влияния (ЗТВ) и основной металл (ОМ) (рис. 4–6). Зона плавления состоит из крупных дендритов β -фазы столбчатой формы, ориентированных в направлении, перпендикулярном линии сплавления (ЛС) протяженностью в среднем ~ 750 мкм (рис. 6, *a*). По данным EBSD-анализа в середине шва были обнаружены крупные равноосные кристаллиты диаметром 350 ± 50 мкм, что связано с большим объемом жидкой ванны и уменьшением скорости теплоотвода

из центральной части шва [23]. Из-за повышенной скорости охлаждения ЗП не происходит образования O - или α_2 -фаз [24]. Помимо этого, высокое содержание Nb также способствует стабилизации

β -фазы [25]. При этом внутренние поры как в ЗП, так и на границе линии сплавления не обнаружены (рис. 5, а, б). В околошовной зоне на линии сплавления формируются крупные глобуляр-

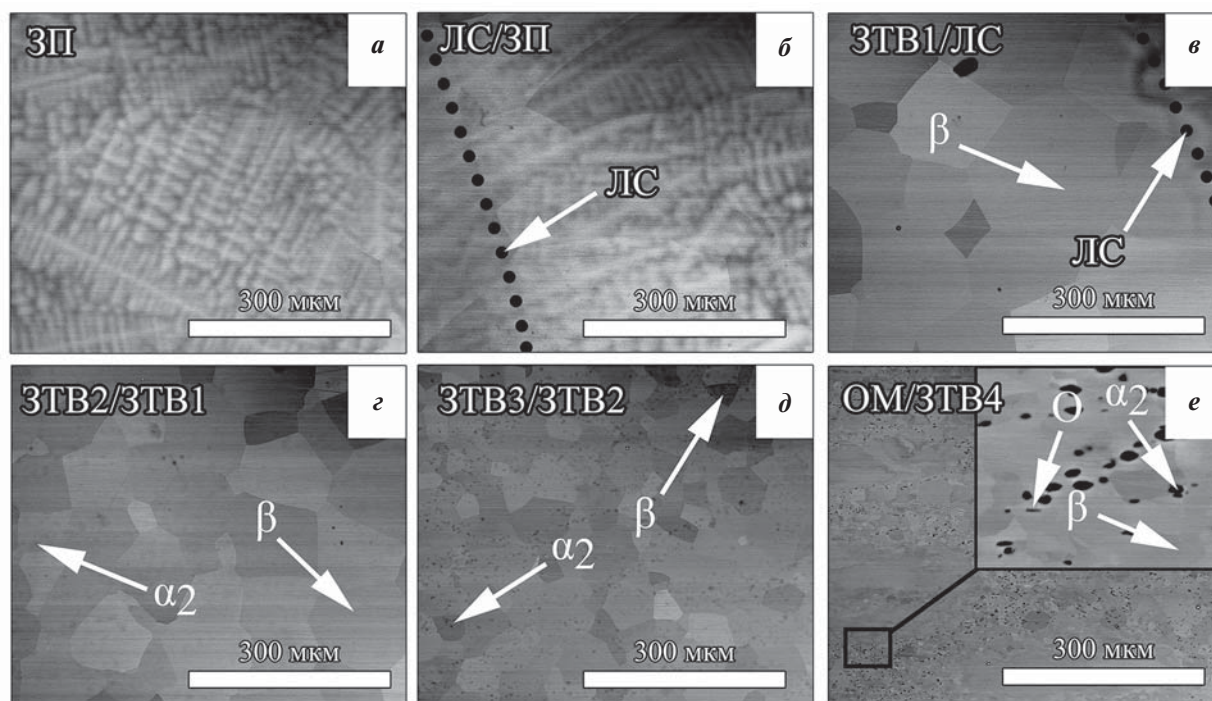


Рис. 5. Результаты BSE-анализа микроструктуры в поперечном сечении сварного соединения из сплава ВТИ-4, полученного плазменной сваркой проникающей дугой

а – зона плавления (ЗП); б – линия сплавления (ЛС); в – ЗТВ1; г – ЗТВ2; д – ЗТВ3; е – ЗТВ4 и основной материал (ОМ)

Fig. 5. BSE analysis of the microstructure in the cross section of the welded joint of the VTI-4 alloy produced by K-PAW

а – fusion zone (FZ); б – fusion line (FL); в – HAZ1; г – HAZ2; д – HAZ3; е – HAZ4 and base material (BM)

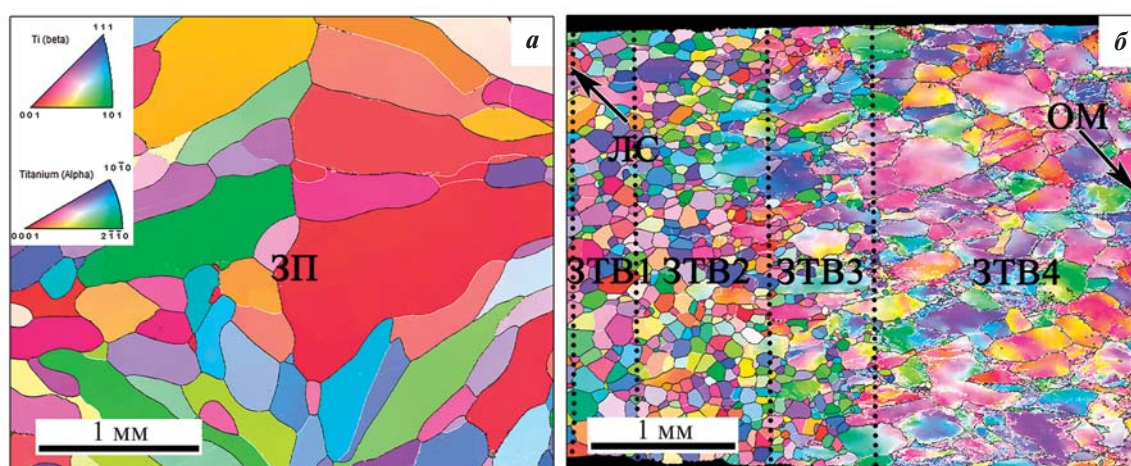


Рис. 6. EBSD-карты сварного соединения из сплава ВТИ-4 в поперечном сечении сварного шва, полученного плазменной сваркой проникающей дугой

а – центр сварного шва; б – участок от зоны плавления до основного металла

Fig. 6. EBSD analysis of a welded joint of VTI-4 alloy in the cross section of the weld obtained by K-PAW

а – center of the weld; б – from the fusion zone to the base metal

ные β -зерна со средним размером $\approx 160 \pm 100$ мкм. В ЗТВ на расстоянии $3,5 \pm 0,5$ мм от центра сварного шва наблюдаются более мелкие равноосные зерна, средний размер которых составляет $\approx 100 \pm 40$ мкм (область ЗТВ3, рис. 6, б).

Структуру ЗТВ после плазменной сварки проникающей дугой в зависимости от фазового состава и морфологии фаз можно разделить на 4 области. В зоне ЗТВ1, близкой к линии сплавления, наблюдаются крупные зерна β -фазы диаметром 60–260 мкм (см. рис. 5, в). Здесь α_2 - и О-фазы полностью растворились при нагреве в процессе сварки, а при охлаждении обратного превращения не произошло. В областях ЗТВ2 и ЗТВ3 глобулярная α_2 -фаза частично сохранилась, поскольку для завершения $\alpha_2 \rightarrow \beta$ -превращения требуются более высокие температуры [25]. В то же время крупные зерна β -фазы имеют размер 40–160 мкм (рис. 5, г, д). ЗТВ4 состоит из β -, О- и α_2 -фаз (рис. 5, е). При этом, в отличие от ОМ, в ней при нагреве О-фаза частично превращается в β -фазу, в то время как α_2 -фаза в основном сохраняется.

Переход от зоны ЗТВ2 к ЗТВ3 и ЗТВ4 постепен-

ный и сопровождается возникновением α_2 -фазы и увеличением ее доли в структуре. При переходе от ЗТВ4 к ОМ содержание О-фазы возрастает. Близкие по фазовому составу, морфологии и размеру фаз зоны термического влияния также наблюдались ранее в работах [25–27].

В процессе термообработки в ЗП выделилась игольчатая О-фаза длиной 1,1–2,9 мкм и толщиной $0,21 \pm 0,15$ мкм (рис. 7, а). В ЗТВ1 по границам крупных β -зерен сформировались выделения α_2 -фазы размером $0,6 \pm 0,2$ мкм (рис. 7, б), общая объемная доля которых не превышала 1 %, а внутри β -зерен — частицы О-фазы длиной 0,8–2,1 мкм. В ЗТВ2 также наблюдались выделения игольчатой О-фазы и α_2 -фазы внутри и по границам β -зерен соответственно. Кроме того, внутри β -зерен обнаружены глобулярные частицы α_2 -фазы (рис. 7, в, г). В ЗТВ4 также зафиксированы близкие к равноосной форме частицы α_2 -фазы диаметром 0,7–3,5 мкм, расположенные по границам β -зерен, и игольчатые частицы О-фазы длиной 1,1–2,4 мкм внутри β -зерен (рис. 7, д). В области ОМ присутствует большое количество частиц глобулярной

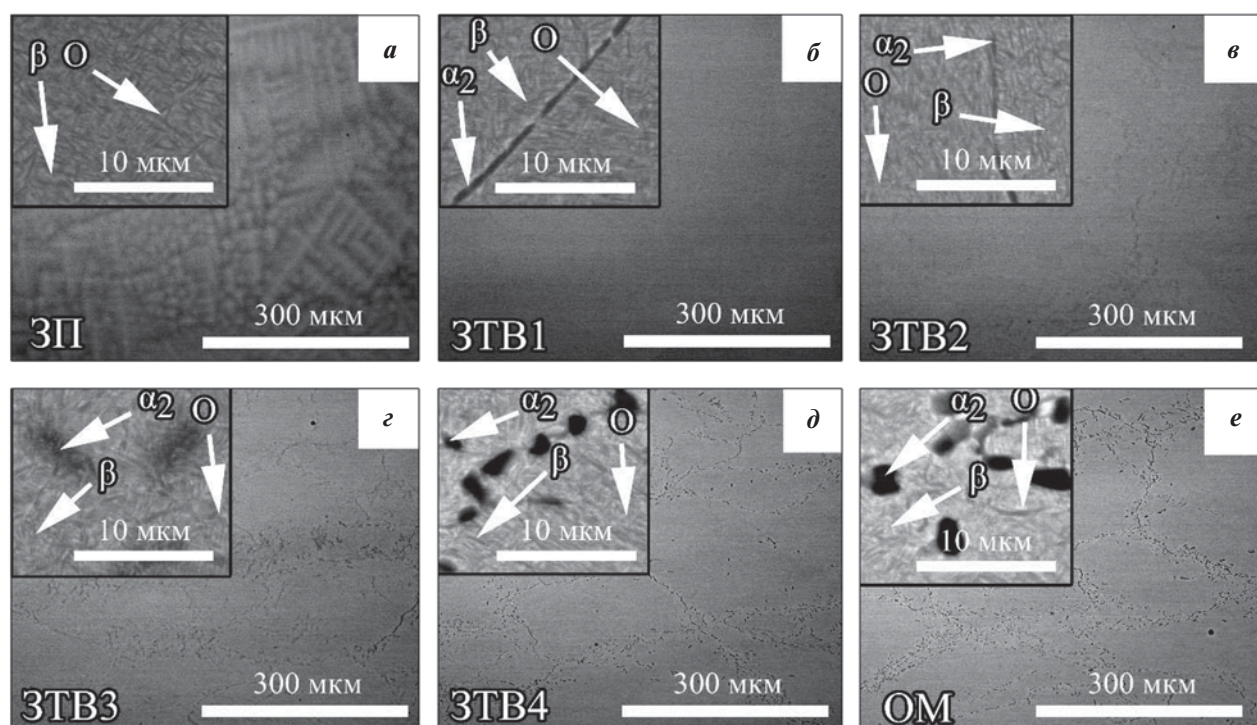


Рис. 7. Результаты BSE-анализа микроструктуры в поперечном сечении сварного соединения из сплава ВТИ-4, полученного плазменной сваркой проникающей дугой с последующей термической обработкой

а — зона плавления (ЗП); б — ЗТВ1; в — ЗТВ2; г — ЗТВ3; д — ЗТВ4; е — основной металл (ОМ)

Fig. 7. The results of the BSE analysis of the microstructure in the cross-section of the welded joint of the VTI-4 alloy, obtained by K-PAW followed by heat treatment

а — fusion zone (FZ); б — HAZ1; в — HAZ2; г — HAZ3; д — HAZ4; е — base metal (BM)

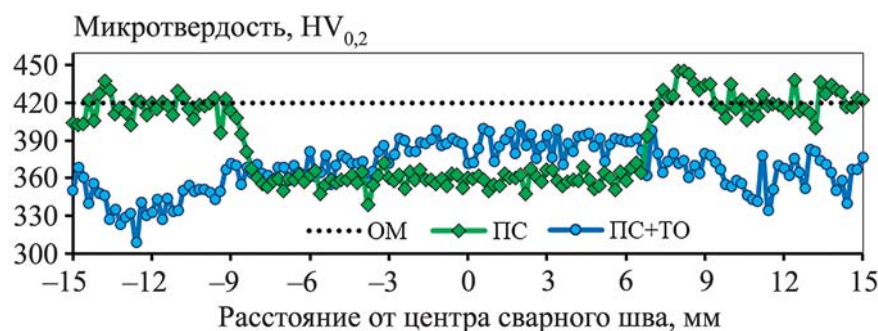


Рис. 8. Усредненные значения микротвердости исходной заготовки (ОМ) и сварных соединений из сплава ВТИ-4 в поперечном сечении сварного шва, полученных плазменной сваркой проникающей дугой (ПС) с последующей термической обработкой (ПС + ТО)

Fig. 8. Microhardness of the initial plate ($HV_{0.2}$ BM) and welded joints of the VTI-4 alloy in the cross section of the weld obtained by K-PAW ($HV_{0.2}$ K-PAW) with subsequent heat treatment ($HV_{0.2}$ K-PAW + HT) [K-PAW – keyhole plasma arc welding, HT – heat treatment]

α_2 -фазы размером 1,2–4,5 мкм, преимущественно по границам первичных β -зерен (рис. 7, e). Зона ОМ отличается от ЗТВ4 меньшим содержанием β -фазы и повышенным — О- и α_2 -фаз: соответственно 43,7 %, 46,0 % и 10,3 % против 46,0 %, 45,0 % и 9,0 % в ЗТВ4.

Распределение микротвердости по поперечному сечению сварного шва приведено на рис. 8. Ширина зоны плавления составляет 3–6 мм и на графиках находится в пределах –3 и 3 мм, при этом микротвердость составляет $360 \pm 15 HV_{0.2}$. Зона термического влияния распространяется на несколько миллиметров в обе стороны, и величина микротвердости приближается к значениям ОМ ($420 \pm 15 HV_{0.2}$). Таким образом, ширина ЗТВ составляет 4–5 мм.

Следует отметить, что профиль микротвердости на различных уровнях сварного шва остается практически одинаковым. Известно [28], что для сплавов Ti_2AlNb дисперсионное упрочнение О-фазы является основным механизмом упрочнения. Поэтому из-за отсутствия О-фазы микротвердость самая низкая в ЗП и ЗТВ1 непосредственно после сварки, однако по мере перехода от ЗП к ОМ она возрастает [29].

После термообработки (закалка + старение) уровень микротвердости в ЗП и ЗТВ1 несколько увеличивается — до $382 \pm 20 HV_{0.2}$ (рис. 8). В то же время в ЗТВ3 и ОМ наблюдается ее уменьшение до 310–380 $HV_{0.2}$. Профиль твердости тесно связан со структурным состоянием в каждой зоне. Ее повышение в ЗП связано прежде всего с выделением мелкодисперсной О-фазы во время ТО [24; 28]. Однако в ОМ и ЗТВ4 было заметное снижение микротвердости, что можно объяснить смягчающим

эффектом статического возврата и рекристаллизацией [30].

Диаграммы растяжения образцов, вырезанных из исходной кованой заготовки, а также сварного соединения до и после ТО представлены на рис. 9. Прочностные свойства сварного соединения без ТО находятся на уровне выше 80 % от показателей исходной заготовки ($\sigma_B = 1020$ МПа, $\sigma_{0.2} = 1010$ МПа), однако пластичность сварного шва существенно ниже (0,5 %), что может быть вызвано формированием крупных дендритов β -фазы в ЗП [31]. Прочностные свойства сварного соединения после ТО достигают уровня выше 90 % исходного состояния ($\sigma_B = 1120$ МПа, $\sigma_{0.2} = 1090$ МПа). Таким образом, термическая обработка способствует повышению механических свойств на ≈ 10 % относительно сварных соединений, полученных в условиях плазменной сварки без последующей ТО. При

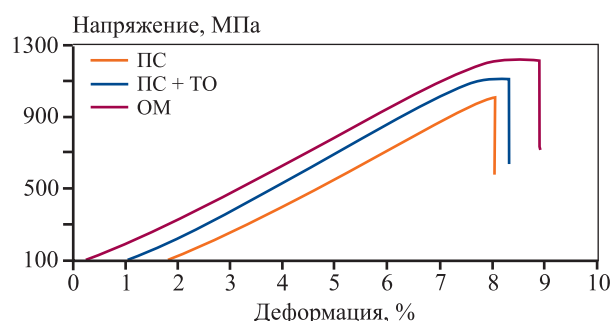


Рис. 9. Диаграммы растяжения основного металла (ОМ), сварного соединения (ПС) из сплава ВТИ-4, полученного плазменной сваркой с последующей термической обработкой (ПС + ТО)

Fig. 9. Tensile diagram of the base metal (BM), welded joint (K-PAW) of the VTI-4 alloy with subsequent heat treatment (K-PAW + HT) obtained by K-PAW

этом относительное удлинение сварного соединения достигло 2,1 %.

Излом основного металла после испытаний на растяжение в большей своей части тоже имеет ручьбистый рельеф, однако выявляются участки вязкого разрушения с образованием ямок и фасеток квазихрупкого скола, чем и обусловлена большая пластичность материала (рис. 10, в, г). В сварном соединении разрушение происходит по ЗП, и на поверхности излома наблюдается ручьбистый ре-

льеф (рис. 10, а, б). Микротрещин и пор, которые могли вскрыться или оказаться очагом разрушения, не обнаружено.

Наблюдаемый излом характерен для сварных швов со структурой β -фазы [24; 25], где при разрушении происходит расщепление трещины в основании ручьбистого узора. В данном случае транскристаллитное хрупкое разрушение объясняет низкую пластичность материала [31]. Сварные соединения после ТО разрушаются по смешанному

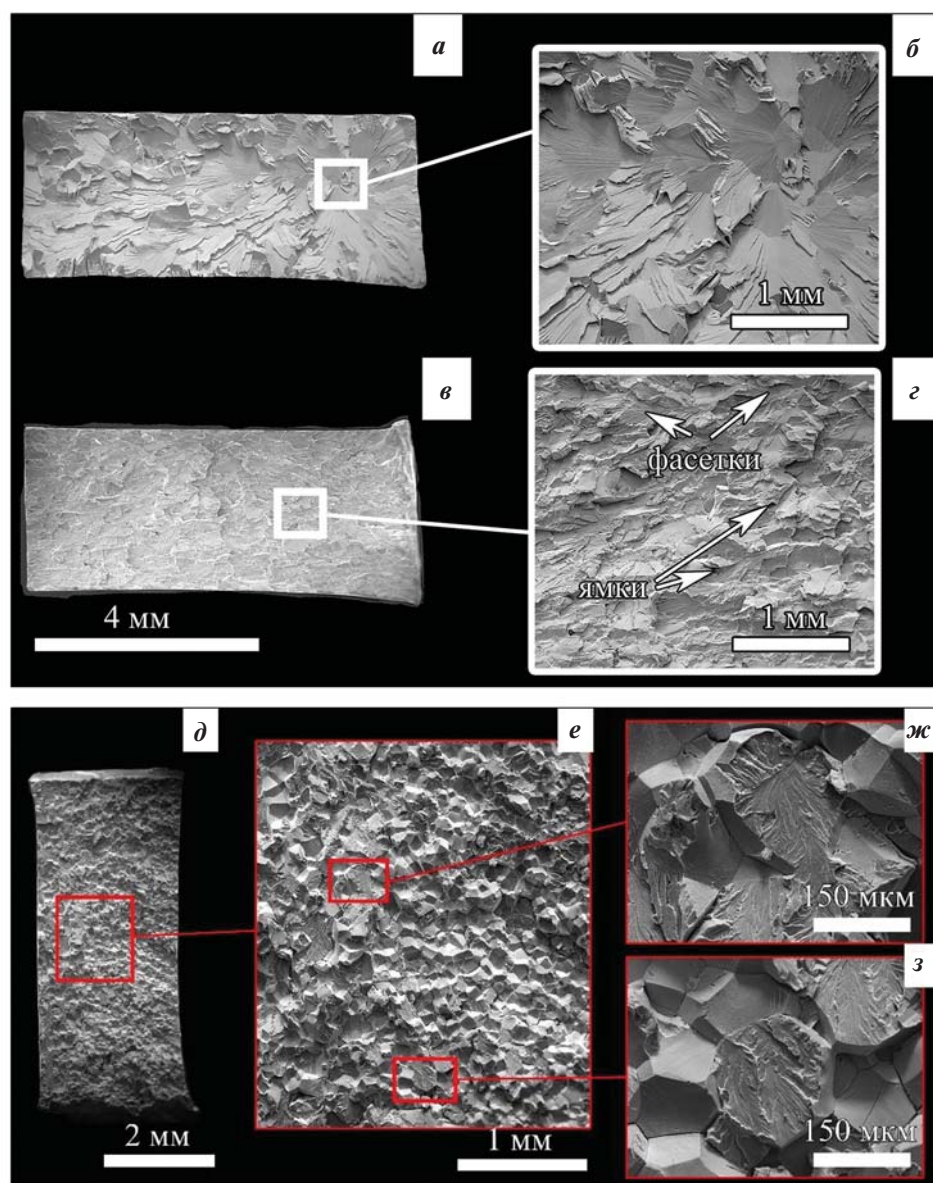


Рис. 10. Поверхности разрушения образцов после испытаний на растяжение: общий вид и микростроение изломов сварного соединения (а, б), основного металла (в, г) и сварного соединения после термообработки (д–з)

Fig. 10. Morphology of fracture surface of samples after tensile tests: а – general view of the fracture of the welded joint (WJ); б – morphology of the fracture surface of the WJ; в – general view of the fracture of the base metal (BM); г – morphology of the fracture surface of the BM; д – general view of the fracture of the WJ after heat treatment (HT); е–з – morphology of the fracture surface of the WJ after HT

механизму интер- и транскристаллитного разрушения (рис. 10, д–з). Местом разрушения является граница (линия сплавления) между зонами сварного шва и ЗТВ1. Очевидно, выделение О-фазы в ЗП способствовало упрочнению сварного шва, и разрушение произошло на участке ЛС/ЗТВ1. На поверхности излома образцов наблюдаются трещины по границам крупных зерен β -фазы (рис. 10, ж, з), а также фасетки транскристаллитного разрушения.

Таким образом, по сравнению с аргонодуговой сваркой сплавов на основе Ti_2AlNb [8; 32], при ПС сохраняется крупная дендритная структура сварного шва, однако за счет увеличения толщины свариваемого металла и скорости сварки производительность процесса получения неразъемных соединений резко возрастает. Кроме того, после термической обработки достигаются механические свойства сварных соединений, близкие к уровню основного металла (>90 %).

По сравнению с лазерной сваркой сплава на основе орторомбического алюминидов титана ВТИ-4, близкого по структуре и свойствам исходных заготовок [15], при ПС обеспечивается отсутствие пористости сварного шва за счет особенности динамического воздействия плазменной дуги в процессе сварки. Несмотря на крупную дендритную структуру сварного шва при плазменной сварке проникающей дугой (~750 мкм), уровень механических свойств таких плотных, бездефектных (отсутствие пор) сварных соединений близок к сварным швам, полученным импульсной лазерной сваркой [15].

Заключение

В рамках проведенного исследования определен режим плазменной сварки проникающей дугой пластин толщиной 4 мм из сплава ВТИ-4 для получения бездефектного сварного соединения, которое состоит из зоны плавления, зоны термического влияния и основного металла. В свою очередь, структуру ЗТВ после сварки в зависимости от фазового состава и морфологии фаз можно разделить на следующие области: ЗТВ1 — зона крупных зерен β -фазы вблизи линии сплавления; ЗТВ2 — зона крупных зерен β -фазы с частицами α_2 -фазы; ЗТВ3 — зона с более фрагментированными зернами β -фазы с сохранением большого количества α_2 -фазы; ЗТВ4 — зона, имеющая в составе β -, α_2 - и О-фазы.

Микротвердость сварного шва в зоне плавления

соответствует $360 \pm 15 \text{ HV}_{0,2}$, а после ТО (закалка при $t = 920^\circ\text{C}$, выдержка 2 ч, охлаждение на воздухе, старение при 800°C , $\tau = 6$ ч, охлаждение на воздухе) она возрастает до $382 \pm 20 \text{ HV}_{0,2}$ из-за упрочнения при выделении мелкодисперсных частиц О-фазы. Прочностные свойства сварного соединения после термической обработки находятся на уровне выше 90 % от параметров исходной кованой заготовки ($\sigma_b = 1120 \text{ МПа}$, $\sigma_{0,2} = 1090 \text{ МПа}$), при этом пластичность приближается к исходному состоянию ($\delta = 2,1 \%$).

Список литературы/References

1. Goyal K., Bera C., Sardana N. Temperature-dependent structural, mechanical, and thermodynamic properties of B2-phase Ti_2AlNb for aerospace applications. *Journal of Materials Science*. 2022;57(41):19553–19570. <https://doi.org/10.1007/s10853-022-07788-3>
2. Shagiev M.R., Galeev R.M., Valiakhmetov O.R. Ti_2AlNb -Based intermetallic alloys and composites. *Materials Physics and Mechanics*. 2017;33(1):12–18. https://doi.org/10.18720/MPM.3312017_2
3. Nandy T.K., Banerjee D. Creep of the orthorhombic phase based on the intermetallic Ti_2AlNb . *Intermetallics*. 2000;8(8):915–928. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(00\)00059-5](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(00)00059-5)
4. Emura S., Araoka A., Hagiwara M. B2 grain size refinement and its effect on room temperature tensile properties of a Ti–22Al–27Nb orthorhombic intermetallic alloy. *Scripta Materialia*. 2003;48:629–634. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(02\)00462-1](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(02)00462-1)
5. Kim Y.-W., Dimiduk D.M. Progress in the understanding of gamma titanium aluminides. *Journal of Minerals, Metals & Materials Society*. 1991;43:40–47. <https://doi.org/10.1007/BF03221103>
6. Kumpfert J., Leyens C. Orthorhombic titanium aluminides: Intermetallics with improved damage tolerance. In: *Titanium and Titanium Alloys — Fundamentals and Applications*. GmbH & Co.: Wiley–VCH Verlag, 2005. P. 59–88. <https://doi.org/10.1002/3527602119.ch3>
7. Li Y.-J., Wu A.-P., Li Q., Zhao Y., Zhu R.-C., Wang G.-Q. Effects of welding parameters on weld shape and residual stresses in electron beam welded Ti_2AlNb alloy joints. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2019;29(1):67–76. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(18\)64916-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(18)64916-7)
8. Liu X., Shao L., Ji Y., Zhao H., Wan X. Ultrasonic frequency pulse tungsten inert gas welding of Ti_2AlNb -based alloy. *Chinese Journal of Rare Metals*. 2014;38(4):541–547. <https://doi.org/10.13373/j.cnki.cjrm.2014.04.001>

9. Shao L., Wu S., Datye A., Zhao H., Petterson M., Peng W. Microstructure and mechanical properties of ultrasonic pulse frequency tungsten inert gas welded Ti–22Al–25Nb (at.%) alloy butt joint. *Journal of Materials Processing Technology*. 2018;259:416–423. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2018.03.018>
10. Bu Z., Ma X., Li R., Wu J., Li J. Effect of pressure on microstructure and mechanical properties of diffusion bonded joints of Ti₂AlNb alloy. *Journal of Aeronautical Materials*. 2023;43:51–58. <https://doi.org/10.11868/j.issn.1005-5053.2022.000162>
11. Niu T., Jiang B., Zhang N., Wang Y. Microstructure and mechanical properties of Ti–Ti₂AlNb interface. *Composites and Advanced Materials*. 2021;30:1–7. <https://doi.org/10.1177/2633366X20929>
12. Chen X., Zhang Z., Xie F., Wu X., Ma T., Li W., Sun D. Optimizing the integrity of linear friction welded Ti₂AlNb alloys. *Metals*. 2021;11(5):802. <https://doi.org/10.3390/met11050802>
13. Cui D., Wu Q., Jin F., Xu C., Wang M., Wang Z., Li J., He F., Li J., Wang J. Heterogeneous deformation behaviors of an inertia friction welded Ti₂AlNb joint: an in-situ study. *Acta Metallurgica Sinica*. 2023;36(4):611–622. <https://doi.org/10.1007/s40195-022-01477-5>
14. Panov D., Naumov S., Stepanov N., Sokolovsky V., Volokitina E., Kashaev N., Ventzke V., Dinse R., Riekehr S., Povolayaeva E., Nochovna N., Alekseev E., Zhrebtsov S., Salishchev G. Effect of pre-heating and post-weld heat treatment on structure and mechanical properties of laser beam-welded Ti₂AlNb-based joints. *Intermetallics*. 2022;143:107466. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2022.107466>
15. Наумов С.В., Панов Д.О., Черниченко Р.С., Соколовский В.С., Волокитина Е.И., Степанов Н.Д., Жеребцов С.В., Алексеев Е.Б., Ночовная Н.А., Салищев Г.А. Структура и механические свойства сварных соединений из сплава на основе орторомбического алюминид титана ВТИ-4, полученных импульсной лазерной сваркой. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2023;29(2):57–73. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-2-57-73>
Naumov S.V., Panov D.O., Chernichenko R.S., Sokolovsky V.S., Volokitina E.I., Stepanov N.D., Zhrebtsov S.V., Alekseev E.B., Nochovna N.A., Salishchev G.A. Structure and mechanical properties of welded joints from alloy based on VTI-4 orthorhombic titanium aluminide produced by pulse laser welding. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2023;29(2):57–73. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-2-57-73>
16. Lei Z., Zhang K., Zhou H., Ni L., Chen Y. A comparative study of microstructure and tensile properties of Ti₂AlNb joints prepared by laser welding and laser-additive welding with the addition of filler powder. *Journal of Materials Processing Technology*. 2018;255:477–487. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2017.12.044>
17. Bu Z., Wu J., Ma X., Li Z., Li J. Microstructure and mechanical properties of electron beam welded joints of Ti₂AlNb alloy. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2022;20:5329–5337. <https://doi.org/10.1007/s11665-022-07514-9>
18. Li L., Fu P., Zhao T., Tang Z., Mao Z. Effect of pre-heating on the microstructure evolution and mechanical properties of electron beam welded Ti₂AlNb alloy. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2022;32(8):3648–3657. <https://doi.org/10.1007/s11665-022-07346-7>
19. Li Y., Zhao Y., Li Q., Wu A., Zhu R., Wang G. Effects of welding condition on weld shape and distortion in electron beam welded Ti₂AlNb alloy joints. *Materials & Design*. 2017;114:226–233. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.11.083>
20. Short A.B. Gas tungsten arc welding of $\alpha + \beta$ titanium alloys: A review. *Materials Science and Technology*. 2009;25(3):309–324. <https://doi.org/10.1179/174328408X389463>
21. Li Z., Cui Y., Yu Z., Liu C. In-situ fabrication of Ti₂AlNb-based alloy through double-wire arc additive manufacturing. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021;876:160021. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160021>
22. Шицын Ю.Д., Тюткин Ю.М. Взаимодействие сжатой дуги с полостью кратера при плазменной сварке проникающей дугой. *Сварочное производство*. 1994;6:32–33.
Shchitsyn Yu.D., Tytkin Yu.M. Interaction of a compressed arc with a crater cavity during keyhole plasma arc welding. *Svarochnoe proizvodstvo*. 1994;6:32–33. (In Russ.).
23. Stefanescu D.M., Ruxanda R. Solidification structures of titanium alloys. In: *ASM Handbook Metallography and Microstructures*. 2004. P. 116–126. <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v09.a0003728>
24. Wu J. Xu L., Lu Z., Cui Y., Yang R. Preparation of powder metallurgy Ti–22Al–24Nb–0.5Mo alloys and electron beam welding. *Acta Metallurgica Sinica*. 2016;52(9):1070–1078. <https://doi.org/10.11900/0412.1961.2016.00019>
25. Zhang K., Lei Z., Chen Y., Yang K., Bao Y. Heat treatment of laser-additive welded Ti₂AlNb joints: Microstructure and tensile properties. *Materials Science and Engineering: A*. 2019;744:436–444. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.12.058>
26. Zhang K., Ni L., Lei Z., Chen Y., Hu X. Microstructure and tensile properties of laser welded dissimilar Ti–22Al–27Nb and TA15 joints. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2016;87:1685–1692. <https://doi.org/10.1007/s00170-016-8579-3>

27. Wang L., Sun D., Li H., Gu X., Shen C. Microstructures and mechanical properties of a laser-welded joint of Ti₃Al–Nb alloy using pure Nb filler metal. *Metals*. 2018;8(10):785.
<https://doi.org/10.3390/met8100785>
28. Chen X., Xie F.Q., Ma T.J., Li W.Y., Wu X.Q. Effects of post-weld heat treatment on microstructure and mechanical properties of linear friction welded Ti₂AlNb alloy. *Materials & Design*. 2016;94:45–53.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.01.017>
29. Chen W., Chen Z.Y., Wu C.C., Li J.W., Tang Z.Y., Wang Q.J. The effect of annealing on microstructure and tensile properties of Ti–22Al–25Nb electron beam weld joint. *Intermetallics*. 2016;75:8–14.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2016.02.006>
30. Jiao X., Kong B., Tao W., Liu G., Ning H. Effects of annealing on microstructure and deformation uniformity of Ti–22Al–24Nb–0.5Mo laser-welded joints. *Materials & Design*. 2017;130:166–174.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.05.005>
31. Lei Z., Zhou H., Chen Y., Zhang K., Li B. A comparative study of deformation behaviors between laser-welded joints and base metal of Ti–22Al–24.5Nb–0.5Mo alloy. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2019;28(8):5009–5020.
<https://doi.org/10.1007/s11665-019-04224-7>
32. Lu B., Yin J., Wang Y., Yang R. Gas tungsten arc welding of Ti₂AlNb based alloy sheet. In: *Proc. 12th World Conf. Titan* (China, Beijing, 19–24 June 2011). 2012. Vol. 1. P. 816–818.

Информация об авторах

Станислав Валентинович Наумов — к.т.н., доцент кафедры материаловедения и нанотехнологий (МиН), ст. науч. сотрудник лаборатории объемных наноструктурных материалов (ОНМ), Белгородский государственный национальный исследовательский университет (НИУ «БелГУ»).

<https://orcid.org/0000-0002-4084-8861>

E-mail: NaumovStanislav@yandex.ru

Дмитрий Олегович Панов — к.т.н., доцент кафедры МиН, ст. науч. сотрудник лаборатории ОНМ, НИУ «БелГУ».

<https://orcid.org/0000-0002-8971-1268>

E-mail: dimmak-panov@mail.ru

Руслан Сергеевич Черниченко — мл. науч. сотрудник лаборатории ОНМ, НИУ «БелГУ».

<https://orcid.org/0000-0002-8619-0700>

E-mail: chernichenko@bsu.edu.ru

Виталий Сергеевич Соколовский — к.т.н., науч. сотрудник лаборатории ОНМ, НИУ «БелГУ».

<https://orcid.org/0000-0001-5607-2765>

E-mail: sokolovskiy@bsu.edu.ru

Геннадий Алексеевич Салишев — д.т.н., профессор кафедры МиН, зав. лабораторией ОНМ, НИУ «БелГУ».

<https://orcid.org/0000-0002-0815-3525>

E-mail: salishchev_g@bsu.edu.ru

Евгений Борисович Алексеев — к.т.н., начальник сектора Всероссийского научно-исследовательского института авиационных материалов Национального исследовательского центра «Курчатовский институт».

Scopus-ID: 56581528500

E-mail: hiten_@mail.ru

Сергей Дмитриевич Неулыбин — к.т.н., руководитель лаборатории методов создания и проектирования систем «Материал–Технология–Конструкция», Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ).

<https://orcid.org/0000-0003-1846-1502>

E-mail: sn-1991@mail.ru

Information about the authors

Stanislav V. Naumov — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department of Materials Science and Nanotechnology (MSN), Senior Research Scientist of the Laboratory of Bulk Nanostructured Materials (BNM), Belgorod National Research University (BSU).

<https://orcid.org/0000-0002-4084-8861>

E-mail: NaumovStanislav@yandex.ru

Dmitrii O. Panov — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department MSN, Senior Research Scientist of the Laboratory BNM, BSU.

<https://orcid.org/0000-0002-8971-1268>

E-mail: dimmak-panov@mail.ru

Ruslan S. Chernichenko — Junior Researcher of the Laboratory BNM, BSU.

<https://orcid.org/0000-0002-8619-0700>

E-mail: chernichenko@bsu.edu.ru

Vitaly S. Sokolovskiy — Cand. Sci. (Eng.), Research Scientist of the Laboratory BNM, BSU.

<https://orcid.org/0000-0001-5607-2765>

E-mail: sokolovskiy@bsu.edu.ru

Gennady A. Salishchev — Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department MSN, Head of the Laboratory BNM, BSU.

<https://orcid.org/0000-0002-0815-3525>

E-mail: salishchev_g@bsu.edu.ru

Evgeny B. Alekseev — Cand. Sci. (Eng.), Head of the Sector of All-Russia Institute of Aviation Materials of the National Research Center “Kurchatov Institute”.

Scopus-ID: 56581528500

E-mail: hiten_@mail.ru

Sergey D. Neulybin — Cand. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory of methods for creating and designing systems “Material–Technology–Design”, Perm National Research Polytechnic University (PNRPU).

<https://orcid.org/0000-0003-1846-1502>

E-mail: sn-1991@mail.ru

Дмитрий Сергеевич Белинин — к.т.н., доцент кафедры сварочного производства, метрологии и технологии материалов (СПМТМ), ПНИПУ.

<https://orcid.org/0000-0001-5462-0908>

E-mail: 5ly87@mail.ru

Юрий Дмитриевич Щицын — д.т.н., профессор, зав. кафедрой СПМТМ, ПНИПУ.

<https://orcid.org/0000-0002-3499-4184>

E-mail: schicin@pstu.ru

Василий Васильевич Лукьянов — к.т.н., начальник отдела сложнопрофильного формообразования, НПА «Технопарк АТ».

<https://orcid.org/0009-0006-3621-3966>

E-mail: lukianovv@bk.ru

Dmitry S. Belinin — Cand. Sci. (Eng.), Associate Prof. of the Department of Welding, Metrology and Materials Engineering (WMME), PNRPU.

<https://orcid.org/0000-0001-5462-0908>

E-mail: 5ly87@mail.ru

Yuri D. Shchitsyn — Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Department WMME, PNRPU.

<https://orcid.org/0000-0002-3499-4184>

E-mail: schicin@pstu.ru

Vasily V. Lukianov — Cand. Sci. (Eng.), Head of the Department of Complex-Profile Shaping, NPA “Technopark AT”.

<https://orcid.org/0009-0006-3621-3966>

E-mail: lukianovv@bk.ru

Вклад авторов

С.В. Наумов — формирование основной концепции, планирование и проведение экспериментальных работ, подготовка текста, формулировка выводов.

Д.О. Панов — организация и проведение микроструктурных исследований, подготовка текста статьи, корректировка выводов.

Р.С. Черниченко — проведение механических испытаний образцов, анализ результатов исследований.

В.С. Соколовский — подготовка образцов для экспериментов, проведение EBSD-анализа.

Г.А. Салищев — научное руководство, постановка цели и задач работы, участие в обсуждении результатов, правка статьи.

Е.Б. Алексеев — изготовление исходного сплава для экспериментов.

С.Д. Неулыбин — руководство и проведение сварочно-технологических работ, участие в обсуждении результатов, корректировка текста статьи.

Д.С. Белинин — подготовка образцов и проведение сварочно-технологических работ.

Ю.Д. Щицын — обеспечение ресурсами, участие в обсуждении результатов сварочно-технологических работ.

В.В. Лукьянов — обеспечение ресурсами, планирование экспериментальных работ.

Contribution of the authors

S.V. Naumov — formation of the main concept, planning and conducting experiments, writing the text, formulation of the conclusions.

D.O. Panov — organization and conducting of microstructural studies, writing the text, correction of the text and conclusions.

R.S. Chernichenko — carrying out mechanical tests of samples, analysis of the research results.

V.S. Sokolovsky — preparing samples for experiments, conducting EBSD analysis.

G.A. Salishchev — scientific guidance, goal and objectives of the study, participating in the discussion of the results, correcting the article.

E.B. Alekseev — producing the initial alloy for experiments.

S.D. Neulybin — management and conducting of welding studies, participating in the discussion of the results, correction of the text.

D.S. Belinin — preparing samples and conducting of welding studies.

Yu.D. Shchitsyn — provision of the resources, participating in the discussion of the welding results.

V.V. Lukianov — provision of the resources, planning experiments.

Статья поступила в редакцию 20.12.2023, доработана 28.01.2024, подписана в печать 01.02.2024

The article was submitted 20.12.2023, revised 28.01.2024, accepted for publication 01.02.2024

УДК 621.74 + 669.018

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-2-30-43>

Научная статья

Research article



Выбор термической обработки и исследование ее влияния на структуру и свойства композиционного материала АК10М2Н–10%TiC, полученного методом СВС в расплаве

А.Р. Луц, Ю.В. Шерина, А.П. Амосов, Е.А. Минаков, И.Д. Ибатуллин

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

✉ Альфия Расимовна Луц (alya_luts@mail.ru)

Аннотация: Композиционные материалы на основе сплавов системы Al–Si, упрочненные высокодисперсной фазой карбида титана, характеризуются улучшенными свойствами и относятся к группе перспективных конструкционных материалов. В настоящее время наиболее доступным и эффективным способом их получения является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), основанный на экзотермическом взаимодействии прекурсоров титана и углерода непосредственно в расплаве. В работе обоснована целесообразность и показан успешный опыт синтеза 10 мас.% фазы карбида титана в расплаве сплава АК10М2Н и получения композиционного материала АК10М2Н–10%TiC. На образцах матричного сплава и полученного на его основе композиционного материала реализована термическая обработка по режиму Т6 с различными температурно-временными параметрами операций закалки и старения, по результатам которых выбраны оптимальные условия термообработки, обеспечивающие получение максимальной твердости. Исследована макро- и микроструктура, проведены микрорентгеноспектральный и рентгенофазовый анализы полученных образцов. Выполнен комплекс сравнительных испытаний разных групп свойств. Установлено, что образцы АК10М2Н–10%TiC до и после проведения термической обработки по оптимальным режимам имеют плотность, близкую к расчетному значению. Показано, что совместное проведение армирования и термообработки способствует существенному повышению показателей твердости, микротвердости и прочности на сжатие при незначительном уменьшении пластичности, а также позволяет сохранить значения коэффициента термического линейного расширения, жаропрочности и стойкости к углекислотной и сероводородной коррозии на уровне исходного сплава. Наибольший эффект отмечен при исследовании трибологических характеристик: проведение термической обработки композиционного материала по рекомендованному режиму способствует существенному снижению скорости изнашивания и коэффициента трения, позволяет исключить схватывание и появление задиров, а также не допустить повышения температуры вследствие разогрева при трении.

Ключевые слова: композиционный материал, алюминий, расплав, карбид титана, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), термическая обработка.

Для цитирования: Луц А.Р., Шерина Ю.В., Амосов А.П., Минаков Е.А., Ибатуллин И.Д. Выбор термической обработки и исследование ее влияния на структуру и свойства композиционного материала АК10М2Н–10%TiC, полученного методом СВС в расплаве. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2024;30(2):30–43.

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-2-30-43>

Selection of heat treatment and its impact on the structure and properties of AK10M2N–10%TiC composite material obtained via SHS method in the melt

A.R. Luts, Yu.V. Sherina, A.P. Amosov, E.A. Minakov, I.D. Ibatullin

Samara State Technical University

244 Molodogvardeyskaya Str., Samara 443100, Russia

✉ Alfiya R. Luts (alya_luts@mail.ru)

Abstract: The composite materials based on the Al–Si system alloys, strengthened with a highly dispersed titanium carbide phase, possess improved characteristics and belong to the group of promising structural materials. Currently, self-propagating high-temperature synthesis (SHS) based on the exothermic interaction, wherein titanium and carbon precursors directly involve in the melt, is the most accessible and effective method to obtain them. This paper proves the feasibility and demonstrates the successful synthesis of a 10 wt.% titanium carbide phase in the melt of the AK10M2N alloy, resulting in the AK10M2N–10% TiC composite material. Samples of the matrix alloy and the composite material were subjected to heat treatment according to the T6 mode, with various temperature-time parameters for hardening and aging operations. Based on the results, optimal heat treatment modes were selected to ensure maximum hardness. We studied the macro- and microstructure of the obtained samples and performed micro X-ray spectral and X-ray diffraction phase analyses. Different groups of properties underwent comparative tests. It was established that the density of AK10M2N–10%TiC samples before and after heat treatment, according to optimal modes, is close to the calculated value. We showed that the combination of reinforcement and heat treatment significantly increases hardness, microhardness, and compressive strength, with a slight decrease in ductility. Additionally, it maintains the values of the coefficient of thermal linear expansion, high-temperature strength, and resistance to carbon dioxide and hydrogen sulfide corrosion at the level of the original alloy. The greatest effect was observed during the investigation of tribological characteristics: heat treatment of the composite material according to the recommended mode significantly reduces the wear rate and friction coefficient, eliminates seizure and tearing, and prevents temperature rise due to friction heating.

Keywords: composite material, aluminum, melt, titanium carbide, self-propagating high-temperature synthesis (SHS), heat treatment.

For citation: Luts A.R., Sherina Yu.V., Amosov A.P., Minakov E.A., Ibatullin I.D. Selection of heat treatment and its impact on the structure and properties of AK10M2N–10% TiC composite material obtained via SHS method in the melt. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2024;30(2):30–43. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-2-30-43>

Введение

Сплавы системы Al–Si, так называемые силумины, относятся к числу наиболее распространенных литейных алюминиевых сплавов. Они отличаются высокими показателями литейных характеристик, удовлетворительными свариваемостью и коррозионной стойкостью, что обуславливает их востребованность для изготовления средних и крупных литых деталей ответственного назначения: корпусов компрессоров, картеров, головок цилиндров, поршней и т.п.

Наиболее распространены специальные сплавы, содержащие помимо кремния и другие легирующие компоненты: Cu, Mg, Mn, Ti, реже — Ni, Zr, Cr и др. Введение таких добавок позволяет повышать прочностные характеристики силуминов, а присутствие меди и магния — проводить термическую обработку по режиму Т6, включающему закалку с последующим искусственным старением, с целью дополнительного упрочнения. Однако даже после легирования и термообработки механи-

ческие свойства силуминов остаются ниже, чем, например, у дуралюминов, в связи с чем задача их повышения продолжает оставаться актуальной [1].

Одним из наиболее перспективных вариантов решения данной проблемы является создание на основе силуминов литейных композиционных материалов путем совмещения матричного сплава с дисперсной фазой, в качестве которой эффективно используются частицы карбидов кремния или титана [2; 3]. Карбид кремния производится в больших объемах и экономически более доступен, однако при его применении возможна реакция между наполнителем SiC и матрицей с образованием гексагональной пластинчатой фазы Al₄C₃, наличие которой приводит к нестабильности физико-механических свойств и снижению коррозионной стойкости [4]. Армирование карбидом титана пока менее распространено, но является более предпочтительным: во-первых, в отличие от гексагональной решетки SiC, карбид

титана имеет решетку ГЦК, близкую по размерам к решетке матричного алюминия, вследствие чего дисперсные частицы этого соединения могут эффективно выступать в качестве центров кристаллизации; во-вторых, карбид титана характеризуется более высокими физическими и механическими свойствами, среди которых можно выделить следующие: температура плавления $T_{пл} = 3433$ К (для SiC 2873–2970 К); модуль Юнга $E = 440 \cdot 10^9$ Н/м² ($\geq 350 \cdot 10^9$ Н/м²); твердость $HV = 32 \cdot 10^9$ Н/м² ($24 \div 28 \cdot 10^9$ Н/м²); прочность $\sigma_b = 1,2 \div 1,54 \cdot 10^9$ Н/м² ($0,4 \div 1,7 \cdot 10^9$ Н/м²) и пр. [5].

Конечные характеристики армированного дисперсными карбидными фазами композиционного материала в значительной степени определяются способом его производства [6; 7]. По технологической доступности и экономической целесообразности наиболее предпочтительны жидкофазные методы, которые, в свою очередь, подразделяют на *ex situ*, когда армирующие частицы приготавливаются заранее, вне матрицы, и потом вводятся в расплав, и *in situ*, когда армирующие частицы синтезируются за счет химических реакций непосредственно в матричном сплаве в процессе изготовления композита [8]. Наиболее распространенным представителем первой группы является метод механического замешивания, однако при его применении повышается вероятность загрязнения материала оксидами и примесными элементами, а также исключается возможность получения высокодисперсной армирующей фазы, поскольку частицы склонны к агломерированию [9]. Этих недостатков лишен и более перспективный метод из второй группы — самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), который реализуется на стандартном литейном оборудовании, характеризуется низкой энергозатратностью ввиду скоротечности процесса и, что особо важно, позволяет синтезировать фазу карбида титана из исходных порошков углерода и титана (или их соединений) с размером частиц от 100 нм в широком интервале концентраций [10].

В России проведен ряд исследований по жидкофазному армированию силуминов карбидными фазами. В работе [11] в сплавы АК12, АК9, АЛ25 механически замешивались частицы SiC и было установлено, что их присутствие способствует уменьшению дендритного параметра отливок, повышению модуля упругости, твердости, несущей способности. В исследованиях [5; 12] проведено сравнение антифрикционных композиций на базе сплавов АК12 и АК12М2МгН, армированных

дисперсными частицами SiC или TiC в количестве 5 или 10 мас.%, как в присутствии интерметаллидных фаз (соединений типа Al_3Me), так и без них. Установлено, что оптимальным наполнителем является фаза карбида титана в количестве 10 мас.%, поскольку в этом случае было отмечено увеличение износостойкости до 10 раз и снижение коэффициента трения на 60 %.

Также есть ряд публикаций по термической обработке композитов на основе силуминов [13–16]. В работе [14] показано, что сплав АК12М2МгН, армированный эндогенными (образующимися в расплаве) фазами AlTi, Al_3Ti , Al_3Ni и др. и экзогенными (вводимыми извне) нано- и микрочастицами SiC и Al_2O_3 в количестве 0,1 мас.%, характеризуется повышением твердости на 50 МПа при $t = 20$ °С и на 30 МПа при 300 °С, а после термообработки (выдержки при 515 °С, закалки в воду и старения при 210 °С) — на 110–160 МПа и 60–80 МПа соответственно. В работах [15; 16] получены схожие результаты: механическое замешивание дисперсной фазы SiC в количестве до 15 мас.% в состав сплавов АК9ч, АК12ММгН и А359 с последующей термообработкой Т6 в обоих исследованиях привело к ускорению процесса старения и повышению твердости в целом, что, по мнению авторов, обусловлено увеличением плотности дислокаций в композитах и различием модулей упругости матрицы и армирующей фазы.

По результатам анализа упомянутых публикаций можно сделать вывод о перспективности производства и термической обработки композитов на основе силуминов. Но также очевидно, что отечественные разработки предусматривают получение композитов в основном только механическим замешиванием, и в большинстве случаев наполнителем является карбид кремния. Вместе с тем анализ результатов зарубежных исследований показал более широкий охват способов производства и составов композитов и в том числе значительный интерес к фазе карбида титана, как вводимой извне, так и формируемой в расплаве силуминов методом СВС [17–20]. Так, авторы [20] порошковую смесь Al + Si в количестве 0–40 % добавляли к шихте из титана и графита, затем композицию смешивали, прессовали в атмосфере аргона и вводили в расплав Al–Si эвтектического состава, нагретый до 900 °С. Рентгенофазовый анализ показал, что при любом содержании порошков Al и Si конечный состав композита включал только фазы Al, Si и TiC, что подтверждает вывод о возможности проведения СВС карбидной фазы непосредственно в расплаве силумина.

Вместе с тем следует особо тщательно подходить к выбору температурных режимов получения и термической обработки подобных композитов, поскольку в ряде работ описывается термическая нестабильность фазы карбида титана в присутствии кремния при высоких температурах и длительной выдержке [21–24]. В исследовании [22] в расплав состава Al–7%Si, разогретый до 700 °C, вводили 10 мас.% частиц TiC. После кристаллизации образцы подвергались выдержке в печи при температурах от 500 до 1000 °C в течение 6 ч. Было установлено, что в диапазоне $t = 600\text{--}800$ °C карбид титана распадается с образованием тройной фазы Ti–Al–Si и интерметаллидной Al_4C_3 , а при нагреве выше 800 °C происходит обратный процесс — восстановление содержания карбидной фазы практически до исходного. Однако в работе [23] показано, что в ходе 20-минутной выдержки при 800 °C композита Al–12Si/TiC карбид титана распадается полностью и безвозвратно в связи с диффузией атомов кремния в решетку карбида титана.

Подобный вывод сделан и в работе [24], где установлено, что при температурах 750 и 800 °C частицы TiC распадаются с образованием фаз Al_4C_3 и TiAl_xSi_y , а при $t = 900$ и 1000 °C — с формированием Al_4C_3 и Ti_3SiC_2 .

Таким образом, все авторы единодушны во мнении, что при высоких температурах расплава силуминов и длительной выдержке возможна деградация карбидной фазы. С этой точки зрения особую актуальность приобретает применение именно метода СВС, реализация которого занимает минимальное время, а весь цикл получения композиционного материала, от ввода шихты до кристаллизации готового продукта, длится не более 10 мин, в течение которых распад карбидной фазы не успеет произойти.

Не менее важен вопрос фазообразования при совместном присутствии других легирующих элементов и частиц карбидной фазы. В работе [25] рассмотрено влияние 1 % Fe на структуру и свойства композита Al–12%Si–1%Fe–(0,4±0,8)%TiC, полученного методом СВС. Установлено, что при повышении содержания карбида титана вместо остроугольной фазы $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ будет формироваться $\alpha\text{-Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ благоприятной морфологии, что позволит повысить предел прочности при растяжении со 148,2 до 198,7 МПа, предел текучести с 84,7 до 93,5 МПа, а относительное удлинение с 2,3 до 4,93 %.

Относительно добавки магния опубликовано несколько исследований, которые содержат раз-

личные оценки. Авторы [26] в состав силумина Al–14,2%Si–0,3%Mg замешивали 10 мас.% TiC, дополнительно вводили 1 мас.% Mg и подвергали термической обработке (выдержке при 525 °C, закалке в холодной воде, старению при 151–155 °C). В результате наблюдалось значительное увеличение износостойкости, что авторы связывают с равномерным распределением карбидной фазы, снижением поверхностного натяжения и повышением смачиваемости ввиду наличия магния. Однако в работе [27], где исследовалось фазообразование в ходе старения при 160 °C сплава системы Al–Mg–Si, армированного 2 % TiC, показано, что присутствие карбидной фазы препятствует образованию зон Гинье–Престона и выделению упрочняющих метастабильных фаз Mg–Si в алюминиевой матрице. В результате этого после термообработки максимальная твердость композита (75,8 HV) была ниже, чем у матричного сплава (123 HV). Также отрицательно оценивается роль магния в работе [28], где полученная методом СВС лигатура Al–3,5об.%TiC вводилась в расплав Al–10%Si при температуре 850 °C с целью формирования 2 об.% TiC, при этом в часть образцов добавляли 0,2–0,4 мас.% Mg. После синтеза образцы подвергали термообработке (выдержке при 540 °C, закалке в холодную воду, старению при 160 °C). По результатам анализа микроструктуры авторы делают вывод, что соединение Mg_2Si образуется, но сегрегирует вблизи частиц TiC и способствует началу взаимодействия карбидных частиц и кремния, что приводит к образованию комплексных фаз типа $\text{Al}_3\text{TiSi}_x\text{C}_y$ и Al_3Ti , наличие которых несколько повышает твердость и прочность, но существенно снижает пластичность материала.

Таким образом, ход процессов структурообразования композитов на основе специальных силуминов пока полностью не определен, но в целом очевидно, что кинетика их старения отличается от кинетики старения исходных силуминов, а фазовый состав может претерпевать существенные изменения. Вместе с тем во всех исследованиях отмечается, что наличие карбидной фазы способствует повышению твердости и износостойкости [29; 30]. Отсюда следует, что подобное армирование наиболее целесообразно проводить для триботехнических материалов, от которых требуется именно данный комплекс свойств, к числу которых относятся, например, жаропрочные поршневые алюминиевые сплавы. Наибольшее распространение из этой группы получили специальные силумины с никелем и, в частности, сплав АК10М2Н, ши-

роко применяющийся для изготовления отливок поршней двигателей внутреннего сгорания. В предыдущих исследованиях СамГТУ уже была показана возможность проведения СВС силумина АК10М2Н, содержащего 10 мас.% TiC, что позволило без использования последующей термической обработки уменьшить коэффициент трения композиционного материала в 3 раза при повышении нагрузки схватывания не менее чем в 1,5 раза по сравнению с матричным сплавом [31].

Для изучения возможности дальнейшего повышения характеристик целью данной работы был выбор оптимального режима термической обработки и исследование ее влияния на структуру и свойства композиционного материала АК10М2Н–10%TiC, полученного методом СВС в расплаве.

Методика проведения исследований

В качестве матрицы для создания расплава использовали сплав АК10М2Н производства ООО «Саммет» (Россия), выплавленный по ГОСТ 30620-98. Для получения шихтовой смеси порошки титана (ТПП-7, ТУ 1715-449-05785388) и углерода (П-701, ГОСТ 7585-86), взятые в стехиометрическом соотношении для протекания СВС-реакции $Ti + C = TiC$, смешивали с солью Na_2TiF_6 (ГОСТ 10561-80) в количестве 5 % от массы шихты. Далее полученную композицию делили на 3 равные порции, заворачивали в алюминиевую фольгу и поочередно вводили в расплав силумина с температурой 900 °С в графитовом тигле плавильной печи ПС-20/12 (Россия) для реализации СВС-реакции и получения композитов.

Для выявления микроструктуры травление образцов проводили раствором состава 50 % HF + 50 % HNO₃ в течение 10–15 с. Металлографический анализ осуществляли на растровом электронном микроскопе JSM-6390A («Jeol», Япония) с приставкой микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) JSM-2200.

Фазовый состав определяли методом рентгенофазового анализа (РФА). Съемку рентгеновских спектров проводили на автоматизированном дифрактометре марки ARL X'trA («Thermo Scientific», Швейцария) с использованием CuK_α -излучения при непрерывном сканировании в интервале углов $2\theta = 20^\circ \div 80^\circ$ со скоростью 2 град/мин. Для анализа дифрактограмм применяли программу HighScore Plus (PANalytical B.V., Нидерланды).

Термическую обработку образцов осуществля-

ли в лабораторной камерной печи СНОЛ с рабочей температурой до 1300 °С.

Плотность экспериментальных образцов определяли путем гидростатического взвешивания на весах ВК-300 (Россия) 4-го класса точности по ГОСТ 20018-74.

Для оценки коэффициента термического линейного расширения (КТЛР) использовали метод, основанный на измерении удлинения цилиндрических стержней длиной 60 мм и диаметром 7 мм при нагреве. Величину КТЛР измеряли на механическом dilatометре в следующих условиях: термопара ТХА тип К; длительность — 5 ч; предельное значение температуры — 300 °С; шаг ее измерения — 25 °С. Расчет его значений проводили по формуле

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

где α — коэффициент термического линейного расширения, K^{-1} ; t_1 и t_2 — начальная и конечная температуры испытания, К; l_1 и l_2 — длины образца, соответствующие t_1 и t_2 , мм.

Твердость образцов определяли на твердомере ТШ-2М (Россия) по ГОСТ 9012-59 с последующей оценкой диаметра отпечатка на микроскопе Motic DM-111 (Россия) и его анализом в программе Motic Educator. Микротвердость образцов исследовали на стандартном микротвердоме ПТМ-3 (Россия) по ГОСТ 9450-76 методом вдавливания алмазной пирамидки с квадратным основанием и межгранным углом при вершине 136°; навеска на индентор составляла 100 г. Испытания на сжатие осуществляли по ГОСТ 25.503-97 на образцах III типа диаметром $d_0 = 20$ мм при нагрузке до 300 кН. Для оценки жаропрочности были проведены испытания на сжатие при температурах 150 и 250 °С с использованием универсальной машины 8802 («Instron», США) с термокамерой 3119-406 при нагрузке 100 кН; термопара устанавливалась непосредственно на образец; скорость перемещения траверсы — 1 мм/мин.

Стойкость к коррозии оценивали по ГОСТ 13819-68 в автоклавном комплексе Coat Test 3.3.150.150 в следующих условиях: водный раствор 5 %-ного NaCl; газовая фаза CO₂ (1 Па) + H₂S (0,5 МПа) + N₂ (3,5 МПа) при температуре 80 °С; длительность 240 ч; общее давление 5 МПа. Параметры коррозионной стойкости рассчитывали по ГОСТ 9.908-85.

Триботехнические испытания проводили с использованием универсального триботехнического

комплекса Универсал-1Б (Россия) по схеме «кольцо — плоскость», что моделирует условия эксплуатации поверхностей трения «поршень — поршневой палец» в двигателе внутреннего сгорания по следующему режиму: нормальная нагрузка на контакт — 400 Н; частота вращения контртела — 600 об/мин (средняя линейная скорость в зоне контакта 0,157 м/с); длительность испытаний — 60 мин (или до появления полного схватывания).

Результаты исследований и их обсуждение

В ходе синтеза TiC в расплаве АК10М2Н наблюдалась активная и быстротечная СВС-реакция с яркими вспышками. Изломы полученных после затвердевания образцов АК10М2Н–10%TiC характеризовались однородно-серым цветом, отсутствием посторонних включений и остатков непрореагировавшей шихты.

Сплав АК10М2Н относят к группе специальных поршневых силуминов с добавлением никеля, в качестве термической обработки которых, с целью повышения его прочностных характеристик, может использоваться режим Т1, включающий только искусственное старение. При этом частичная закалка происходит уже при охлаждении в литейной форме, но упрочнение в этом случае будет незначительным. Гораздо чаще применяется режим Т6, включающий закалку в пределах 515–535 °С и искусственное старение в интервале 160–190 °С [32–34]. На основе проведенного обзора рекомендованных режимов в качестве экспериментальных были выбраны следующие:

- нагрев под закалку при $t = 515$ °С в течение 1–2 ч

с охлаждением в холодной воде и старением при $t = 190$ °С в течение 1–6 ч;

- нагрев под закалку при $t = 535$ °С в течение 1–2 ч с охлаждением в холодной воде и старением при $t = 160$ °С в течение 1–6 ч.

В качестве количественного критерия для оценки влияния нагрева использовалась твердость.

Анализ полученных результатов показал, что максимальные значения твердости достигаются при проведении нагрева под закалку при $t = 515$ °С с последующим искусственным старением при $t = 190$ °С в течение 2 ч, но с разным временем выдержки под закалку: для матричного сплава АК10М2Н максимальная твердость 152 НВ наблюдалось после 2 ч выдержки, а для образца АК10М2Н–10%TiC твердость 171 НВ — уже после 1 ч выдержки (рис. 1). Очевидно, что наличие высокодисперсных частиц карбида титана способствует увеличению концентрации вакансий, плотности дислокаций, измельчению зерна, что в совокупности интенсифицирует структурные превращения. Приведенные режимы были признаны оптимальными, и дальнейшие исследования проводились после данных видов термообработки.

Результаты микроструктурного исследования образцов после термообработки показывают присутствие в составе композита множества округлых частиц размером от 180 нм до 2 мкм (рис. 2). Проведенный далее МРСА (рис. 3) свидетельствует о наличии в составе композита Ti и C, что подтверждает их усвоение в расплаве, а также и других элементов (Si, Cu, Mg, Ni, Fe), входящих в состав исходного сплава АК10М2Н.

Согласно источникам [1; 32] после термической обработки поршневых силуминов магний в

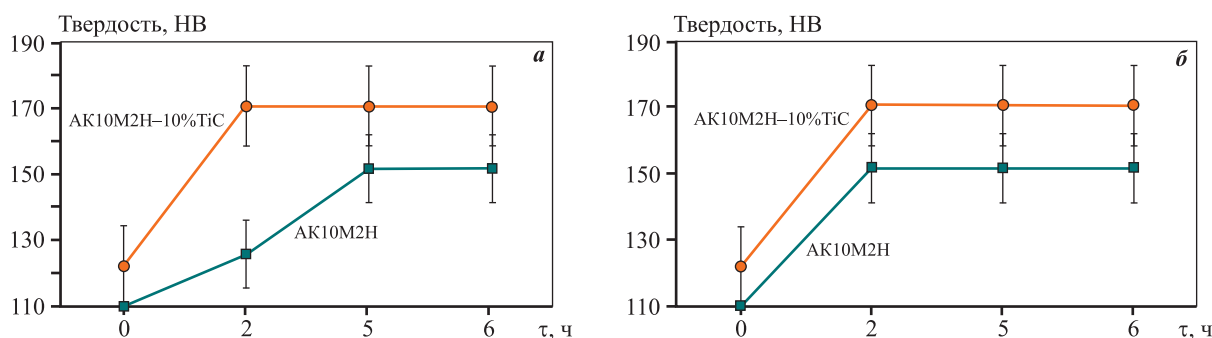


Рис. 1. Изменение твердости сплава АК10М2Н и композиционного материала АК10М2Н–10%TiC после нагрева под закалку с выдержкой 1 ч (а) и 2 ч (б) при $t = 515$ °С, охлаждения в холодной воде и искусственного старения при $t = 190$ °С в течение 1–6 ч

Fig. 1. The hardness change of the AK10M2N alloy and the AK10M2N–10%TiC composite material after heating for hardening with holding for 1 h (a) and 2 h (b) at $t = 515$ °С, cooling in cold water and artificial aging at a temperature of $t = 190$ °С for 1–6 h

количестве около 1 % обычно присутствует в их структуре в виде эвтектических включений фазы Mg_2Si , но также он может образовывать и другие Mg -содержащие соединения. Медь в сплавах с никелем формирует основные упрочняющие фазы

Al_2Cu и $Al_5Cu_2Mg_8Si_6$, а также тройные соединения Al_7Cu_4Ni и Al_3CuNi . Никель с железом могут образовывать соединение Al_9FeNi , эвтектические включения которого из-за грубой морфологии нежелательны, но наиболее вероятно появление

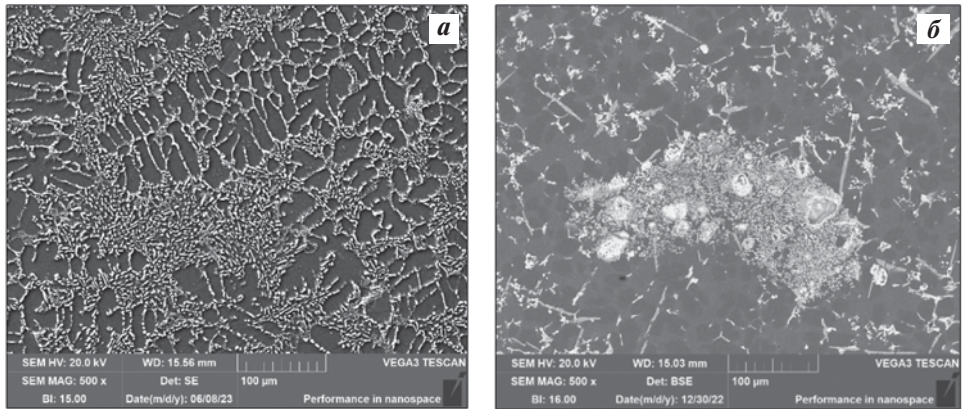
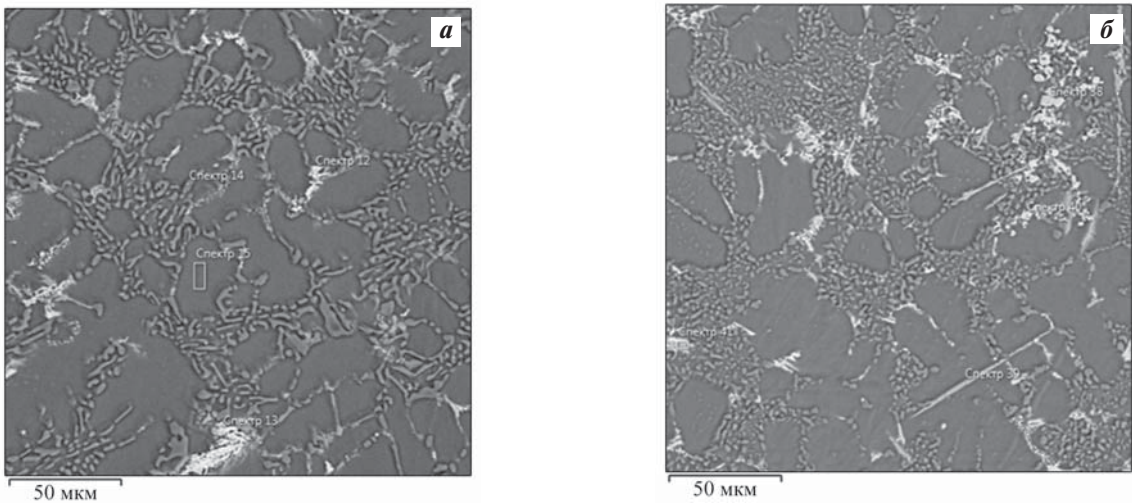


Рис. 2. Микроструктуры ($\times 500$) сплава АК10М2Н (а) и композиционного материала АК10М2Н–10%TiC (б) после термической обработки по оптимальному режиму

Fig. 2. Microstructure ($\times 500$) of the AK10M2N alloy (а) and the AK10M2N–10%TiC composite material (б) after heat treatment according to optimal modes



Номер маркера	Содержание элемента, мас. %				
	Al	Si	Ni	Cu	Mg
12	45,86	1,93	23,00	28,24	0,96
13	41,56	3,26	28,65	26,53	—
14	28,01	70,89	1,10	—	—
15	97,15	0,97	—	1,72	0,17

Номер маркера	Содержание элемента, мас. %						
	Al	Si	Ti	C	Ni	Cu	Fe
38	0,44	0,13	79,98	19,45	—	—	—
39	57,71	12,84	28,09	1,36	—	—	—
40	14,78	0,30	58,02	23,15	1,96	1,23	0,57
41	64,47	2,79	—	5,58	14,04	8,96	4,15

Рис. 3. Результаты МРСА сплава АК10М2Н (а) и композиционного материала АК10М2Н–10%TiC (б) после термической обработки по оптимальному режиму

Fig. 3. MXSA analysis of the AK10M2N alloy (а) and the AK10M2N–10%TiC composite material (б) after heat treatment according to the optimal mode

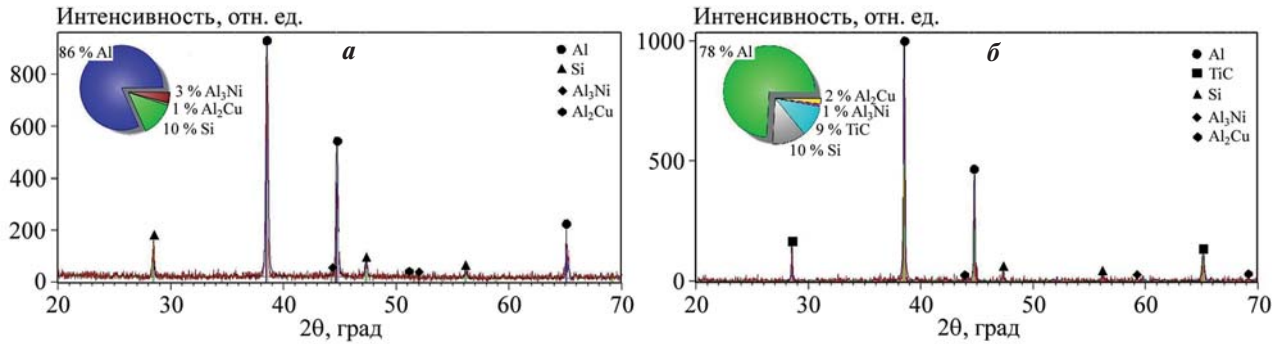


Рис. 4. Дифрактограммы сплава АК10М2Н (а) и композиционного материала АК10М2Н–10%TiC (б) после термической обработки по оптимальному режиму

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the AK10M2N alloy (a) and the AK10M2N–10%TiC composite material (b) after heat treatment according to the optimal mode

фаз Al_3Ni , $\text{Al}_6\text{Cu}_3\text{Ni}$ и $\text{Al}_3(\text{Ni,Cu})_2$. Для уточнения полученного фазового состава был проведен РФА, который показал присутствие в матричном сплаве интерметаллидных фаз Al_2Cu и Al_3Ni , а в составе композита — керамической фазы TiC (9 мас.%), что, принимая во внимание некоторую неоднородность ее распределения, является вполне приемлемым уровнем, как и наличие тех же фаз Al_2Cu , Al_3Ni (рис. 4). Также не исключено присутствие и других возможных фаз из числа приведенных выше, но их количество, вероятно, слишком мало, чтобы могло быть зафиксировано методом РФА.

Исследование свойств сплава АК10М2Н и композиционного материала АК10М2Н–10%TiC после термической обработки

В рамках работы были проведены сравнительные исследования образцов исходного сплава АК10М2Н и композиционного материала АК10М2Н–10%TiC до и после термической обработки по рекомендованным режимам.

Первоначально определялись плотность и пористость образцов. Полученные данные представ-

лены в табл. 1. Из сравнения теоретического (ρ_T) и экспериментального (ρ_3) значений плотности следует, что они очень близки и пористость равна 0. Это не типичное явление для продуктов, получаемых методом СВС, но в данном случае может свидетельствовать о высоком уровне адгезионной связи на границах раздела фаз.

Для поршневых силуминов, к которым относят сплав АК10М2Н, важным параметром является коэффициент термического линейного расширения [35; 36]. На рис. 5 представлены результаты, полученные при температурах от 30 до 300 °С. Максимальные значения КТЛР составили $29,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $25,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для образца АК10М2Н и $27,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $26,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для АК10М2Н–10%TiC до и после термической обработки соответственно. Полученные значения близки и после термообработки в обоих случаях незначительно снижаются, но главный вывод состоит в том, что армирование не ухудшает данный показатель. Этот факт особенно важен ввиду того, что собственный КТЛР соединения карбида титана выше, чем, например, у карбида кремния ($6,52 \div 7,15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $4,63 \div 4,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ соответственно).

Следует отметить, что полученные результаты

Таблица 1. Плотность и пористость образцов АК10М2Н и АК10М2Н–10%TiC

Table 1. Density and porosity of the AK10M2N alloy and the AK10M2N–10%TiC composite material

Состав образца	$\rho_T, \text{ г/см}^3$	$\rho_3, \text{ г/см}^3$	$P, \%$
АК10М2Н без ТО	2,720	—	—
АК10М2Н после ТО (закалка $t = 515^\circ\text{C}$, $\tau = 2 \text{ ч}$ + старение 190°C , 2 ч)	2,720	—	—
АК10М2Н–10%TiC без ТО	2,847	2,831	0
АК10М2Н–10%TiC после ТО (закалка 515°C , 1 ч + старение 190°C , 2 ч)	2,847	2,840	0

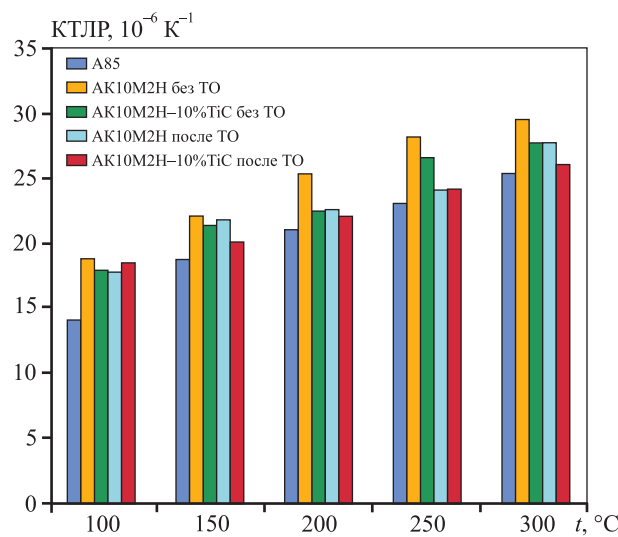


Рис. 5. Изменение КТПР сплава АК10М2Н и композиционного материала АК10М2Н–10%TiC в зависимости от температуры

Fig. 5. Change in CTLE of the AK10M2N alloy and the AK10M2N–10%TiC composite material as a function of temperature

не согласуются с выводами, приведенными в работе [37], где показано, что КТПР композиционного материала на основе алюминиевого сплава системы Al–Cu–Mg, армированного 60 об.% SiC методом компрессионной пропитки, зависит от размера армирующих частиц. Там же установлено, что с увеличением размера частиц карбида кремния (от 50 до 320 мкм) значение КТПР уменьшается на 15–20 % при $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ вследствие снижения доли межфазных границ, имеющих нестабильную структуру. В нашем случае имеются высокодисперсные частицы, которые, очевидно, образуют значительное число межфазных границ, однако КТПР при этом не увеличивается. Этот факт объясняется, вероятно, высокой степенью когерентности частиц

с алюминиевой матрицей в силу близкого совпадения параметров кристаллических решеток.

С целью оценки механических свойств были исследованы напряжение течения при одноосном сжатии (до появления первой трещины), относительная деформация, твердость и микротвердость (табл. 2).

Полученные результаты показали, что проведение армирования частицами TiC и последующей термической обработки позволяет существенно повысить показатели прочности и твердости при сохранении достаточного запаса пластичности. Данные результаты особенно примечательны ввиду того, что в работе [5] показано, что введение 10 мас.% армирующих частиц TiC размером 40–100 мкм в алюминиевый сплав АК12М2МгН приводит к снижению прочности на сжатие с 489 до 470 МПа, а степени деформации с 17,01 до 12,65 %. Очевидно, повышение прочности в нашем исследовании обусловлено более высокой дисперсностью армирующей фазы и, как следствие, ее хорошими смачиваемостью и адгезией.

Сплав АК10М2Н относится к группе жаропрочных, поэтому далее была произведена оценка прочности на сжатие в условиях повышенных температур 150 и 250 °C при постоянной нагрузке 100 кН (рис. 6).

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что значения напряжения течения как у матричного сплава, так и у композиционного материала сохраняются на одном уровне во всем диапазоне температур.

Результаты оценки влияния армирования и термообработки на коррозионную стойкость образцов представлены в табл. 3. Хотя у композитов глубинный показатель скорости коррозии оказался несколько выше, в целом он, как и у матричного сплава, не превышает 0,001 мм/год, что позволяет

Таблица 2. Механические свойства сплава АК10М2Н и композиционного материала АК10М2Н–10%TiC
Table 2. Mechanical and technological properties of the AK10M2N alloy and the AK10M2N–10%TiC composite material

Состав образца	Твердость, НВ	Микротвердость HV, МПа	Испытания на сжатие	
			σ_s , МПа	ϵ , %
АК10М2Н без ТО	1100	1135	464	24
АК10М2Н после ТО (закалка 515 °С, 2 ч + старение 190 °С, 2 ч)	1360	1363	558	33
АК10М2Н–10%TiC без ТО	1520	1502	447	22
АК10М2Н–10%TiC после ТО (закалка 515 °С, 1 ч + старение 190 °С, 2 ч)	1710	1779	587	20

Таблица 3. Коррозионные показатели сплава АК10М2Н и композиционного материала АК10М2Н–10%TiC

Table 3. Corrosion parameters of the AK10M2N alloy and the AK10M2N–10%TiC composite material

Состав образца	Потеря массы, г	Потеря массы на единицу площади, кг/м ²	Изменение толщины образца, м	Скорость коррозии, г/(м ² ·ч)	Глубинный показатель коррозии, мм/год
АК10М2Н без ТО	0,0009	0,0003	0,0001	0,0012	0,000004
АК10М2Н после ТО (закалка 515 °С, 2 ч + старение 190 °С, 2 ч)	0,0038	0,0012	0,0004	0,0050	0,000020
АК10М2Н–10%TiC без ТО	0,0238	0,0076	0,0027	0,0316	0,000009
АК10М2Н–10%TiC после ТО (закалка 515 °С, 1 ч + старение 190 °С, 2 ч)	0,2193	0,0698	0,0245	0,2910	0,000090

Таблица 4. Результаты сравнительных триботехнических испытаний сплава АК10М2Н и композиционного материала АК10М2Н–10%TiC

Table 4. Results of comparative tribological tests of the AK10M2N alloy and the AK10M2N–10%TiC composite material

Образец	Скорость изнашивания, мкм/ч	Коэффициент трения	Температура саморазогрева при трении, °С
АК10М2Н без ТО	22,25	0,57	75
АК10М2Н после ТО (закалка 515 °С, 2 ч + старение 190 °С, 2 ч)	4,25	0,12	70
АК10М2Н–10%TiC без ТО	0,5	0,09	60
АК10М2Н–10%TiC после ТО (закалка 515 °С, 1 ч + старение 190 °С, 2 ч)	0,25	0,03	66

считать полученные материалы весьма стойкими к коррозии [38].

Заключительный анализ триботехнических характеристик опытных образцов был проведен в ус-

ловиях моделирования условий эксплуатации поверхностей трения «поршень — поршневой палец» в двигателе внутреннего сгорания (табл. 4).

В ходе испытаний образец АК10М2Н показал склонность к схватыванию при трении, а также обнаружено присутствие глубоких борозд вдоль направления трения, характерных для абразивного изнашивания. Проведение термической обработки для сплава АК10М2Н позволило значительно снизить скорость износа и появление задиров, однако к концу испытания коэффициент трения также возрос. Армирование матричного сплава фазой карбида титана привело к значительному улучшению триботехнических характеристик композита АК10М2Н–10%TiC, но минимальные значения скорости изнашивания и коэффициента трения достигаются после его термической обработки.

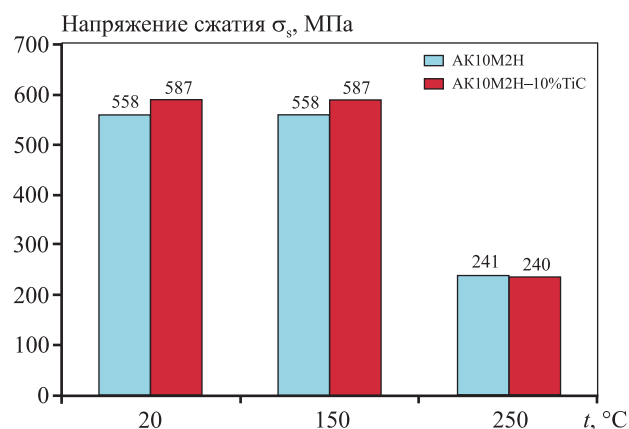


Рис. 6. Оценка жаропрочности сплава АК10М2Н и композиционного материала АК10М2Н–10%TiC после термической обработки по оптимальному режиму

Fig. 6. Evaluation of the heat resistance of the AK10M2N alloy and the AK10M2N–10%TiC composite material after heat treatment according to the optimal mode

Заключение

Проведенные исследования показали, что термическая обработка композиционных материалов с матрицей из силумина АК10М2Н, армированных высокодисперсной фазой карбида титана, являет-

ся эффективным способом управления их структурой и свойствами. Установлено, что СВС композита АК10М2Н—10%TiC с последующей закалкой при $t = 515^\circ\text{C}$ и старением при 190°C позволяет получить практически беспористый материал и повысить твердость на 35 НВ, микротвердость на 416 МПа, предел текучести при сжатии на 29 МПа, а также снизить скорость изнашивания в 17 раз и коэффициент трения в 4 раза, при этом сохранив значения коэффициента термического линейного расширения, коррозионной стойкости и жаропрочности на уровне матричного сплава.

Список литературы/References

1. Белов Н.А. Фазовый состав алюминиевых сплавов. М.: МИСИС, 2009. 234 с.
2. Няфкин А.Н., Косолапов Д.В., Курбаткина Е.И. Влияние деформационно-термической обработки на формирование структуры дисперсно-армированного металлического композиционного материала на основе алюминиевого сплава. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2023;17(3):22–29.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-3-22-29>
Nyafkin A.N., Kosolapov D.V., Kurbatkina E.I. Influence of thermomechanical treatment on the formation of the structure in dispersed-reinforced aluminum alloy-based metal composite materials. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(3):22–29.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-3-22-29>
3. Golla C.B., Babar Pasha M., Rao R.N., Ismail S., Gupta M. Influence of TiC Particles on mechanical and tribological characteristics of advanced aluminium matrix composites fabricated through ultrasonic-assisted stir casting. *Crystals*. 2023;13:1360.
<https://doi.org/10.3390/cryst13091360>
4. Курбаткина Е.И., Косолапов Д. В., Ходыкин Л.Д., Нигметов М.С. Исследование влияния добавки кремния на фазовый состав алюминиевых композиционных материалов, армированных частицами карбида кремния. *Авиационные материалы и технологии*. 2014;S6:35–38.
<https://doi.org/10.18577/2071-9140-2014-0-s6-35-38>
Kurbatkina E.I., Kosolapov D.V., Khodykin L.D., Nigmatov M.S. Study of the influence of silicon additives on the phase composition of aluminum composite materials reinforced with silicon carbide particles. *Aviatsionnyye materialy i tekhnologii*. 2014;S6:35–38. (In Russ.).
<https://doi.org/10.18577/2071-9140-2014-0-s6-35-38>
5. Михеев Р.С., Чернышова Т.А. Алюмоматричные композиционные материалы с карбидным упрочнением для решения задач новой техники. М.: Издание РФФИ, 2013. 353 с.
6. Курганова Ю.А., Колмаков А.Г. Конструкционные металломатричные композиционные материалы: Учебное пособие. М.: Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2015. 141 с. https://urss.ru/images/add_ru/202831-1.pdf (дата обращения: 19.01.2024).
7. Arunkumar S., Subramani Sundaram M., Suketh Kanna K.M., Vigneshwara S.A review on aluminium matrix composite with various reinforcement particles and their behavior. *Materials Today: Proceedings*. 2020;33(1):484–490.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.053>
8. Луц А.Р., Шерина Ю.В., Амосов А.П., Качура А.Д. Жидкофазное получение методом СВС и термическая обработка композитов на основе алюминиево-магниевого сплава, упрочненных высокодисперсной фазой карбида титана. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2023;4:70–86.
<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-4-70-86>
Luts A.R., Sherina Yu.V., Amosov A.P., Kachura A.D. Liquid matrix SHS manufacturing and heat treatment of Al–Mg composites reinforced with fine titanium carbide. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2023;29(4):70–86.
<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-4-70-86>
9. Nath H., Amosov A.P. SHS amidst other new processes for in-situ synthesis of Al-matrix composites: A review. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2016;(25):50–58.
<http://doi.org/10.3103/S106138621601009X>
10. Амосов А.П., Луц А.Р., Латухин Е.И., Ермошкин А.А. Применение процессов СВС для получения in situ алюмоматричных композиционных материалов, дискретно армированных наноразмерными частицами карбида титана: Обзор. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2016;(1):39–49.
<http://doi.org/10.17073/0021-3438-2016-1-39-49>
Amosov A.P., Luts A.R., Latukhin E.I., Ermoshkin A.A. Application of SHS processes for in situ production of aluminum-matrix composite materials discretely reinforced with nanoscale titanium carbide particles: Overview. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2016;57(2):106–112.
<http://doi.org/10.3103/S1067821216020024>
11. Курганова Ю.А., Колмаков А.Г., Ицзинь Чэнь, Курганов С.В. Исследование механических свойств перспективных алюмоматричных композиционных материалов, армированных SiC и Al₂O₃. *Материаловедение*. 2021;6:34–38.
<http://doi.org/10.31044/1684-579X-2021-0-6-34-38>
Kurganova Yu.A., Kolmakov A.G., Yijin Chen, Kurganov S.V. Study of the mechanical properties of pro-

- mising aluminum matrix composite materials reinforced with SiC and Al₂O₃. *Materialovedeniye*. 2021;6:34–38. (In Russ.).
<http://doi.org/10.31044/1684-579X-2021-0-6-34-38>
12. Михеев Р.С., Коберник Н.В., Калашников И.Е., Болотова Л.К., Кобелева Л.И. Триботехнические свойства антифрикционных покрытий на основе композиционных материалов. *Перспективные материалы*. 2015;3:48–54.
Mikheev R.S., Kobernik N.V., Kalashnikov I.E., Bolotova L.K., Kobeleva L.I. Tribological properties of anti-friction coatings based on composite materials. *Perpektivnyye materialy*. 2015;3:48–54.
 13. Курбаткина Е.И., Шавнев А.А., Косолапов Д.В., Голлобов А.В. Особенности термической обработки композиционных материалов с алюминиевой матрицей (обзор). *Труды ВИАМ*. 2017;11:82–97. URL: <http://viam-works.ru/ru/articles?year=2017&num=11> (дата обращения: 19.01.2024).
<http://dx.doi.org/10.18577/2307-6046-2017-0-11-9-9>
Kurbatkina E.I., Shavnev A.A., Kosolapov D.V., Gololobov A.V. Features of thermal treatment of composite materials with aluminum matrix (Review). *Trudy VIAM*. 2017;11:82–97. URL: <http://viam-works.ru/ru/articles?year=2017&num=11> (accessed: 19.01.2024). (In Russ.).
<http://dx.doi.org/10.18577/2307-6046-2017-0-11-9-9>
 14. Прусов Е.С., Панфилов А.А., Кечин В.А. Роль порошковых прекурсоров при получении композиционных сплавов жидкофазными методами. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2016;2:47–58.
<http://doi.org/10.17073/1997-308X-2016-2-47-58>
Prusov E.S., Panfilov A.A., Kechin V.A. Role of powder precursors in production of composite alloys using liquid-phase methods. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2017; 58(3):308–316.
<http://doi.org/10.3103/S1067821217030154>
 15. Аксенов А.А. Оптимизация состава и структуры композиционных материалов на алюминиевой и медной основах, получаемых жидкофазными методами и механическим легированием: Автореф. дис. ... д.т.н. М.: МИСИС, 2007.
 16. Чурюмов А.Ю., Мохамед И.А. Микроструктура и механические свойства композиционных материалов на основе системы Al–Si–Mg армированных частиц SiC и полученных кристаллизацией под давлением. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2018;9:19–22.
Churyumov A.Y., Mohamed I.A. Microstructure and mechanical properties of composite materials based on the Al–Si–Mg system reinforced with sic particles and obtained by pressure crystallization. *Metal Science and Heat Treatment*. 2019; 60(9–10):571–573.
<http://doi.org/10.1007/s11041-019-00321-5>
 17. Joseph O.O., Afolalu A.S., Abioye A.A., Agbo S.E., Olatunde S.F., Omotehinwa O.S. Effect of TiC addition on the mechanical properties and microstructure of Al–Si alloy. *Materials Today: Proceedings*. 2021;38(2): 784–788. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.544>
 18. Honglei Xi, Wenlong Xiao, Heng Li, Yu Fu, Ge Yi, Juhong Qie, Xiaozhao Ma, Chaoli Ma. Effects of sub-micron-sized TiC particles on the microstructure modification and mechanical properties of Al–Si–Mg alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2023; 968:171963.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171963>
 19. Reese C.W., Gladstein A., Fedors J.M., De Andrade V., Mishra B., Shahani A.J., Taub A.I. In situ Al–TiC composites fabricated by self-propagating high-temperature reaction: insights on reaction pathways and their microstructural signatures. *Metallurgical and materials transactions*. 2020;51A:3587–3600.
<https://doi.org/10.1007/s11661-020-05786-1>
 20. Mengxian Zhang, Yanqiu Huo, Li Ma. In situ TiC ceramic particles locally reinforced Al–Si matrix composites prepared by SHS-casting method from the Al–Si–Ti–C system. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2014;11(4):723–731.
<https://doi.org/10.1111/ijac.12097>
 21. Rui-Fen Guo, Ya Wang, Yun-Hai Ma, Ping Shen. Role of Si in the wetting of TiC by Al. *Journal of Materials Science*. 2021;56:7791–7798.
<https://doi.org/10.1007/s10853-020-05496-4>
 22. López V.H., Scoles A., Kennedy A.R. The thermal stability of TiC particles in an Al7wt.%Si alloy. *Materials Science and Engineering*. 2003;A356:316–325.
[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00143-6](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00143-6)
 23. Xia F., Liangc M.X., Gaoc X.S., Guo Y.C., Li J.P., Yang W., Zhang Z.K. Instability of in situ TiC particles in an Al–12Si alloy. *Journal of Materials Research and Technology*. 2020;9(5):11361–11369.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.07.063>
 24. Ding Hai-min, Liu Xiang-fa. Influence of Si on stability of TiC in Al melts. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2011;21:1465–1472.
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)60882-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)60882-0)
 25. Tang P., Zhou Y., Lai J. Lin Y., Lv S., Deng S. Preparation, Microstructure and mechanical properties of in-situ TiC/Al–Si–Fe aluminum matrix composites. *Transactions of the Indian Institute of Metals*. 2023;76:1893–1903. <https://doi.org/10.1007/s12666-023-02885-6>
 26. Anilkumar V., Shankar K.V., Balachandran M., Joseph J., Nived S., Jayanandan J., Jayagopan J., Surya Balaji U.S. Impact of heat treatment analysis on the wear be-

- haviour of Al–14.2Si–0.3Mg–TiC composite using response surface methodology. *Tribology in Industry*. 2021;43(4):590–602.
<https://doi.org/10.24874/ti.988.10.20.04>
27. Chen Ch.-L., Lin Ch.-H. A study on the aging behavior of Al6061 composites reinforced with Y₂O₃ and TiC. *Metals*. 2017;7(11). <https://doi.org/10.3390/met7010011>
28. Shuaihang Pan, Jie Yuan, Kaiyuan Jin, Narayanan Murali, Aaron Gladstein, Yuxin Zeng, Alan Taub, Xiaochun Li. Influence of Mg on reaction and properties of Al–Si/TiC nanocomposites. *Materials Science and Engineering*. 2022;A840:142992.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.142992>
29. Pan S., Jin K., Wang T., Zhang Z., Zheng L., Umehara N. Metal matrix nanocomposites in tribology: Manufacturing, performance, and mechanisms. *Friction*. 2022;10:1596–1634.
<https://doi.org/10.1007/s40544-021-0572-7>
30. Prusov E.S., Deev V.B., Aborkin A.V., Ri E.K., Rakhuba E.M. Structural and morphological characteristics of the friction surfaces of in-situ cast aluminum matrix composites. *Journal of Surface Investigation*. 2021;15(6):1332–1337.
<https://doi.org/10.1134/S1027451021060410>
31. Шерина Ю.В., Луц А.Р., Ибатуллин И.Д. Разработка композиционного материала на основе сплава АК10М2Н и исследование его триботехнических свойств. *Наукоемкие технологии в машиностроении*. 2022;2(128):11–16.
<https://doi.org/10.30987/2223-4608-2022-2-11-16>
- Sherina Yu.V., Luts A.R., Ibatullin I.D. Development of a composite material based on the AK10M2N alloy and study of its tribological properties. *Naukoyemkiye tekhnologii v mashinostroyenii*. 2022;2(128):11–16. (In Russ.).
<https://doi.org/10.30987/2223-4608-2022-2-11-16>
32. Арзамасов Б.Н., Сидорин И.И., Косолапов Г.Ф., Макарова В.И., Мухин Г.Г., Рыжов Н.М., Силаева В.И., Ульянова В.И. Материаловедение. М.: Машиностроение, 1986. 384 с.
33. Муратов В.С. Направленное формирование структурного состояния литых заготовок из алюминиевых сплавов. Часть 1. Влияние кристаллизационного охлаждения на структуру и свойства литых заготовок. *Заготовительные производства в машиностроении*. 2003;5:3–8.
- Muratov V.S. Directed formation of the structural state of cast billets from aluminum alloys. Part 1. The influence of crystallization cooling on the structure and properties of cast billets. *Zagotovitel'nyye proizvodstva v mashinostroyenii*. 2003;5:3–8. (In Russ.).
34. Man Zhu, Zengyun Jian, Gencang Yang, Yaohe Zhou. Effects of T6 heat treatment on the microstructure, tensile properties, and fracture behavior of the modified A356 alloys. *Materials and Design*. 2012;36:243–249.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.11.018>
35. Никитин К.В., Никитин В.И., Тимошкин И.Ю. Влияние модификаторов на изменение механических свойств силуминов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2017; 3:72–76.
<https://dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-3-72-76>
- Nikitin K.V., Nikitin V.I., Timoshkin I.Yu. The influence of modifiers on the change in the mechanical properties of silumins. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2017;3: 72–76. (In Russ.).
<https://dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-3-72-76>
36. Никитин К.В., Никитин В.И., Кривопапов Д.С. Модифицирование поршневого сплава АК10М2Н мелкокристаллическими лигатурами и переплавами. *Литейщик России*. 2013;10:28–31.
- Nikitin K.V., Nikitin V.I., Kripovalov D.S. Modification of AK10M2N piston alloy with fine-crystalline alloys and remelting. *Liteyshchik Rossii*. 2013;10:28–31. (In Russ.).
37. Няфкин А.Н., Шавнев А.А., Курбаткина Е.И., Косолапов Д.В. Исследование влияния размера частиц карбида кремния на температурный коэффициент линейного расширения композиционного материала на основе алюминиевого сплава. *Труды ВИАМ*. 2020;86:41–49.
<https://dx.doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-2-41-49>
- Nyafkin A.N., Shavnev A.A., Kurbatkina E.I., Kosolapov D.V. Study of the influence of silicon carbide particle size on the temperature coefficient of linear expansion of a composite material based on an aluminum alloy. *Trudy VIAM*. 2020;86:41–49. (In Russ.).
<https://dx.doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-2-41-49>
38. Перелыгин Ю. П., Лось И.С., Киреев С.Ю. Коррозия и защита металлов от коррозии. Пенза: Изд-во ПГУ, 2015. 88 с. URL: <https://elibrary.pnpgu.ru/files/eb/u36mWX4yGz0I.pdf> (дата обращения: 19.01.2024).

Информация об авторах

Альфия Расимовна Луц — к.т.н., доцент кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» (МПМН), Самарский государственный технический университет (СамГТУ).

<http://orcid.org/0000-0001-7889-9931>

E-mail: alya_luts@mail.ru

Юлия Владимировна Шерина — аспирант кафедры МПМН, СамГТУ.

<http://orcid.org/0000-0002-5451-7107>

E-mail: yulya.makhonina.97@inbox.ru

Александр Петрович Амосов — д.ф.-м.н., профессор, зав. кафедрой МПМН, СамГТУ.

<http://orcid.org/0000-0003-1994-5672>

E-mail: egundor@yandex.ru

Евгений Александрович Минаков — вед. инженер кафедры «Литейные и высокоэффективные технологии», СамГТУ.

<http://orcid.org/0009-0003-1690-774X>

E-mail: tlp@samgtu.ru

Ильдар Дугласович Ибатуллин — д.т.н., профессор, зав. кафедрой «Машины и оборудование нефтегазовых и химических производств», СамГТУ.

<http://orcid.org/0000-0002-6111-0487>

E-mail: mahp@samgtu.ru

Information about the authors

Alfiya R. Luts — Cand. Sci. (Eng.), Assistant Prof. of the Department of Metal Science, Powder Metallurgy, Nanomaterials (MPMN), Samara State Technical University (SamSTU).

<http://orcid.org/0000-0001-7889-9931>

E-mail: alya_luts@mail.ru

Yuliya V. Sherina — Postgraduate Student of the Department of MPMN, SamSTU.

<http://orcid.org/0000-0002-5451-7107>

E-mail: yulya.makhonina.97@inbox.ru

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

<http://orcid.org/0000-0003-1994-5672>

E-mail: egundor@yandex.ru

Evgeniy A. Minakov — Leading Engineer of the Department of Foundry and High-Efficiency Technologies, SamSTU.

<http://orcid.org/0009-0003-1690-774X>

E-mail: tlp@samgtu.ru

Ildar D. Ibatullin — Dr. Sci. (Eng.), Head of the Department of Machinery and Equipment for Oil, Gas and Chemical Production, SamSTU.

<http://orcid.org/0000-0002-6111-0487>

E-mail: mahp@samgtu.ru

Вклад авторов

А.Р. Луц — формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, анализ результатов, подготовка текста статьи.

Ю.В. Шерина — проведение термической обработки и испытаний образцов, анализ результатов, подготовка текста статьи.

А.П. Амосов — научное руководство, корректировка текста, корректировка выводов.

Е.А. Минаков — проведение испытаний по определению коэффициента термического линейного расширения, формулировка выводов.

И.Д. Ибатуллин — проведение трибологических испытаний, формулировка выводов.

Contribution of the authors

A.R. Luts — formulating the main concept, purpose and objectives of the study, analyzing the results, writing the text.

Yu.V. Sherina — conducting heat treatment and tests of the samples, analyzing the results, writing the text.

A.P. Amosov — scientific supervision, correcting the text and conclusions.

E.A. Minakov — conducting tests to determine the coefficient of thermal linear expansion, drawing conclusions.

I.D. Ibatullin — conducting tribological tests, drawing conclusions.

Статья поступила в редакцию 02.02.2024, доработана 11.03.2024, подписана в печать 18.03.2024

The article was submitted 02.02.2024, revised 11.03.2024, accepted for publication 18.03.2024

УДК 621.763 + 621.762.24

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-2-44-54>

Научная статья

Research article



Синтез и исследование свойств порошков диоксида циркония с различным содержанием иттрия

С.В. Буйначев^{1,2}, М.А. Домашенков^{1,2}, М.А. Машковцев², Д.О. Поливода², Н.В. Жиренкина¹

¹ Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
Россия, 620002, Свердловская обл., г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

² Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
Россия, 620066, Свердловская обл., г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20

✉ Максим Александрович Домашенков (maks84155@gmail.com)

Аннотация: В рамках работы проведено изучение влияния содержания иттрия на изменение свойств частиц как в ходе контролируемого осаждения, так и после термообработки. Осаждение проводили при постоянном значении $\text{pH} = 5$ из азотно-кислых растворов, где концентрация циркония составляла 1 моль/дм³, а содержание иттрия — от 0 до 30 % в пересчете на их оксиды. Температуры сушки и обжига осадков составляли 40 и 1000 °С соответственно. Показано, что при содержании Y вплоть до 15 % происходит постоянное увеличение среднего диаметра частиц гидроксида циркония в процессе осаждения, при повышении концентрации Y до 30 % средний размер частиц возрастает в течение первых 10 мин осаждения, после чего происходит его плавное снижение. Наибольший диаметр частиц наблюдался у образца с 7 % Y. Во всех случаях отмечено формирование сферидальных агрегатов. При этом с повышением содержания Y происходят сглаживание границ между частицами и снижение степени соосаждения Y в процессе синтеза с 80 до 60 %. В зависимости от концентрации иттрия получены различные модификации порошков стабилизированного диоксида циркония: при 2–7 % Y — тетрагональный ZrO₂, а при 15–30 % Y — кубический ZrO₂. Таким образом, полученные в ходе исследований результаты могут быть полезны для разработки технологии производства порошковых материалов для различного применения.

Ключевые слова: стабилизированный диоксид циркония, осаждение, агрегация, термобарьерные покрытия.

Для цитирования: Буйначев С.В., Домашенков М.А., Машковцев М.А., Поливода Д.О., Жиренкина Н.В. Синтез и исследование свойств порошков диоксида циркония с различным содержанием иттрия. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2024;30(2):44–54. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-2-44-54>

Synthesis and study of the properties of zirconium dioxide powders with different yttrium content

S.V. Buinachev^{1,2}, M.A. Domashenkov^{1,2}, M.A. Mashkovtsev², D.O. Polivoda², N.V. Zhirenkina¹

¹ Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin
19 Mira Str., Yekaterinburg, Sverdlovsk region 620002, Russia

² Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences
20 Akademicheskaya Str., Yekaterinburg 620066, Russia

✉ Maksim A. Domashenkov (maks84155@gmail.com)

Abstract: As part of the study, the influence of yttrium content on the properties of particles during controlled precipitation and after thermal treatment was investigated. Precipitation was carried out at a constant pH of 5 from nitric acid solutions, where the concentration of zirconium was 1 mole/dm³ and the yttrium content ranged from 0 to 30 % based on their oxides. The drying and calcination temperatures of the precipitates were 40 °C and 1000 °C, respectively. It was shown that with a yttrium content of up to 15 %, there was a consistent increase in the average diameter of

zirconium hydroxide particles during deposition. When the yttrium concentration was increased to 30 %, the average particle size increased during the first 10 minutes of deposition, followed by a gradual decrease. The largest particle diameter was observed in the specimen with 7 % yttrium. In all cases, the formation of spherical aggregates was observed. With an increasing yttrium content, the boundaries between particles became smoother, and the degree of co-deposition of yttrium during synthesis decreased from 80 % to 60 %. Depending on the yttrium concentration, different modifications of stabilized zirconium dioxide powders were obtained: tetragonal ZrO_2 for 2–7 % yttrium, and cubic ZrO_2 for 15–30 % yttrium. Therefore, the results obtained during the study can be useful for the development of technology for the production of powdered materials for various applications.

Key words: stabilized zirconium dioxide, deposition, aggregation, thermal barrier coatings.

For citation: Buinachev S.V., Domashenkov M.A., Mashkovtsev M.A., Polivoda D.O., Zhirenkina N.V. Synthesis and study of the properties of zirconium dioxide powders with different yttrium content. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2024;30(2):44–54.

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-2-44-54>

Введение

Стабилизированный диоксид циркония применяется во многих областях промышленности: для создания термобарьерных покрытий [1–3], производства керамических изделий в медицине [4–6], получения электролитов твердооксидных электрохимических устройств [7–9]. Он обладает низким показателем теплопроводности [10], высокой химической и коррозионной стойкостью [11], хорошей кислородной проводимостью, а также биологической совместимостью с тканями человеческого организма [12].

Для формирования термобарьерных покрытий на детали газотурбинных двигателей зачастую используют метод атмосферно-плазменного напыления (АПН) и применяют порошки диоксида циркония, стабилизированного иттрием (7 %) (YSZ) [13–15]. При этом порошок YSZ должен обладать высокой насыпной плотностью, низкой удельной поверхностью, сфероидальной формой частиц размером в диапазоне от 20 до 100 мкм, а также высокой текучестью [16]. Покрытие, полученное с помощью технологии АПН, позволяет снизить скорость эрозии детали, увеличить адгезионную и коррозионную прочность при термоциклировании на больших температурах [17].

Также порошки YSZ применяются в производстве слитков для вакуумно-лучевого испарения [18]. С их помощью формируют термобарьерные покрытия столбчатой структуры на лопатки газотурбинных двигателей [19–21]. Столбчатое покрытие по сравнению с покрытием, нанесенным с помощью АПН, обладает большей адгезионной стойкостью, меньшими модулем упругости и шероховатостью поверхности [22].

Распространенными способами получения стабилизированного диоксида циркония в промышленности являются технологии прямого и обратного осаждения гидроксидов циркония [23]

и стабилизирующего компонента, золь-гель процесс [24] и распылительный пиролиз [25]. Однако все они не позволяют контролировать свойства осадков, а следовательно, и конечных порошковых материалов. При этом известно, что при использовании методов осаждения свойства осадков гидроксидных материалов сильно зависят от значения pH [26].

Прямым и обратным осаждением, как правило, получают порошки с осколочной формой частиц и широким распределением по размерам. С помощью золь-гель метода зачастую синтезируют мелкодисперсные порошки, при этом используют органические связующие и растворители, что усложняет технологию и процесс масштабирования. Путем распылительного пиролиза можно получать частицы сфероидальной формы размером от нескольких нанометров до нескольких микрометров. Однако получение крупных частиц диаметром от 20 до 100 мкм является практически невозможным. Метод достаточно сложен как в технической реализации, так как требует высоких температур, так и в масштабировании.

Авторами [27] показано, что путем варьирования значения pH в условиях контролируемого осаждения возможно получение гидроксида циркония с различными свойствами, такими как средний диаметр и форма частиц, удельная поверхность и пористость, а также выявлено, что добавка иттрия в ходе этого процесса приводит к их изменению.

Таким образом, метод осаждения в контролируемых условиях может быть перспективным способом для синтеза гидроксидных материалов с требуемыми свойствами, которые могут быть использованы в различных сферах промышленности.

В настоящей работе рассмотрено влияние содержания иттрия в ходе контролируемого осажде-

ния при постоянном значении $pH = 5$ на свойства осадков гидроксида циркония и иттрия, а также порошков после термообработки; получены образцы оксида циркония с содержанием до 30 % Y; выполнен анализ гранулометрического состава и формы частиц как в ходе осаждения, так и после обжига; проведено исследование степени соосаждения иттрия при осаждении и фазового состава порошков после обжига.

Методы исследования

Синтез гидроксида циркония с различным содержанием иттрия проводили методом контролируемого осаждения при постоянном значении $pH = 5$. Исходные растворы нитратов циркония и иттрия готовили путем растворения карбоната циркония и оксида иттрия в азотной кислоте. В качестве осадителя использовали 10 %-ный раствор аммиака. Перед каждым осаждением готовили по 1 дм³ раствора, содержащего 123 г циркония в пересчете на оксид, и рассчитанное количество иттрия для достижения его концентрации 0, 2, 4, 7, 15 и 30 % в пересчете на оксид в конечном порошке (далее по тексту — образцы 0%Y, 2%Y, 4%Y, 7%Y, 15%Y и 30%Y соответственно).

Осаждение проводили в 3-литровом стеклянном стакане при постоянном перемешивании с помощью верхнеприводной мешалки. Совместный раствор нитратов циркония и иттрия дозировали в реактор с использованием перистальтического насоса со скоростью 5 мл/мин. Раствор осадителя вводили перистальтическим насосом, который был соединен при помощи релейной системы управления с pH-метром, благодаря чему контролировались дозирование аммиака и поддержка постоянного значения pH. Процесс осаждения проводили в течение 200 мин, после чего для образцов с добавкой иттрия проводили его доосаждение путем повышения pH до 8. Далее суспензию фильтровали на вакуумном нутч-филт্রে, сушили при температуре 40 °C в течение 24 ч и обжигали при 1000 °C.

Средний диаметр частиц и их распределение по размерам определяли методом лазерной дифракции на приборе Analysette 22 («Fritsch», Германия) в диапазоне измерений от 0,08 до 2000 мкм с помощью зеленого и инфракрасного лазеров. Для этого в ходе осаждения проводили отбор суспензии из реактора на различных этапах. Форму частиц оценивали при помощи оптического микроскопа GX71 («OLYMPUS», Япония). Концен-

трацию иттрия в маточном растворе определяли методом комплексонометрического титрования при помощи трилона Б. Рентгенограммы образцов получали при помощи дифрактометра X'Pert Pro MPD («PANalytical B.V.», Нидерланды) с твердотельным пиксельным детектором в CuK_{α} -излучении с β -фильтром. Фазовый состав и параметры решетки определяли полнопрофильным анализом Ритвельда, а области когерентного рассеяния (ОКР) — методом Шеррера по наиболее интенсивным отражениям при малых углах рассеяния (фактор формы $K = 0,9$) с использованием программного обеспечения X'Pert High Score Plus (Нидерланды),

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлено изменение среднего диаметра частиц (d) и дисперсии размеров в зависимости от длительности осаждения (τ). Показано, что в образце 0%Y происходит увеличение значения d начиная с 5-й минуты процесса осаждения, и к 200-й минуте оно составило 33 мкм. Добавление иттрия в количестве 2 и 4 % привело к значимому росту этого показателя на протяжении всего процесса осаждения, и к 200-й минуте он достиг 38 мкм. В образце 7%Y наблюдалось еще большее увеличение размера частиц, который к концу осаждения составил 40 мкм. При добавлении 15 % Y происходило существенное увеличение среднего диаметра частиц до 39 мкм в течение первых 100 мин осаждения, после чего он практически не изменялся. В то же время для образца 30%Y зафиксировано резкое увеличение значения d к 20-й минуте осаждения — до 28 мкм, после чего оно плавно снижалось до 23 мкм вплоть до завершения процесса.

Показатель дисперсии размеров для образца 0%Y падал на всем протяжении осаждения и к 200-й минуте достиг 1,08. Для образцов с содержанием иттрия от 2—15 % значения этого параметра снизились к 70-й минуте осаждения, после чего стали расти и в конце процесса были в диапазоне 1,2—1,28. Для образца 30%Y значение дисперсии размеров на всем протяжении осаждения выше, чем для остальных образцов, и к 200-й минуте достигло 1,3.

На рис. 2 представлено массовое распределение размеров частиц в зависимости от длительности процесса осаждения и добавки иттрия. Показано, что для образцов с содержанием от 0 до 15 % Y в первые 10 мин осаждения происходит форми-

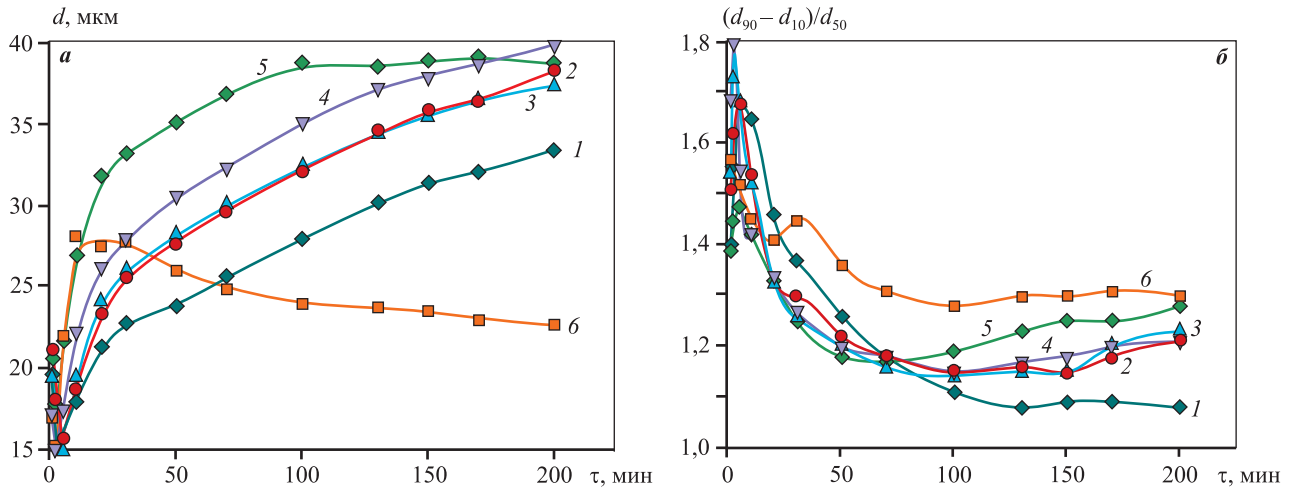


Рис. 1. Изменение среднего диаметра частиц (а) и дисперсии размеров (б) в зависимости от длительности осаждения
1 – образец 0%Y; 2 – 2%Y; 3 – 4%Y; 4 – 7%Y; 5 – 15%Y; 6 – 30%Y

Fig. 1. Average particle size (a) and dispersion of sizes (b) as a function of precipitation duration

1 – sample 0%Y; 2 – 2%Y; 3 – 4%Y; 4 – 7%Y; 5 – 15%Y; 6 – 30%Y

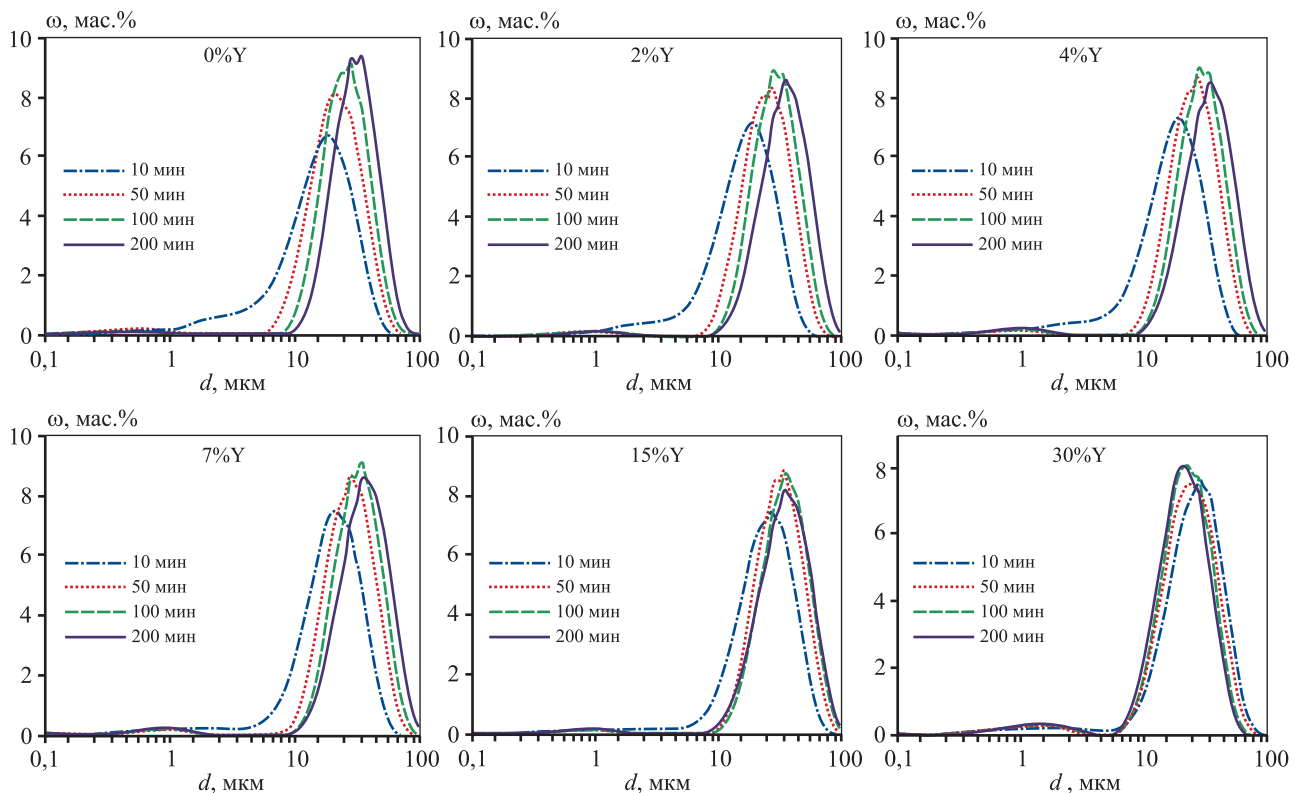


Рис. 2. Массовое распределение частиц по размерам в зависимости от длительности осаждения исследуемых образцов

Fig. 2. Mass distribution of particle sizes as a function of precipitation duration

рование пика в области $\tau = 15 \div 20$ мкм с плечом в диапазоне $d = 1 \div 5$ мкм. С увеличением длительности осаждения оно исчезает и возникает пик при $d \sim 1$ мкм с массовой долей меньше 1%. В то же вре-

мя основной пик равномерно смещается в область больших размеров, что соответствует увеличению среднего диаметра частиц. При этом пик при $d \sim 1$ мкм практически не изменяет своего положе-

ния. Для образца 30%Y к 10-й минуте осаждения формируются пик в области $d \sim 30$ мкм и плечо в диапазоне $d = 1\div 5$ мкм. С увеличением длительности осаждения основной пик смещается в область меньших размеров, а плечо трансформируется в отдельный пик с максимумом в диапазоне $d = 1\div 2$ мкм.

Вероятно, образование в ходе осаждения двух популяций частиц приводит к увеличению их среднего диаметра за счет послойной взаимной агрегации. По всей видимости, проведение гидролиза при постоянном значении pH приводит к появлению одинаково заряженных первичных зародышей, которые при соударениях агрегируют с формированием более крупных частиц с последующей сменой заряда на поверхности за счет процессов оляции.

Таким образом, одновременно проходящие процессы образования зародышей с одним зарядом и появления более крупных частиц с противоположным зарядом служат основой механизма происходящих процессов агрегации. При этом добавка иттрия в ходе осаждения, по всей видимости, существенно влияет на протекание процессов оляции и оксоляции. Можно предположить, что ее наличие приводит к увеличению заряда поверхности первичных частиц, что затрудняет их агрегацию между собой. Такие зародыши преимущественно начинают наслаиваться на сформиро-

ванные крупные агрегаты с противоположным знаком, что и приводит к значимому увеличению среднего диаметра частиц при добавлении иттрия. При этом при содержании 30 % Y процесс послойной агрегации затруднен, крупные агрегаты перестают увеличиваться в размерах, происходит рост доли мелких частиц. По-видимому, слишком высокое содержание иттрия практически полностью подавляет процессы оляции и приводит к нейтрализации заряда на поверхности крупных агрегатов, что влечет за собой увеличение размера частиц тех агрегатов, где заряд еще не нейтрализован.

На рис. 3 представлены оптические изображения частиц к 200-й минуте осаждения для образцов с различным содержанием иттрия. Показано, что в образце без добавления Y происходит формирование сфероидальных агрегатов с хорошо различимыми, но неровными границами. Постепенное повышение содержания Y приводит к формированию сфероидальных агрегатов с более гладкими границами. При этом установлено, что введение иттрия вплоть до 15 % приводит к увеличению размеров частиц и агрегатов, а повышение его содержания до 30 % — к их снижению, что согласуется с результатами лазерной дифракции.

Влияние добавки иттрия на форму частиц может быть объяснено тем же подходом, примененным при анализе изменения размера частиц, осно-

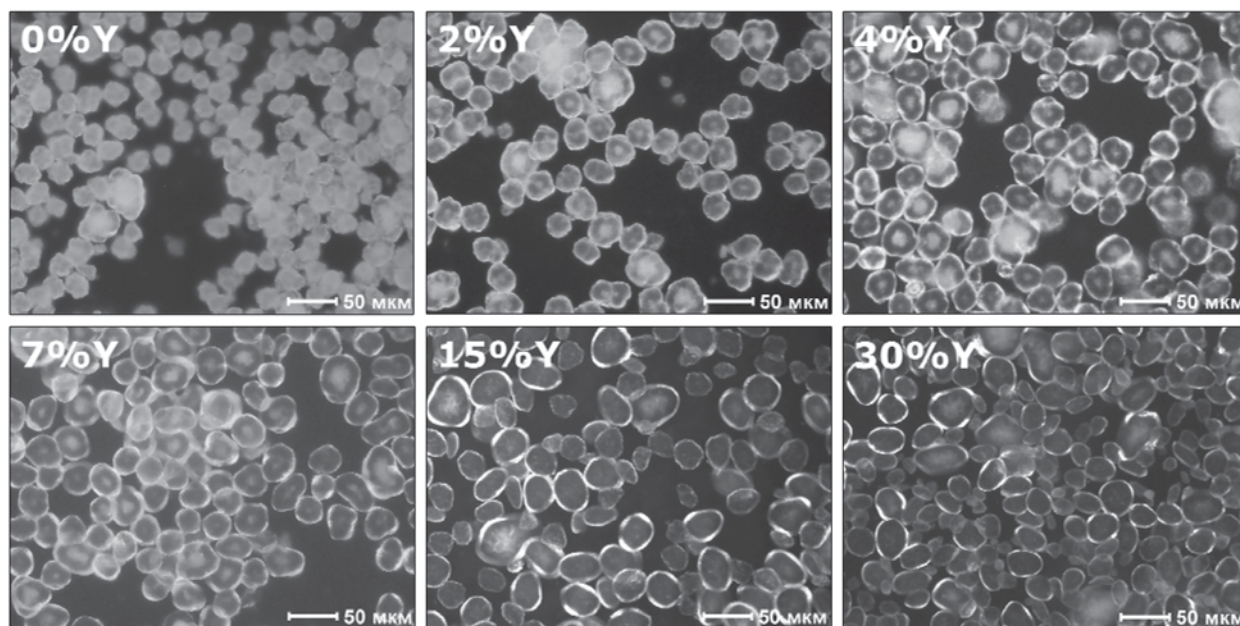


Рис. 3. Оптические изображения частиц исследуемых образцов к 200-й минуте осаждения

Fig. 3. Optical images of particles of the investigated specimens by the 200th minute of deposition

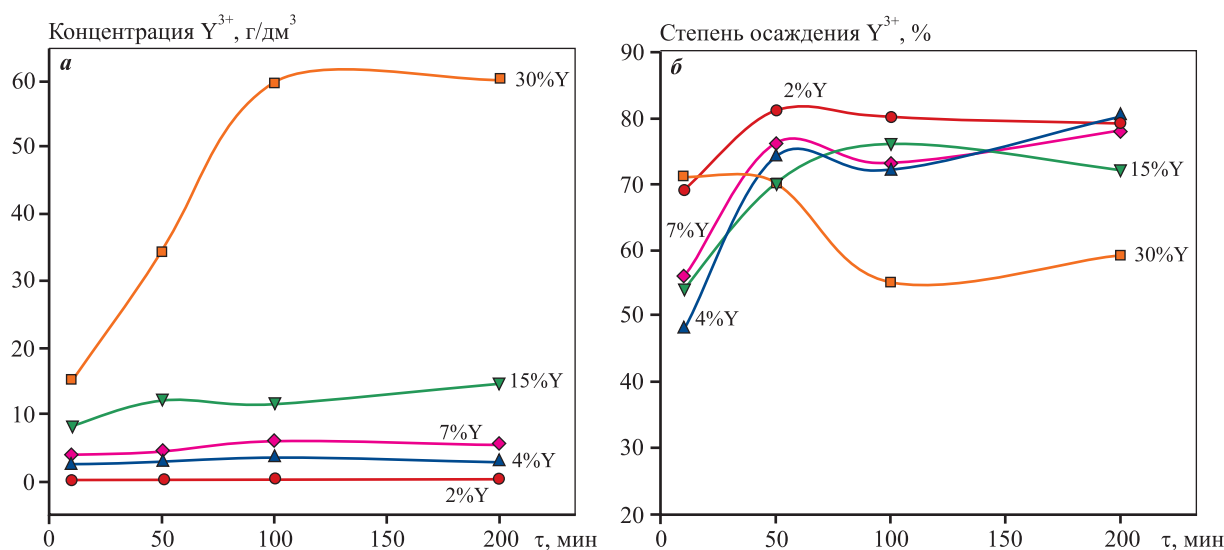


Рис. 4. Изменение концентрации (а) и степени соосаждения (б) катионов иттрия в суспензии в зависимости от длительности осаждения

Fig. 4. Concentration (а) and co-deposition rate (б) of yttrium cations in slurry as a function of precipitation duration

ванным на разнице в их заряде. Как было сказано ранее, при добавлении иттрия агрегация первичных частиц между собой затруднена, что в первую очередь приводит к увеличению столкновений очень мелких первичных частиц с более крупными, тем самым способствуя формированию ровных гладких границ на поверхности.

На рис. 4 представлено изменение концентрации катионов иттрия Y^{3+} в суспензии в ходе осаждения и степени соосаждения иттрия совместно с гидроксидом циркония в зависимости от времени процесса. Показано, что для образцов 2%Y, 4%Y, 7%Y и 15%Y происходит постепенное увеличение концентрации Y^{3+} с увеличением длительности осаждения, и к его концу она составляет 0,3, 3,0, 5,5 и 15 г/дм³ соответственно. Для образца 30%Y к 100-й минуте процесса происходит резкий рост содержания Y^{3+} до 60 г/дм³, после чего оно практически не меняется. В то же время степень соосаждения иттрия с гидроксидом циркония к 200-й минуте процесса для образцов 2%Y, 4%Y и 7%Y находится на уровне 80 %, а для 15%Y и 30%Y — 72 % и 60 % соответственно.

Таким образом, несмотря на низкое значение рН процесса осаждения, значительная часть иттрия так или иначе захватывается осадком гидроксида циркония. Вероятно, это происходит за счет высокой (избыточной) концентрации OH^- -групп на поверхности гидроксида, которые присоединяет катион Zr^{4+} при формировании гидроксида циркония.

На рис. 5 представлено изменение среднего диаметра частиц и дисперсии размеров в зависимости от стадии синтеза образцов. Показано, что значения d ступенчато снижаются после сушки при $t = 40^\circ C$ и обжига при $1000^\circ C$. После обжига средний размер частиц для образца 0%Y составил 22 мкм, для 2%Y–15%Y — на уровне 25 мкм, а для 30%Y — 17 мкм. Значения дисперсии размеров после обжига образцов с содержанием иттрия вплоть до 15 % находятся практически на одном уровне — около 1,1, а для образца 30%Y — в области 1,4.

На рис. 6 представлено распределение частиц по размерам в зависимости от стадии синтеза образцов. Для образцов с содержанием иттрия вплоть до 15 % после обжига при $1000^\circ C$ наблюдается узкий высокий пик, который по сравнению с суспензией и сушкой значительно сместился влево — в область меньших размеров частиц. При этом форма пика существенно не изменилась, что говорит о том, что ни разрушения, ни дополнительной агрегации в ходе термообработки не происходит. Для образца 30%Y распределение частиц по размерам после обжига выглядит подобным образом, однако пик распределения шире и ниже в сравнении с остальными образцами. Это может быть связано с тем, что еще на стадии осаждения крупные агрегаты практически не изменялись в размерах, но при этом происходило формирование большого количества новых агрегатов.

На рис. 7 представлены оптические изображения частиц после обжига при $1000^\circ C$ образцов с различ-

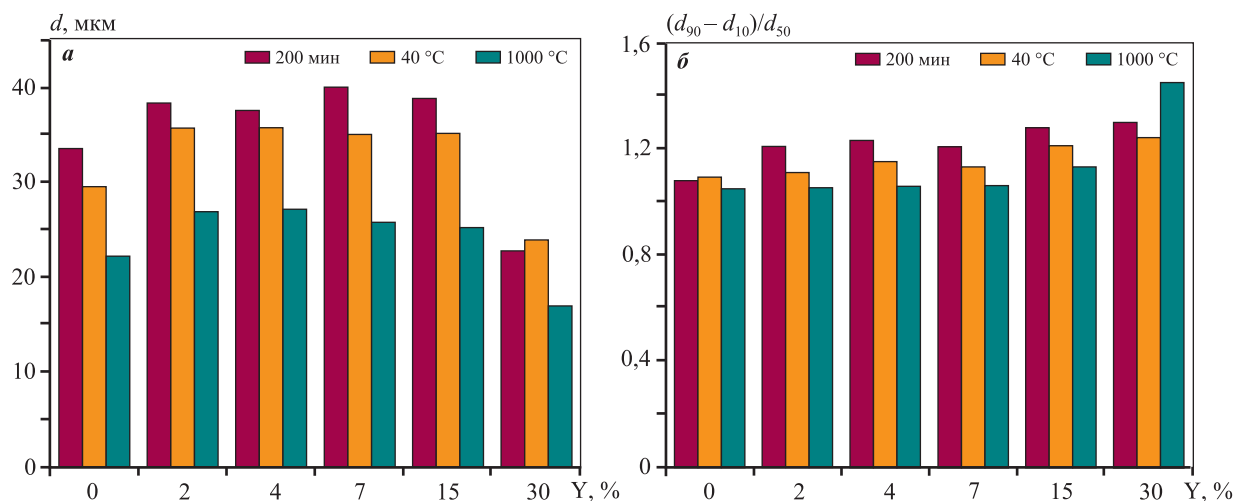


Рис. 5. Значения среднего диаметра частиц (а) и дисперсии размеров (б) на разных этапах синтеза исследуемых образцов

Fig. 5. Average particle size (a) and dispersion of sizes (b) at various stages of synthesis of the considered specimens

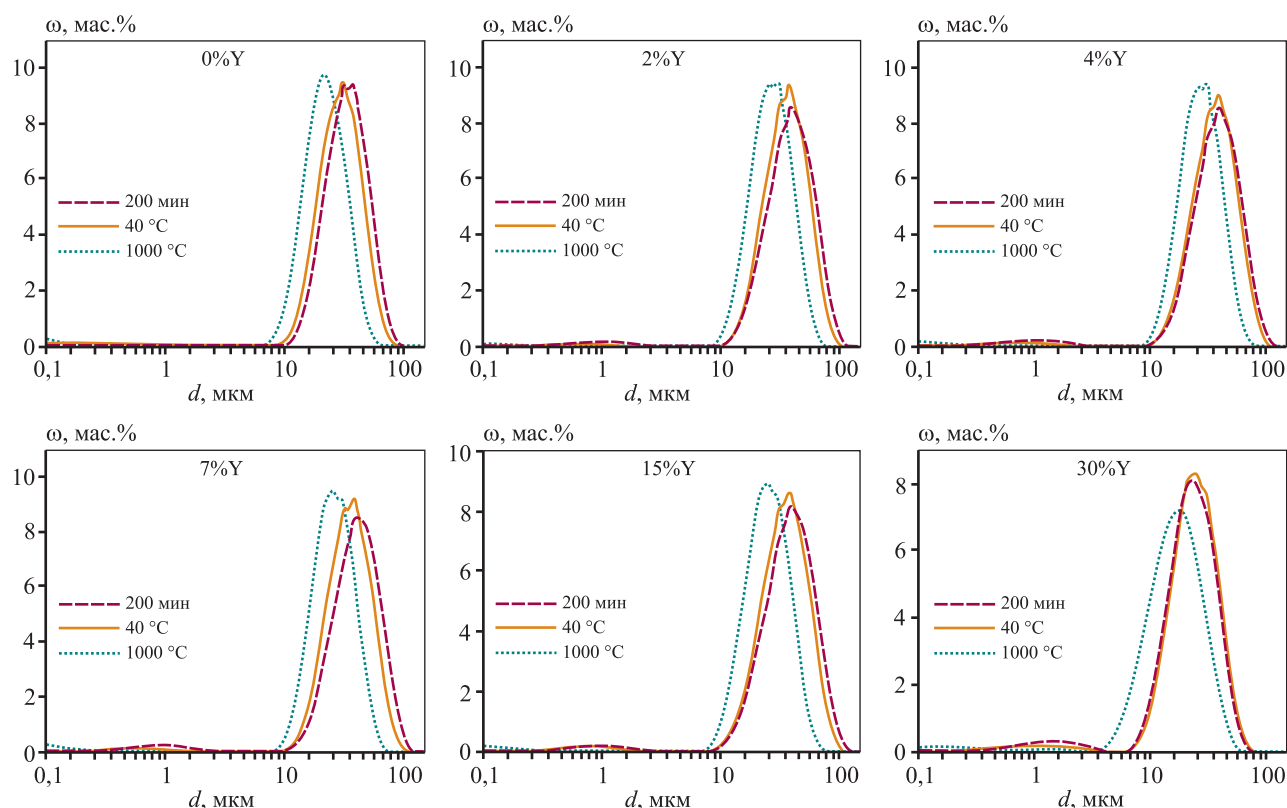


Рис. 6. Распределение частиц по размерам на разных этапах синтеза исследуемых образцов

Fig. 6. Particle size distribution at various stages of synthesis of the considered specimens

ным содержанием иттрия. Показано, что у всех них после обжига сохраняется сфероидальная форма частиц с неровными границами у образцов 0%Y, 2%Y и 4%Y и сглаженными — у 7%Y, 15%Y и 30%Y.

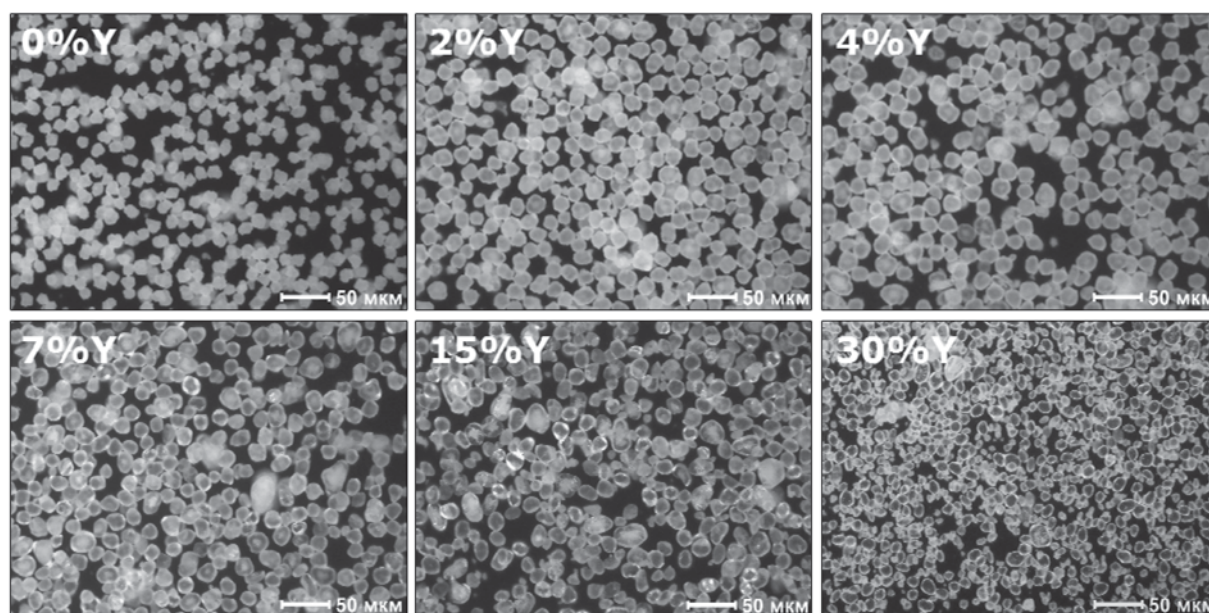
Известно, что диоксид циркония может находиться в трех различных кристаллических мо-

дификациях в зависимости от температуры: моноклинной при комнатной температуре, тетрагональной при $t > 1170$ °C и кубической при $t > 2370$ °C. Для увеличения его термостабильности вводят стабилизирующие компоненты, самым распространенным из которых является оксид

Результаты рентгенофазового анализа образцов диоксида циркония с различным содержанием иттрия

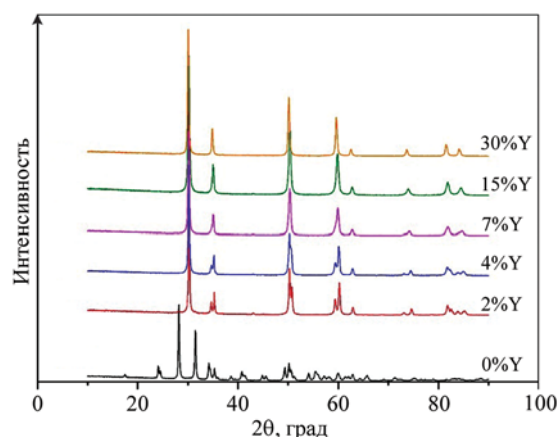
X-ray phase analysis of zirconium dioxide with various content of yttrium

Образец	Размер кристаллитов, нм	Тип модификации	Параметры решетки, Å		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
0%Y	48	Моноклинная	5,147	5,202	5,312
2%Y	60	Тетрагональная	3,595	3,595	5,175
4%Y	51	Тетрагональная	3,603	3,603	5,170
7%Y	42	Тетрагональная	3,614	3,614	5,153
15%Y	28	Кубическая	5,127	5,127	5,127
30%Y	42	Кубическая	5,142	5,142	5,142

**Рис. 7.** Оптические изображения частиц после обжига при 1000 °С исследуемых образцов**Fig. 7.** Optical images of particles after annealing at 1000 °C

иттрия. Близость ионных радиусов Zr и Y, а также изоморфность структуры делают возможным формирование твердого раствора при введении Y в кристаллическую решетку ZrO_2 . Стабилизация диоксида циркония низковалентными катионами может приводить к стабилизации тетрагональной или кубической фазы при более низких температурах — вплоть до комнатной. Это связано с генерацией вакансий кислорода в решетке, что, в свою очередь, приводит к уменьшению напряжения, вызванного энергетически неблагоприятной 8-узловой координацией [28].

В зависимости от содержания иттрия были получены 3 структурные модификации оксида циркония после обжига при 1000 °С. Данные рентгенофазового анализа представлены в таблице. Так, оксид циркония без добавки иттрия обла-

**Рис. 8.** Рентгенограммы исследуемых образцов после обжига при $t = 1000$ °С**Fig. 8.** X-ray patterns of the considered specimens after annealing at $t = 1000$ °C

дает моноклинной структурной модификацией, размер кристаллитов составляет 48 нм. Образцы с содержанием 2, 4 и 7 % Y характеризуются тетрагональной модификацией. Это подтверждается меньшими значениями длин ребер относительно моноклинной модификации. Размер кристаллитов уменьшается с увеличением содержания иттрия, что согласуется с литературными данными [29], и лежит в интервале от 40 до 60 нм. В то же время для диоксида циркония с добавкой 15 и 30 % Y происходит формирование кубической модификации, о чем свидетельствуют близкие параметры длины ребер. При этом размеры кристаллитов составляют 28 и 42 нм соответственно. На рентгенограммах всех образцов, модифицированных иттрием, отсутствуют пики, соответствующие чистому оксиду иттрия, что говорит о том, что он равномерно распределен в диоксиде циркония с образованием твердого раствора замещения.

Заключение

В работе получены образцы диоксида циркония с различным содержанием иттрия методом контролируемого осаждения при постоянном значении pH. Проведено исследование влияния количества добавки Y в ходе осаждения на изменение среднего диаметра частиц, дисперсии их размеров, распределение частиц по размерам и их форму, а также степень осаждения иттрия и фазовый состав конечных порошков. Предложен механизм процесса агрегации гидроксида циркония в условиях осаждения при постоянном значении pH и рассмотрено влияние добавки иттрия на его протекание.

Установлено, что содержание иттрия значительно влияет на размер получаемых частиц в ходе осаждения: в образцах без добавки средний диаметр частиц составил 33 мкм, а при введении 7 % Y — 40 мкм. Выявлено, что при значении pH процесса осаждения, равном 5, происходит соосаждение иттрия совместно с гидроксидом циркония. При этом в зависимости от содержания иттрия степень его осаждения находится в диапазоне от 60 до 80 %.

После термообработки разрушения или дополнительной агрегации частиц не происходит, сфероидальная форма частиц сохраняется, дисперсия размеров находится на низком уровне, что характерно для всех образцов. Были получены различные модификации диоксида циркония в зависимости от содержания иттрия: моноклинная у образца без добавки, тетрагональная при добавлении от 2 до 7 % Y и кубическая при введении более 15 % Y.

Таким образом, полученные результаты могут быть полезны при разработке технологии получения порошков, которые могут быть использованы в различных областях промышленности, в первую очередь для формирования термобарьерных покрытий методом атмосферного плазменного напыления.

Список литературы/References

1. Qiaomu L., Shunzhou H., Aijie H. Composite ceramics thermal barrier coatings of yttria stabilized zirconia for aero-engines. *Journal of Materials Science & Technology*. 2019;35(12):2814–2823. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.08.003>
2. Liu G., Shen Z., He L., Mu R., Huang G. LaY₂ZrO₃/YSZ double ceramic layer thermal barrier coatings by EB-PVD: Thermal performance, morphology and failure behavior. *Materialia*. 2023;27:101661. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2022.101661>
3. Erdoğan N.N., Başığit A.B. Investigating thermal shock and corrosion resistance of Inconel 601 super alloy after thermal barrier coating with 8 % YSZ powder. *Materials Today Communications*. 2023;36:106516. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.106516>
4. Moayedee Y., Nikzad L., Habibzadeh S. Mechanical, electrochemical, and biological properties of YSZ-Mo: A new class of bio-composites. *Materialia*. 2022;24:101515. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2022.101515>
5. Piconi C., Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials*. 1999;20(1):1–25. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(98\)00010-6](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(98)00010-6)
6. Xiuping Z., Xin W., Jing S. Additive manufacturing of zirconia ceramics: a state-of-the-art review. *Journal of Materials Research and Technology*. 2020;9(4):9029–9048. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.05.131>
7. Xiuan X., Hiroya A., Kazuo K., Ryo H., Anze S., Makio N. Novel Co-precipitation method to synthesize NiO–YSZ nanocomposite powder for solid oxide fuel cell. *Advanced Powder Technology*. 2014;25(2):490–494. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2013.08.001>
8. Shao Z., Zhou W., Zhu Z. Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Progress in Materials Science*. 2012;57(4):804–874. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2011.08.002>
9. Monaco F., Effori E., Hubert M., Siebert E., Geneste G., Morel B., Djurado E., Montinaro D., Laurencin J. Electrode kinetics of porous Ni–3YSZ cermet operated in fuel cell and electrolysis modes for solid oxide cell application. *Electrochimica Acta*. 2021;389(1):138765. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138765>
10. Jungwan C., Joonsuk P., Jihwan A. Low thermal conductivity of atomic layer deposition yttria-stabilized zirco-

- nia (YSZ) thin films for thermal insulation applications. *Journal of the European Ceramic Society*. 2017;37(9):3131–3136. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.03.045>
11. Raheleh A.-P., Reza S.-R., Reza M., Hossein J. Improving the hot corrosion resistance of plasma sprayed ceria–yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings by laser surface treatment. *Materials & Design*. 2014;57:336–341. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.12.075>
 12. Nikhil A. P., Balasubramanian K. Biological and mechanical enhancement of zirconium dioxide for medical applications. *Ceramics International*. 2020;46(4):4041–4057. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.220>
 13. Chaoxi S., Jinshuang W., Xianjun L., Tingyang C., Mingyi X., Guang D., Yuan Cheng R., Zhongwei L., Zhixig D., Yifeng X., Guoqiang L., Yixing Z., Fuhe Y., Xueqiang C. Investigation of corrosion resistance of YSZ coating with sacrificial aluminum oxide protective layer against CMAS and composite corrosives. *Journal of the European Ceramic Society*. 2024;44(4):2537–2579. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.11.030>
 14. Clarke D.R., Phillpot S.R. Thermal barrier coating materials. *Materials Today*. 2005;8(6):22–29. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(05\)70934-2](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(05)70934-2)
 15. Padture N.P., Gell M., Jordan E.H. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications. *Science*. 2002;296(5566):280–284. <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1068609>
 16. Buinachev S., Mashkovtsev M.A., Zhirenkina N., Ale-shin D., Dankova A. A new approach for the synthesis of monodisperse zirconia powders with controlled particle size. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021;46(32):16878–16887. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.134>
 17. Yuzhuo L., Zhen Z., Xin W., Rende M., Limin H., Zhen-hua X. Thermo-physical properties, morphology and thermal shock behavior of EB-PVD thermal barrier coating with DLC YbGdZrO/YSZ system. *Materials Today Communications*. 2023;35:106265. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.106265>
 18. He W., Mauer G., Sohn Y.J., Schwedt A., Guillon O., Vaßen R. Investigation on growth mechanisms of columnar structured YSZ coatings in plasma spray-physical vapor deposition (PS-PVD). *Journal of the European Ceramic Society*. 2019;39(10):3129–3138. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.04.003>
 19. Gao L., Guo H., Wei L., Li C., Xu H. Microstructure, thermal conductivity and thermal cycling behavior of thermal barrier coatings prepared by plasma spray physical vapor deposition. *Surface and Coatings Technology*. 2015;276:424–430. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.06.033>
 20. Jude S.A.A., Winowlin Jappes J.T., Adamkhan M. Thermal barrier coatings for high-temperature application on superalloy substrates: A review. *Materials Today: Proceedings*. 2022;60(3):1670–1675. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.12.223>
 21. Vaßen R., Jarligo M.O., Steinke T., Mack D. E., Stöver D. Overview on advanced thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2010;205(4):938–942. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.151>
 22. Shan Y., Gao L. Synthesis and characterization of phase controllable ZrO₂-carbon nanotube nanocomposites. *Nanotechnology*. 2005;16(6):625–630. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/6/001>
 23. Fenech J., Dalbin M., Barnabe A., Bonino J.P., Ansart F. Sol-gel processing and characterization of (RE-Y)-zirconia powders for thermal barrier coatings. *Powder Technology*. 2011;208(2):480–487. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.08.046>
 24. Chen C.Y., Tseng T.K., Tsai S.C., Lin C.K., Lin H.M. Effect of precursor characteristics on zirconia and ceria particle morphology in spray pyrolysis. *Ceramics International*. 2008;34(2):409–416. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.10.013>
 25. Zhang H., Lu H., Zhu Y., Fan L., Duan R., Zhang M., Wang X. Preparations and characterizations of new mesoporous ZrO₂ and Y₂O₃-stabilized ZrO₂ spherical powders. *Powder Technology*. 2012;227:9–16. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.02.007>
 26. Buinachev S., Mashkovtsev M., Dankova A., Zhirenkina N., Kharisova K. Synthesis of YSZ powders with controlled properties by the CDPJ method. *Powder Technology*. 2022;399:117201. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2022.117201>
 27. Carter G.A., Ogden M.I., Buckley C.E., Maitland C., Paskevicius M. Ammonia-induced precipitation of zirconyl chloride and zirconyl–yttrium chloride solutions under industrially relevant conditions. *Powder Technology*. 2009;188:222–228. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2008.04.087>
 28. Trovarelli A., Leitenburg C., Boaro M., Dolcet G. The utilization of ceria in industrial catalysis. *Catalysis Today*. 1999;50: 353–367. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00515-X](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00515-X)
 29. Agarkova E.A., Borik M.A., Bublik V.T., Volkova T.V., Kulebyakin A.V., Kuritsyna I.E., Larina N.A., Lomonova E.E., Milovich F.O., Myzina V.A., Ryabochkina P.A., Tabachkova N.Yu. Effect of the phase composition and local crystal structure on the transport properties of the ZrO₂–Y₂O₃ and ZrO₂–Gd₂O₃ solid solutions. *Russian Microelectronics*. 2019;48:8:523–530. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2018-3-156-165>

Информация об авторах

Сергей Владимирович Буйначев — лаборант-исследователь кафедры редких металлов и наноматериалов, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ); мл. науч. сотрудник лаборатории керамики, Институт высокотемпературной электрохимии (ИВТЭ) УрО РАН.

<https://orcid.org/0000-0001-7722-9055>

E-mail: s.v.buinachev@urfu.ru

Максим Александрович Домашенков — лаборант-исследователь кафедры редких металлов и наноматериалов, УрФУ; мл. науч. сотрудник лаборатории керамики, ИВТЭ УрО РАН.

<https://orcid.org/0009-0003-8882-9373>

E-mail: maks84155@gmail.com

Максим Алексеевич Машковцев — к.х.н., науч. сотрудник лаборатории электрохимических устройств и топливных элементов, ИВТЭ УрО РАН.

<https://orcid.org/0000-0002-4914-262X>

E-mail: maxftf@yandex.ru

Дмитрий Олегович Поливода — мл. науч. сотрудник лаборатории электрохимических устройств и топливных элементов, ИВТЭ УрО РАН.

<https://orcid.org/0000-0002-3514-9919>

E-mail: sbbthblack@gmail.com

Нина Валерьевна Жиренкина — к.т.н., ст. науч. сотрудник лаборатории перспективных функциональных материалов, УрФУ.

<https://orcid.org/0000-0002-5823-9554>

E-mail: nina_zhirenkina@mail.ru

Information about the authors

Sergei V. Buinachev — Laboratory Assistant-researcher of the Department of Rare Metals and Nanomaterials, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin (UrFU); Junior Researcher of the Laboratory of Ceramics, Institute of High Temperature Electrochemistry of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (IHTE UB RAS).

<https://orcid.org/0000-0001-7722-9055>

E-mail: s.v.buinachev@urfu.ru

Maksim A. Domashenkov — Laboratory Assistant-researcher of the Department of Rare Metals and Nanomaterials, UrFU; Junior Researcher of the Laboratory of Ceramics, IHTE UB RAS.

<https://orcid.org/0009-0003-8882-9373>

E-mail: maks84155@gmail.com

Maksim A. Mashkovtsev — Cand. Sci. (Chem.), Researcher of the Laboratory of Electrochemical Devices and Fuel Cells, IHTE UB RAS.

<https://orcid.org/0000-0002-4914-262X>

E-mail: maxftf@yandex.ru

Dmitry O. Polivoda — Junior Researcher of the Laboratory of Electrochemical Devices and Fuel Cells, IHTE UB RAS.

<https://orcid.org/0000-0002-3514-9919>

E-mail: sbbthblack@gmail.com

Nina V. Zhirenkina — Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Laboratory of Advanced Functional Materials, UrFU.

<https://orcid.org/0000-0002-5823-9554>

E-mail: nina_zhirenkina@mail.ru

Вклад авторов

С.В. Буйначев — обработка экспериментальных данных, написание текста статьи, участие в обсуждении результатов.

М.А. Домашенков — проведение экспериментов, написание текста статьи, участие в обсуждении результатов.

М.А. Машковцев — составление плана экспериментов, редактирование текста статьи.

Д.О. Поливода — обработка экспериментальных данных, графическая визуализация результатов исследований.

Н.В. Жиренкина — графическая визуализация данных, проведение экспериментов.

Contribution of the authors

S.V. Buinachev — processed experimental data, wrote the manuscript, participated in the discussion of the results.

M.A. Domashenkov — conducted experiments, wrote the manuscript, processed documents for submitting the manuscript, participated in the discussion of the results.

M.A. Mashkovtsev — designed the experiment plan, revised the manuscript.

D.O. Polivoda — processed experimental data, graphical visualization of data.

N.V. Zhirenkina — graphical visualization of data, conducted experiments.

Статья поступила в редакцию 05.12.2023, доработана 08.02.2024, подписана в печать 15.02.2024

The article was submitted 05.12.2023, revised 08.02.2024, accepted for publication 15.02.2024

УДК 621.9.048

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-2-55-69>

Научная статья

Research article



Получение электрода из быстрорежущей стали с керамической добавкой $\text{MoSi}_2\text{--MoB--HfB}_2$ для электроискровой обработки штамповой стали

А. Ахметов¹, Ж.В. Еремеева¹, А.Е. Кудряшов¹, П.А. Логинов¹, С.Д. Шляпин^{2,1},
М.Е. Самошина¹, Е.А. Левашов¹

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

² Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)
Россия, 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, 4

✉ Аманкельды Ахметов (amanlaotero@gmail.com)

Аннотация: Получены электроды для электроискровой обработки (ЭИО) из горячепрессованных заготовок механически легированной порошковой смеси быстрорежущей стали марки Р6М5К5 с 40 %-ной добавкой жаростойкой керамики $\text{MoSi}_2\text{--MoB--HfB}_2$, полученной методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (электрод марки Р6М5К5-К), и без добавки (электрод Р6М5К5). Изучены состав и структура электродных материалов и сформированных из них покрытий. Определены особенности массопереноса горячепрессованных электродов на подложках из штамповой стали 5ХНМ при варьировании частотно-энергетических режимов обработки. Электрод Р6М5К5 состоит из матрицы на основе $\alpha\text{-Fe}$, в которой растворены легирующие элементы, и нерастворенных частиц феррованадия, карбида вольфрама и молибдена. Электрод Р6М5К5-К содержит матрицу на основе $\alpha\text{-Fe}$, бориды и карбид, а также оксид гафния. При использовании электрода Р6М5К5 наблюдался устойчивый привес на катоде за все 10 мин обработки. В случае электрода с добавкой керамики привес отмечался в первые 3 мин легирования. В результате ЭИО на поверхности стали 5ХНМ были сформированы покрытия толщиной до 22 и 50 мкм для Р6М5К5 и Р6М5К5-К соответственно. Введение СВС-керамики способствовало росту шероховатости (R_a) поверхностных слоев с 6 до 13 мкм и твердости с 9,1 до 15,8 ГПа. Покрытие из электрода Р6М5К5 состояло из аустенита ($\gamma\text{-Fe}$) и характеризовалось высокой однородностью. Покрытие из электрода Р6М5К5-К представляло собой гетерогенную матрицу на основе кристаллического и аморфного железа, аморфной фазы на основе сплава Fe--B и дисперсных фаз HfO_2 , HfSiO_4 , Fe_3Si и Fe_3B . Высокотемпературными трибологическими испытаниями при температуре 500 °С на воздухе выявлено, что покрытия обладают коэффициентом трения 0,55–0,57 в паре с контртелом из стали AISI 440С, а введение добавки жаростойкой керамики способствовало увеличению износостойкости покрытия в 13,5 раза.

Ключевые слова: электроискровая обработка, легирование, порошковая быстрорежущая сталь, инструментальная сталь, керамика, силициды, бориды, оксиды, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, износостойкость.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-49-00141, <https://rscf.ru/project/23-49-00141/>

Для цитирования: Ахметов А., Еремеева Ж.В., Кудряшов А.Е., Логинов П.А., Шляпин С.Д., Самошина М.Е., Левашов Е.А. Получение электрода из быстрорежущей стали с керамической добавкой $\text{MoSi}_2\text{--MoB--HfB}_2$ для электроискровой обработки штамповой стали. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2024;30(2):55–69. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-2-55-69>

Fabrication of high speed steel electrodes with MoSi_2 – MoB – HfB_2 ceramic additives for electrospark deposition on die steel

A. Akhmetov¹, Zh.V. Eremeeva¹, A.E. Kudryashov¹, P.A. Loginov¹, S.D. Shlyapin^{2,1}, M.E. Samoshina¹, E.A. Levashov¹

¹ National University of Science and Technology “MISIS”

4 Bld 1 Leninskiy Prospekt, Moscow 119049, Russia

² Moscow Aviation Institute (National Research University)

4 Volokolamskoe shosse, Moscow 125993, Russia

✉ Amankeldy Akhmetov (amanlaotero@gmail.com)

Abstract: The electrodes for electrospark deposition (ESD) were fabricated from hot-pressed blanks composed of a mechanically alloyed powder mixture of R6M5K5 high speed steel. This mixture was enriched with a 40 % addition of heat-resistant MoSi_2 – MoB – HfB_2 ceramics, produces through the self-propagating high-temperature synthesis method (resulting in the R6M5K5-K electrode), as well as variant without any ceramic addition (resulting in the R6M5K5 electrode). We examined both the composition and structure of the electrode materials and the coatings derived from them, identifying the characteristics of mass transfer from hot-pressed electrodes to substrates of 5KhNM die steel under various frequencies and energy conditions during processing. The R6M5K5 electrode consists of an α -Fe-based matrix incorporating dissolved alloying elements and contains discrete particles of ferrovanadium, tungsten carbide, and molybdenum. The R6M5K5-K electrode, in addition to the α -Fe-based matrix, includes borides and carbides, as well as hafnium oxide. The use of the R6M5K5 electrode resulted in a consistent weight increase in the cathode throughout the entire 10-minute processing period. In contrast, the application of the ceramic-enhanced electrode led to weight gain only during the initial 3 min of processing. Subsequently, ESD produced coatings of 22 and 50 μm thickness on the surface of 5KhNM steel using R6M5K5 and R6M5K5-K electrodes, respectively. The introduction of SHS ceramics escalated the roughness (R_a) of the surface layers from 6 to 13 μm and the hardness from 9.1 to 15.8 GPa. The coating from the R6M5K5 electrode was composed of austenite (γ -Fe) and exhibited high uniformity. Conversely, the coating from the R6M5K5-K electrode consisted of a diverse matrix with both crystalline and amorphous iron, an amorphous phase rooted in the Fe–B alloy, and scattered phases of HfO_2 , HfSiO_4 , Fe_3Si , and Fe_3B . High-temperature tribological testing at 500 °C in an air atmosphere showed that the coatings possess a friction coefficient of 0.55–0.57 when coupled with a counterbody of AISI 440C steel. The integration of heat-resistant ceramics notably enhanced the coating's wear resistance, increasing it by a factor of 13.5.

Keywords: electrospark deposition, powder high speed steel, tool steel, ceramics, silicides, borides, oxides, self-propagating high-temperature synthesis, wear resistance.

Acknowledgments: The study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 23-49-00141: <https://rscf.ru/project/23-49-00141/>

For citation: Akhmetov A., Eremeeva Zh.V., Kudryashov A.E., Loginov P.A., Shlyapin S.D., Samoshina M.E., Levashov E.A. Fabrication of high speed steel electrodes with MoSi_2 – MoB – HfB_2 ceramic additives for electrospark deposition on die steel. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2024;30(2):55–69. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-2-55-69>

Введение

В процессе эксплуатации штамповый инструмент, работающий в условиях высоких температур, подвергается сильному износу и трещинообразованию, причинами которых могут служить тепловое воздействие, трение, адгезия, микротрещины и т.д. [1–4]. В результате требуется замена инструмента, что сопровождается остановкой технологического процесса и влечет значительные экономические затраты.

Одним из эффективных методов предотвращения быстрого износа и повышения срока эксплуатации штампового инструмента является метод электроискрового осаждения (ЭИО) износостой-

ких покрытий с использованием различных электродных материалов [5; 6], включая графит [7; 8], металлы [9; 10], сплавы [11; 12], керамики [13; 14] и твердые сплавы [15; 16]. Широкий спектр электродных материалов позволяет выбрать подходящий состав для формирования покрытия заданного функционального назначения, а применение высокоэнергетических режимов расширяет возможности метода, позволяя восстанавливать изношенные поверхности инструмента [17]. Получение электродов консолидированием порошковых компонентов открывает возможности комбинирования вышеперечисленных материалов, которые

зачастую могут представлять собой отходы производства, что в перспективе повышает потенциал их промышленного применения [18–21].

Для упрочнения поверхности штампов, работающих при высоких температурах, актуальным является использование износостойких и жаростойких электродных материалов, среди которых особое место занимают гетерофазные керамики состава MoSi_2 – MoB – HfB_2 , полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и обладающие высокой однородностью распределения компонентов в смеси [22; 23]. Электроискровые покрытия, полученные из данной керамики, имеют высокую твердость и жаростойкость, что важно для упрочнения инструмента, работающего в условиях повышенных температур, однако они характеризуются низкой скоростью осаждения и недостаточной износостойкостью при высокотемпературных трибологических испытаниях [23]. Для увеличения массопереноса в дуге разряда и повышения износостойкости покрытий используют металлокерамические электроды, состоящие из металлической связки и тугоплавкой составляющей. В качестве связки может быть выбрана быстрорежущая сталь (БРС), которая характеризуется красностойкостью (способностью сохранять твердость при повышенных температурах) и высокой износостойкостью [24; 25]. Применение БРС, помимо роста износостойкости при повышенных температурах, снижает себестоимость и упрощает технологический процесс производства электродов за счет уменьшения температуры спекания.

Цель данной работы состояла в получении электродов из горячепрессованных заготовок механически легированной порошковой смеси быстрорежущей стали Р6М5К5 с керамикой MoSi_2 – MoB – HfB_2 и изучении особенностей формиро-

вания электроискровых покрытий на штамповой стали 5ХНМ.

Материалы и методы исследований

В качестве связки выбрана распространенная сталь Р6М5К5, которую получали в планетарной центробежной мельнице (ПЦМ) Активатор-4М (ЗАО «Активатор», г. Новосибирск) из элементов путем смешивания порошков Fe, W, Mo, Co, Cr, C, феррованадия ФВд50У0,5 (ФВд) при следующем соотношении, мас. %: 6,0 W; 5,0 Mo; 5,0 Co; 4,0 Cr; 0,9 C; 4,0 ФВд (2,0 V); остальное — Fe. Характеристики порошков приведены в табл. 1.

Смешивание проводили в течение 30 мин при скорости вращения барабанов 800 об/мин. Готовая смесь БРС характеризовалась зернистостью основной фракции 3–20 мкм при среднем размере частиц 10 мкм.

Гетерофазная керамика состава 60 % ($90\%\text{MoSi}_2$ – $10\%\text{MoB}$) + $40\%\text{HfB}_2$ была получена путем элементного синтеза по методике, описанной в работе [22]. СВС-спек измельчали в шаровой вращающейся мельнице до образования порошковой фракции менее 40 мкм. Полученный порошок, взятый из расчета 40 %, смешивали с порошком БРС в ПЦМ Pulverisette 5/2 («Fritsch», Германия) в течение 60 мин при скорости вращения барабанов 300 об/мин.

Конечный состав порошковой смеси был следующий, мас. %: 3,6 W; 3,0 Mo; 3,0 Co; 2,4 Cr; 0,54 C; 1,2 V; 21,6 MoSi_2 ; 2,4 MoB; 16,0 HfB_2 ; ост. Fe.

Заготовки составов Р6М5К5 (электрод Р6М5К5), а также смеси БРС с гетерофазной керамикой (электрод Р6М5К5-К) получали методом горячего прессования (ГП) при температуре 1000 °С, давлении 50 МПа и времени выдержки 3 мин на прессе DSP-515 SA («Dr. Fritsch Sondermaschinen GmbH»,

Таблица 1. Характеристики порошков, использованных для получения порошковой смеси Р6М5К5

Table 1. Characteristics of powders used in the preparation of the R6M5K5 powder mixture

Марка порошка	Элемент	ГОСТ/ТУ	Размер частиц, мкм	Чистота, %
ПЖРВ 2.200.26	Fe	ТУ 14-5365-98	<120	99,24
ПВЧ	W	ТУ 48-19-57-91	1–5	99,99
ПМЧ	Mo	ТУ 14-22-160-2002	40–60	99,9
ПК-1	Co	ГОСТ 9721-79	<50	99,95
ЭРХ-1	Cr	ГОСТ 5905-2004	<50	99,99
ФВд50У0,5	V	ГОСТ 27130-94	<50	99,00
П-803	C	ГОСТ 7885-86	<20	99,9

Таблица 2. Параметры процесса ЭИО

Table 2. ESD process parameters

Режим	Установка	Сила тока импульсного разряда, А	Частота следования, Гц	Длительность импульса, мкс	Энергия единичного импульса, Дж	Суммарная энергия ΣE , кДж·мин
1	Alier-Metal 30	170	1500	25	0,1	7,65
2	Alier-Metal 30	170	3000	25	0,1	15,30
3	Alier Metal G53*	200	400	100	0,4	9,60

* Зависимый генератор.

Германия) в графитовой пресс-форме диаметром 50 мм. Electroды длиной 20–50 мм и сечением 5×5 мм получали электроэрозионной резкой горячепрессованных заготовок на проволочном станке АРТА 200-2 (НПК «Дельта-Тест», г. Фрязино).

Процесс ЭИО осуществляли на установках Alier-Metal 30 и Alier-Metal G53 (ООО НПО «Металл»—SCINTI SRL, Россия—Молдова) на различных частотно-энергетических режимах, параметры которых представлены в табл. 2.

Осаждение покрытия выполняли поочередным локальным воздействием импульсного разряда на все участки обрабатываемой поверхности образцов из стали 5ХНМ путем многократного прохождения анода над одним и тем же участком катода в среде аргона.

Кинетику массопереноса — удельную эрозию анода (ΔA_i) и удельный привес катода (ΔK_i) — электродов Р6М5К5 и Р6М5К5-К определяли гравиметрическим методом на аналитических весах марки KERN 770 (KERN, Германия) с точностью 10^{-5} г. Взвешивание электродов проводили после 1 мин обработки площади 1 см². Общая продолжительность обработки составила 10 мин. Суммарный привес катода определяли по формуле [26]

$$\Sigma \Delta K_i = \Delta K_1 + \Delta K_2 + \dots + \Delta K_{10}, \quad (1)$$

где ΔK_i — привес катода за i -ю мин легирования, г; $i = 1, 2, \dots, 10$.

Аналогично рассчитывали суммарную эрозию анода $\Sigma \Delta A_i$.

Микроструктуру полученных электродов и покрытий исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) S-3400N («Hitachi High-Technologies Corporation», Япония), оснащенный приставкой для энергодисперсионного анализа (ЭДС) NORAN System 7 X-ray Microanalysis System («Thermo Scientific», США).

Съемку дифрактограмм для рентгеноструктурного фазового анализа (РФА) электродов про-

водили на дифрактометре ДРОН-4 (НПП «Буревестник», г. С.-Петербург) с использованием CoK_α -излучения. Для РФА электроискровых покрытий применяли дифрактометр D2 PHASER («Bruker AXS GmbH», Германия) с монохроматическим CuK_α -излучением.

Топографию поверхности покрытий и профили дорожек износа покрытий изучали на оптическом профилометре WYKO NT 1100 (VEECO, США).

Твердость определяли на поперечных шлифах методом измерительного индентирования на нанотвердомере NanoHardness Tester («CSM Instruments», Швейцария) согласно ГОСТ Р 8.748-2011 (ISO 14577).

Трибологические испытания покрытий проводили по схеме pin-on-disk на высокотемпературной машине трения High-Temperature Tribometer («CSM Instruments», Швейцария) согласно стандарту ASTM G 99. В качестве контртела использовали шарик диаметром 6 мм из стали марки AISI 440C (аналог 95X18). Условия испытаний были следующие: температура 500 °С, нагрузка 5Н, линейная скорость 10 см/с, длина пробега контртела 500 м, длина дорожки 3,76 см.

Приведенный износ определяли по формуле

$$W = SL/(Hl), \quad (2)$$

где S — площадь сечения износа канавки, мм²; L — длина дорожки, мм; H — нагрузка, Н; l — путь трения, м.

На микроскопе JEM-2100 («Jeol», Япония) методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) исследовали микроструктуру ламели из покрытия, осажденного электродом Р6М5К5-К. Образцы ламели вырезали на установке сфокусированного ионного луча Quanta 200 3D FIB Instrument («FEI Company», США). В колонне просвечивающего электронного микроскопа также проводились *in situ* исследования при нагреве до температуры 500 °С.

Результаты и их обсуждение

Характеристики электродов

Результаты РФА электрода Р6М5К5-К представлены в табл. 3. Видно, что электрод содержит матрицу на основе α-Fe, бориды — (Mo,W)₂FeB₂, Mo₃CoB₃, HfB, карбид Mo₆Fe₆C, а также оксид гафния. Заниженный период решетки фазы α-Fe свидетельствует о растворении в ней кремния, который способен значительно уменьшить период решетки α-Fe [27]. Это согласуется с картами распределения элементов (рис. 1).

По данным РЭМ и ЭДС электрода Р6М5К5-К (табл. 4) можно наблюдать следующие структурные составляющие: моноборид гафния HfB; фазу на основе железа (α-Fe) с растворенными легирующими элементами как самой БРС, так и кремния,

Таблица 3. Фазовый состав электрода Р6М5К5-К

Table 3. Phase composition of R6M5K5-K electrode

Фаза	Содержание		Периоды, нм
	об.%	мас.%	
α-Fe	48,4	44,8	$a = 0,2844$
(Mo,W) ₂ FeB ₂	23,9	23,9	$a = 0,55731$ $c = 0,3136$
Mo ₆ Fe ₆ C	17,2	18,3	$a = 1,1022$
Mo ₃ CoB ₃	2,6	2,7	—
HfO ₂	5,2	6,1	—
HfB	2,2	3,3	$a = 0,4568$

входящего в состав гетерофазной керамики; комплексный карбид на основе железа и молибдена Mo₆Fe₆C.

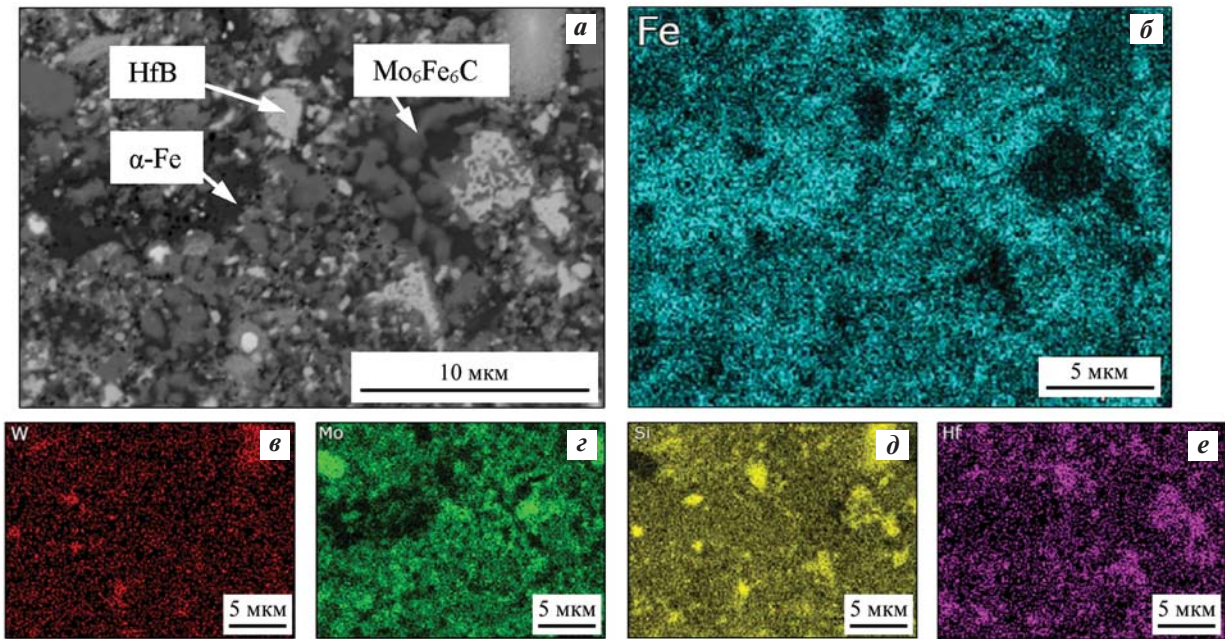


Рис. 1. РЭМ-изображение микроструктуры электрода Р6М5К5-К (а) и карта распределения элементов: Fe (б), W (в), Mo (з), Si (д) и Hf (е)

Fig. 1. SEM image of the microstructure of R6M5K5-K electrode (a) and the element distribution map: Fe (b), W (v), Mo (z), Si (d), and Hf (e)

Таблица 4. Химический состав (ат.%) структурных составляющих электрода Р6М5К5-К

Table 4. Chemical composition (at.%) of structural components in the R6M5K5-K electrode

Фаза	C	O	Si	V	Cr	Co	Fe	Mo	Hf	W
HfB*	—	—	0,4	3,3	0,5	—	11,4	15,4	69,0	—
α-Fe	—	6,2	20,9	1,6	1,3	3,3	62,5	3,6	—	0,6
Mo ₆ Fe ₆ C	47,9	—	9,4	1,5	1,7	1,7	22,1	15,2	—	0,2

* Фаза определена исходя из результатов РФА.

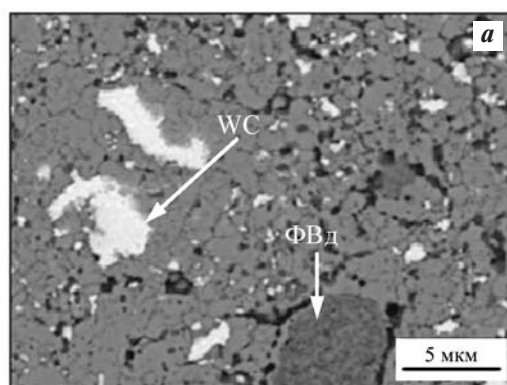
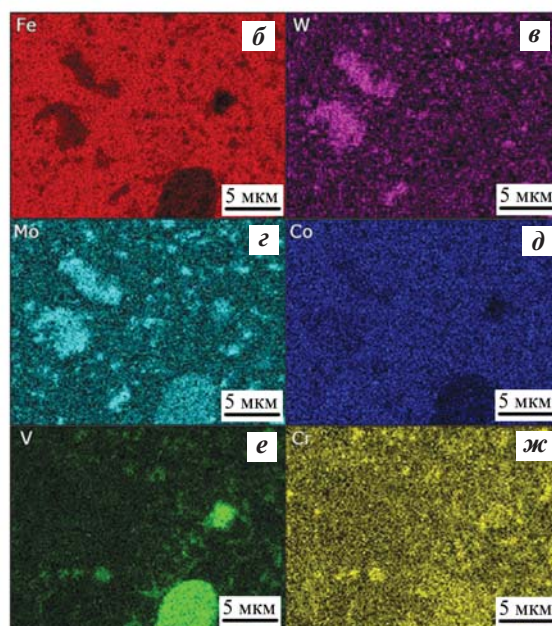


Рис. 2. РЭМ-изображение микроструктуры электрода Р6М5К5 (а) и карта распределения элементов: Fe (б), W (в), Mo (г), Co (д), V (е) и Cr (ж)

Fig. 2. SEM image of the microstructure of R6M5K5 electrode (a) and the element distribution map: Fe (b), W (v), Mo (g), Co (d), V (e) and Cr (zh)



На рис. 2 представлены РЭМ-изображение микроструктуры электрода из БРС Р6М5К5 и карта распределения элементов. Видно, что матрица на основе Fe состоит из зерен размером 1–2 мкм, в которых равномерно растворены легирующие элементы (Co и Cr). В объеме матрицы присутствуют частицы темного и белого цвета. Из данных ЭДС и карты распределения элементов светлые частицы представляют собой карбид WC (образован в результате механического легирования), а темные — ФВд. В частицах карбида вольфрама и нерастворенного ФВд содержится молибден, который образует ряд непрерывных растворов как с вольфрамом, так и с ванадием [28; 29].

Получение и свойства электроискровых покрытий

На рис. 3 приведены зависимости привеса массы катода и эрозии анода от длительности ЭИО электродами Р6М5К5 и Р6М5К5-К. Обработка электродом Р6М5К5 сопровождается монотонным увеличением привеса массы катода и сопоставимой эрозией электрода. При этом наблюдается корреляция между увеличением суммарной энергии импульсов и показателем привеса массы подложки. Таким образом, режим 2 ($\Sigma E = 15,30$ кДж·мин) для электрода Р6М5К5 более предпочтителен, поскольку обеспечивает наибольший привес в течение 10 мин обработки.

Для электрода Р6М5К5-К все рассмотренные режимы обеспечивают практически аналогичный привес катода, который останавливается после

3 мин обработки. Ограничение толщины покрытий связано с накоплением внутренних напряжений, уменьшением термостойкости покрытия и образованием в ней ультрадисперсной структуры [26].

Для визуального контроля топографии поверхности определяли шероховатость (R_a) поверхности покрытий, полученных после 3 мин обработки для каждого из трех режимов. На рис. 4 приведены 3D-изображения поверхностей и значения R_a . Видно, что при использовании электрода Р6М5К5 шероховатость покрытий несколько ниже, чем в случае Р6М5К5-К. По результатам исследования кинетики массопереноса и шероховатости оптимальным является режим 2, который обеспечивает минимальную шероховатость при высоком для электрода Р6М5К5 и среднем для электрода Р6М5К5-К массопереносе.

Покрытия, полученные в режиме 2, исследовали методом РЭМ. На рис. 5 и 6 приведены топография поверхности и структура поперечного сечения покрытие—подложка.

Из рис. 5 видно, что покрытие, полученное электродом Р6М5К5 без введения керамической добавки, представляет собой наложение растекшихся капель расплава, образующегося в дуге импульсного разряда. В нем практически отсутствуют трещины, а в поверхностном слое наблюдаются микропоры. Толщина покрытия составляет 20–22 мкм, переходного слоя — 5–6 мкм. По данным РФА совместно с ЭДС (табл. 5) это покрытие состоит из γ -Fe. Образование

аустенита (γ -Fe) связано с высокими скоростями кристаллизации расплава из электродного материала, что практически представляет собой

процесс закалки [17]. В составе переходного слоя присутствуют Ni, Si и Mn, которые входят в состав подложки.

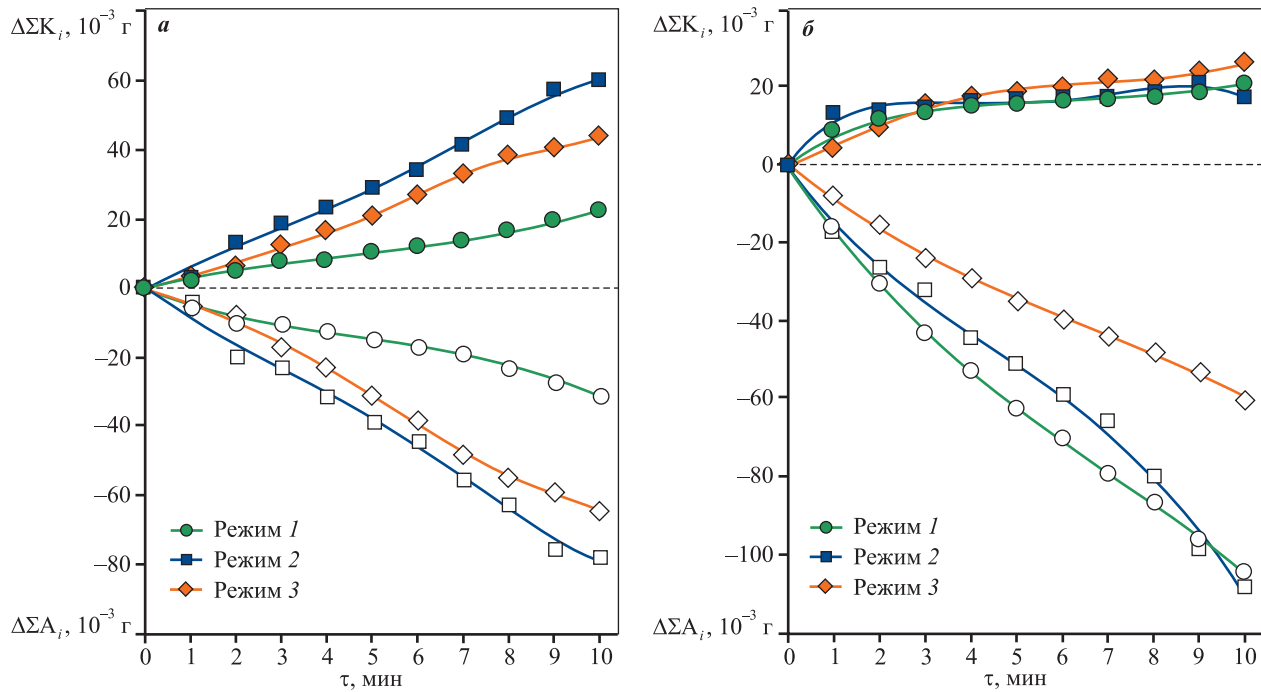


Рис. 3. Зависимости привеса массы катода ($\Delta\Sigma K_i$) и эрозии анода ($\Delta\Sigma A_i$) от длительности электроискровой обработки стали 5ХНМ электродами Р6М5К5 (а) и Р6М5К5-К (б)

Fig. 3. Dependence of the mass gain of the cathode ($\Delta\Sigma K_i$) and the erosion of the anode ($\Delta\Sigma A_i$) on the duration of ESD of 5KhNM steel with R6M5K5 (a) and R6M5K5-K (b) electrodes

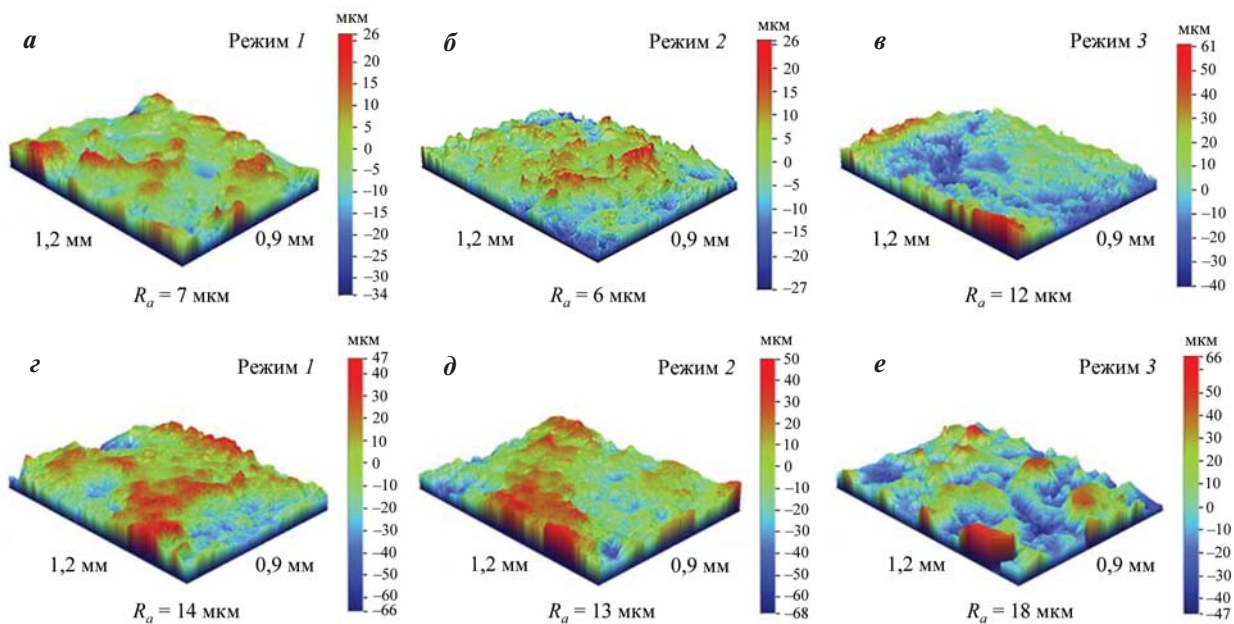


Рис. 4. Топография поверхности и шероховатость покрытий из электродов Р6М5К5 (а–в) и Р6М5К5-К (з–е) на ЭИО-режимах 1 (а, з), 2 (б, д), 3 (в, е)

Fig. 4. Surface topography and roughness of coatings deposited from R6M5K5 (a–v) and R6M5K5-K (z–e) electrodes in ESD modes 1 (a, z), 2 (b, d), and 3 (v, e)

По данным РФА покрытие из электрода Р6М5К5-К включает фазы α -Fe, HfO_2 , HfSiO_4 , Fe_3Si , и Fe_3B . Силикат гафния HfSiO_4 , вероятно, образуется в дуге разряда при взаимодействии оксида гафния, присутствующего в электроде, с оксидом кремния SiO_2 , который появляется при окислении кремния примесным кислородом.

При использовании металлокерамического электрода Р6М5К5-К отмечается повышение шероховатости поверхности и гетерогенности структуры покрытия. В табл. 6 приведены результаты ЭДС-анализа различных областей покрытия, отмеченных на рис. 6, б. Толщина покрытия изменяется от 20 до 30 мкм, а на отдельных участках достигает 50 мкм. При больших увеличениях можно различить мелкозернистую микроструктуру с размером зерна 0,3–0,6 мкм, наблюдается и

дендритная структура, похожая на эвтектику. Заметны дисперсные включения размером меньше 0,1 мкм. В матрице на основе железа растворены легирующие элементы как стали, так и керамической добавки.

Субмикронные и наноразмерные структурные составляющие покрытия исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). На рис. 7 представлены ПЭМ-изображения ламели до (рис. 7, а) и после (рис. 7, в) нагрева до 500 °С, а также дифракционные картины участков матрицы на основе α -Fe (рис. 7, б) и аморфной фазы на основе Fe–В (рис. 7, г). Место, из которого вырезали ламель, показано на рис. 6, б.

С помощью ПЭМ (см. рис. 7) и ЭДС-анализа (табл. 7) был идентифицирован состав кристалли-

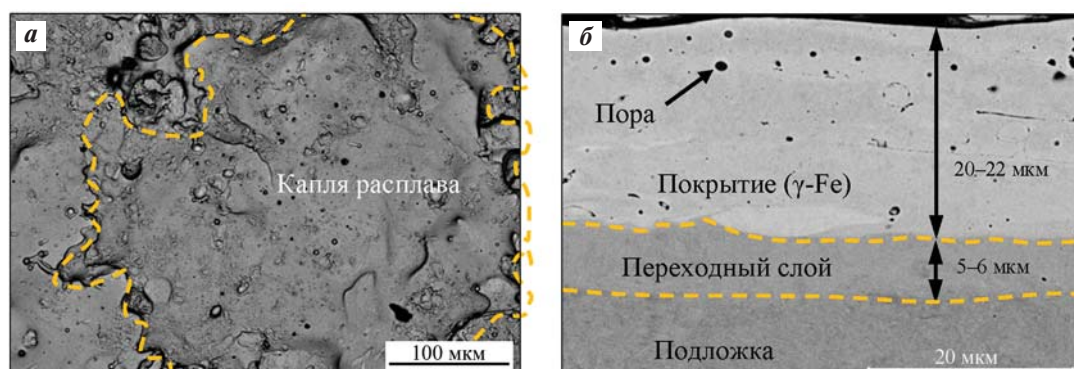


Рис. 5. РЭМ-изображения топографии (а) и структуры (б) покрытия (режим 2) из электрода Р6М5К5

Fig. 5. SEM images of the topography (a) and structure (b) of the coating (mode 2) deposited from R6M5K5 electrode

Таблица 5. Химический состав (ат.%) областей покрытия, полученного электродом Р6М5К5

Table 5. Chemical composition (at.%) of various areas within the coating deposited from R6M5K5 electrode

Область анализа	C	Si	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Mo	W
Покрытие	15,0	—	2,2	2,0	—	74,5	3,0	—	1,8	1,4
Переходный слой	9,4	0,6	—	0,7	1,0	86,8	0,0	1,6	—	0,1
Подложка	10,3	0,6	—	0,8	0,7	86,1	0,0	1,4	—	—

Таблица 6. Химический состав (ат.%) областей покрытия, отмеченных на рис. 6, б

Table 6. Chemical composition (at.%) of the coating areas marked in Fig. 6, б

Область	C	O	Si	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo	Hf
1	—	66,3	—	—	—	—	1,9	—	—	31,8
2	16,2	—	13,9	1,4	1,5	—	59,0	—	6,4	1,5
3	23,8	34,1	5,5	1,2	1,4	—	25,8	—	6,8	1,4
4	24,4	40,8	4,5	0,7	—	0,4	25,7	—	3,3	0,2
5	11,6	—	0,8	—	0,5	0,8	84,7	1,5	—	—

Таблица 7. Химический состав (ат.%) областей, отмеченных на рис. 7, а

Table 7. Chemical composition (at.%) of the areas marked in Fig. 7, a

Область	Компонент	Fe	W	Mo	Hf	Si	Cr	V	Co	O
1	Кристаллическая матрица	84,7	1,2	4,0	—	4,8	1,4	0,5	2,0	—
2	Аморфная матрица	87,5	1,0	4,0	—	4,2	1,4	0,5	1,4	—
3	Частица на основе HfO ₂	4,6	—	—	31,0	—	—	—	—	64,4
4	Аморфная фаза Fe–B*	21,7	—	—	—	—	—	—	—	78,3

* Фаза определена исходя из дифракционной картины.

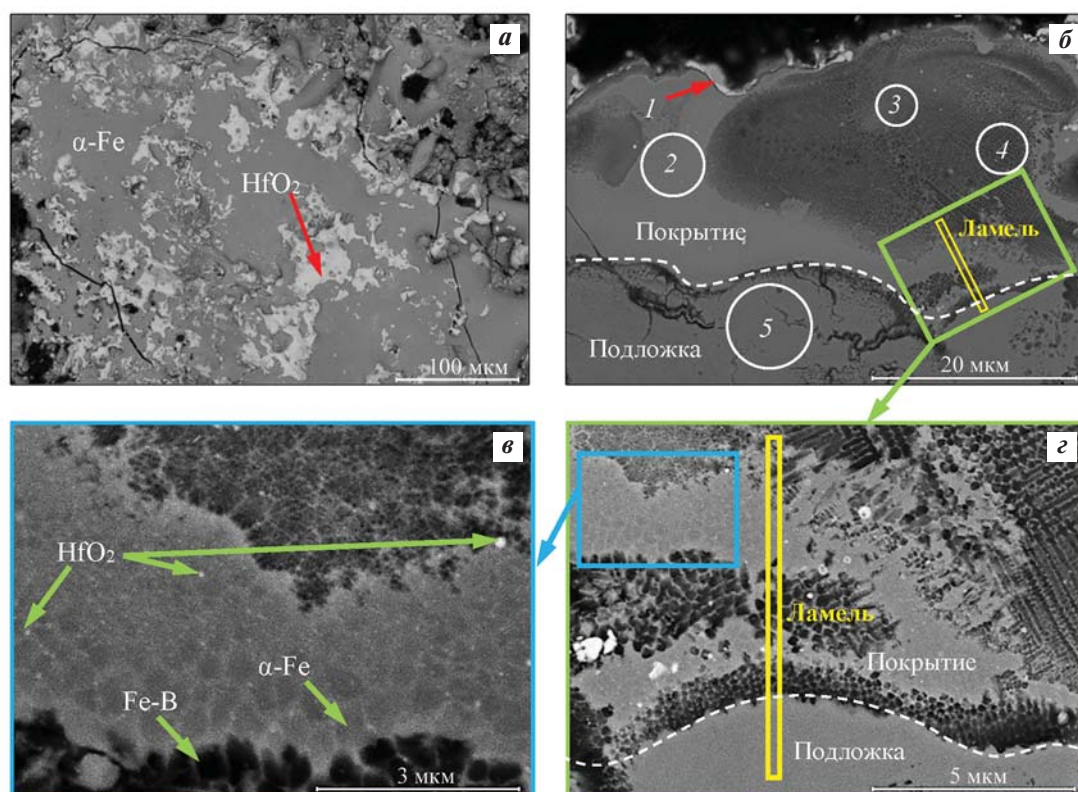


Рис. 6. РЭМ-изображения топографии поверхности (а) и микроструктуры (б–е) покрытия, полученного из электрода Р6М5К5-К

Fig. 6. SEM images of the surface topography (a) and the microstructure (b–e) of the coating deposited from R6M5K5-K electrode

ческой матрицы на основе α -Fe с аморфными прожилками аналогичного состава, что обусловлено как переохлаждением в процессе ЭИО, так и влиянием аморфизирующих элементов бора и кремния [30; 31]. Кроме того, обнаружена аморфная фаза Fe–B с включениями наночастиц боридов железа Fe₃B, которые выделяются при нагреве в результате распада аморфной матрицы на Fe₃B и α -Fe [32]. В объеме матрицы присутствуют наночастицы HfO₂ (размером 30–50 нм) и силицида железа Fe₃Si (15–20 нм).

По результатам измерительного наноиндентирования электроискровых покрытий, полученных при использовании электродов Р6М5К5 и Р6М5К5-К, построены распределения твердости по толщине покрытия (рис. 8). Видно, что твердость покрытия из электрода Р6М5К5-К составляет $15,8 \pm 0,4$ ГПа, что существенно выше, чем у покрытия из электрода Р6М5К5 — $9,1 \pm 0,4$ ГПа. Рост твердости обусловлен наличием в составе покрытия упрочняющих фаз HfO₂, HfSiO₄, Fe₃B, Fe₃Si.

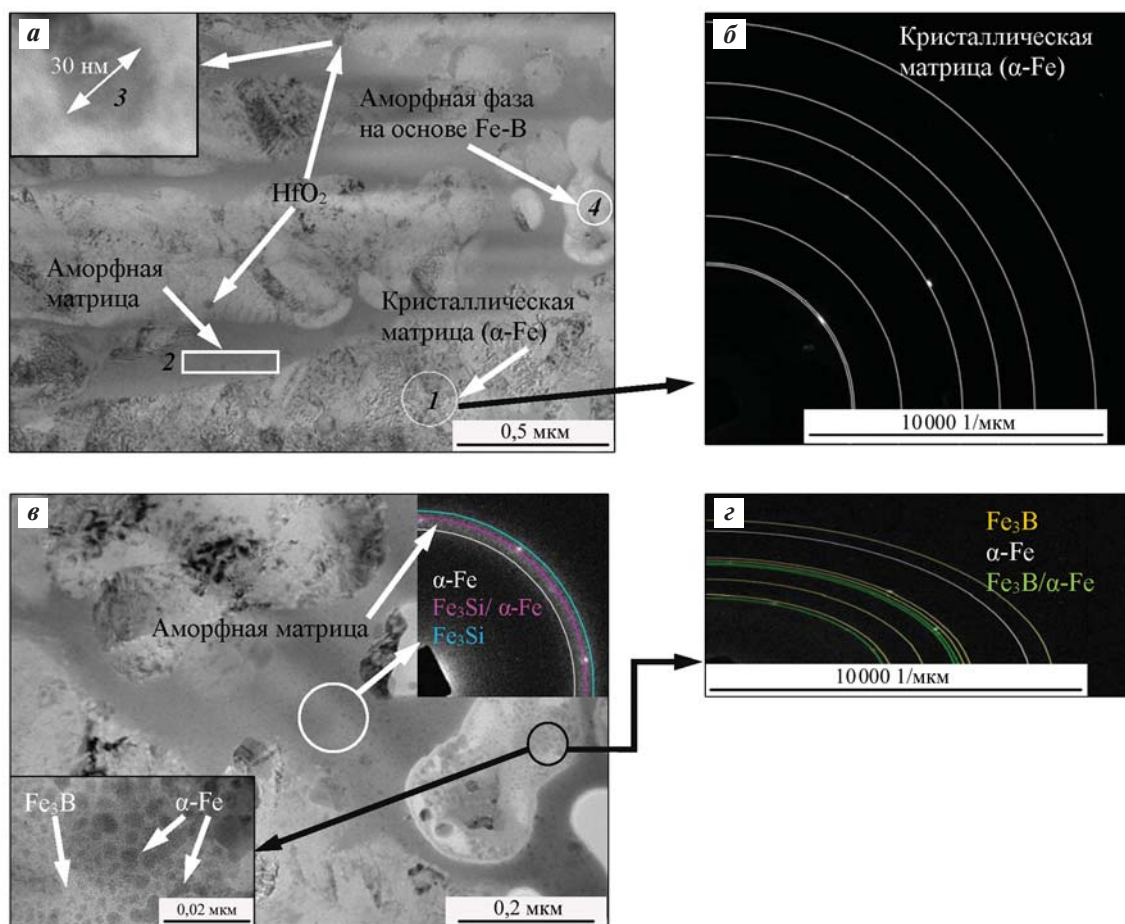


Рис. 7. ПЭМ- изображения покрытия из электрода Р6М5К5-К до (а) и после (в) нагрева ламели до 500 °С, а также дифракционная картина матрицы на основе α-Fe (б) и аморфной фазы Fe–В после нагрева (г)

Fig. 7. TEM images of the coating deposited from R6M5K5-K electrode before (a) and after (в) heating the lamella to 500 °С, diffraction pattern of α-Fe-based matrix (б) and Fe–B-based amorphous phase after heating (г)

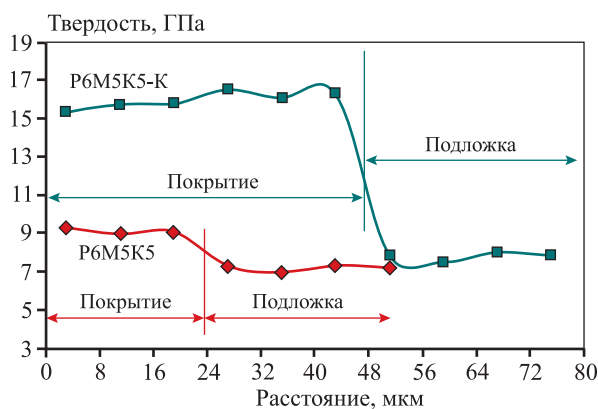


Рис. 8. Распределение твердости по толщине электроискровых покрытий из электродов Р6М5К5 и Р6М5К5-К

Fig. 8. Hardness distribution over the thickness of electrospark coatings deposited with R6M5K5 and R6M5K5-K electrodes

Высокотемпературные трибологические испытания

Важной характеристикой инструмента для изотермической штамповки является его износостойкость в условиях высокотемпературного трения. Несмотря на то, что трибологические испытания, проводимые по стандартной методике, несколько отличаются от реальных условий эксплуатации штампов, полученные результаты позволяют сделать вывод о влиянии покрытий на износостойкость.

На рис. 9 показаны зависимости коэффициента трения образцов стали 5ХНМ с покрытиями от длины пробега контртела при температуре 500 °С и 2D-изображения профилей дорожек износа.

Хотя коэффициенты трения для обоих покрытий близки и находятся в интервале 0,55–0,57,

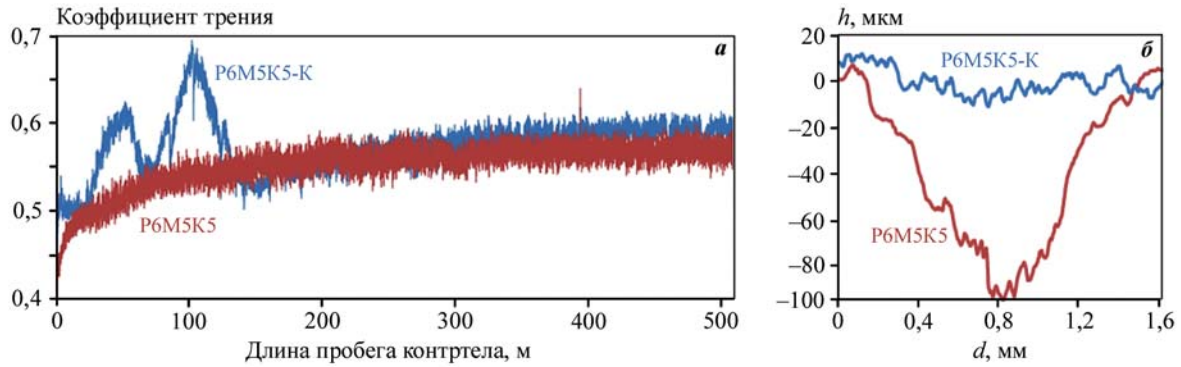


Рис. 9. Зависимость коэффициента трения электроискровых покрытий из электродов Р6М5К5 и Р6М5К5-К от длины пробега контртела при температуре 500 °С (а) и 2D-профили дорожек износа (б)

Fig. 9. Dependence of the friction coefficient of electrospark coatings deposited from R6M5K5 and R6M5K5-K electrodes on the sliding distance of the counterbody at 500 °C (a) and 2D profiles of wear tracks (b)

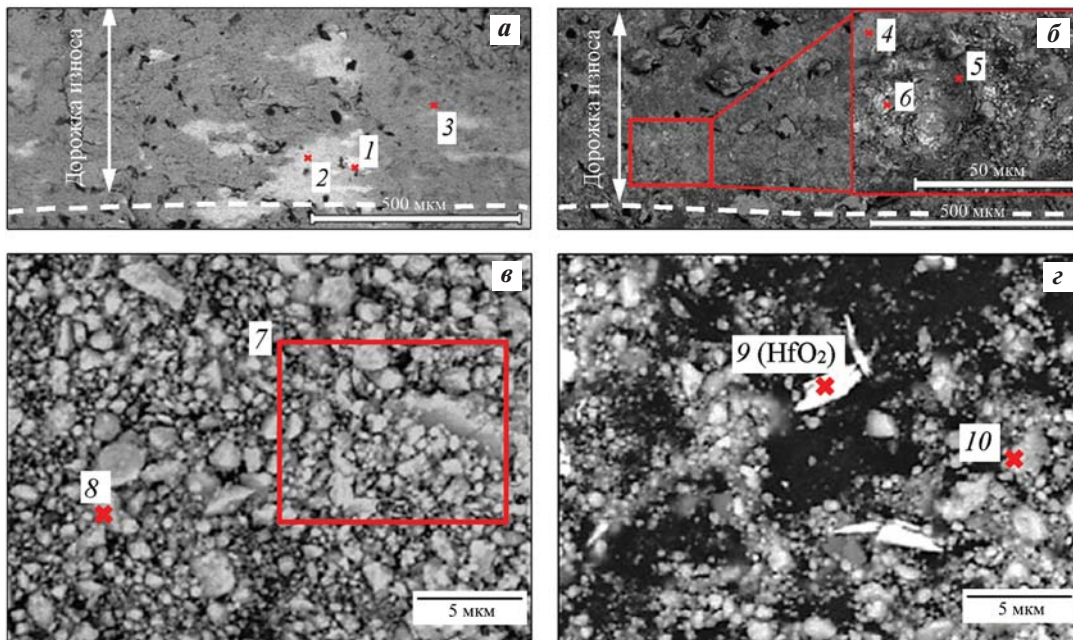


Рис. 10. РЭМ-изображения дорожек (а, б) и продуктов износа (в, г) при испытаниях электроискровых покрытий, полученных из электродов Р6М5К5 (а, в) и Р6М5К5-К (б, г)

Fig. 10. SEM images of tracks (a, б) and wear products (в, г) during the tests of electrospark coatings deposited from R6M5K5 (a, в) and R6M5K5-K (б, г) electrodes

значения приведенного износа отличаются существенно: $38,24 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3/\text{Н}/\text{м}$ для покрытия из электрода Р6М5К5 и $2,82 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3/\text{Н}/\text{м}$ для покрытия из Р6М5К5-К, что свидетельствует о повышенной износостойкости (в 13,5 раза) покрытия, содержащего упрочняющие фазы HfO_2 , HfSiO_4 , Fe_3B , Fe_3Si .

При этом незначительное колебание на начальном участке пробега (20—150 м) в случае покрытия из электрода Р6М5К5-К связано с приработкой контртела и удалением выступающих участков

шероховатой поверхности ($R_a = 13 \text{ мкм}$), а также выкрашиванием частиц HfO_2 в ходе испытаний, о чем свидетельствует их наличие в продуктах износа (рис. 10 и табл. 8).

Для обоих составов покрытий наблюдается окисление компонентов. Видно, что в ходе износа покрытия из электрода Р6М5К5 обнажаются и на поверхность выходят менее окисленные слои покрытия, в то время как покрытие из электрода Р6М5К5-К остается достаточно однородным и следы износа менее выражены.

Таблица 8. Химический состав (ат.%) областей на рис. 10

Table 8. Chemical composition (at.%) of areas in Fig. 10

Область	O	Si	V	Cr	Fe	Co	Mo	W	Hf
Дорожки износа (рис. 10, а, б)									
1	27,2	—	2,1	2,2	61,3	3,5	2,1	1,5	—
2	41,3	—	1,6	2,0	48,9	3,3	1,7	1,3	—
3	55,4	—	0,3	0,5	42,7	0,9	—	—	—
4	27,2	13,7	1,6	2,0	41,0	2,9	7,9	0,8	2,9
5	55,4	3,8	0,3	5,9	31,5	0,6	1,4	—	1,1
6	59,6	—	0,7	0,8	15,2	0,6	2,8	—	20,2
Продукты износа (рис. 10, в, г)									
7	54,0	0,8	—	3,6	41	—	0,6	—	—
8	42,7	—	1,5	1,5	50,8	—	1,9	1,6	—
9	45,2	5,4	0,7	3,5	28,7	—	2,1	—	14,4
10	47,1	9,7	0,7	1,5	32,4	1,0	3,3	—	4,3

Выводы

1. Из порошковой смеси быстрорежущей стали Р6М5К5 и Р6М5К5 с 40 %-ной добавкой боридно-силицидной керамики $\text{MoSi}_2\text{—MoB—HfB}_2$ получены электродные материалы для электроискровой обработки штамповой стали. По результатам исследования кинетики массопереноса и шероховатости установлен оптимальный режим обработки штамповой стали 5ХНМ, обеспечивающий минимальную шероховатость при удовлетворительном массопереносе.

2. Покрытие из электрода Р6М5К5, состоящее из аустенита, характеризуется высокой однородностью, имеет толщину 20–22 мкм и твердость $9,1 \pm 0,4$ ГПа. Покрытие из электрода с керамической добавкой Р6М5К5-К содержит равномерно распределенные упрочняющие фазы HfO_2 , HfSiO_4 , Fe_3Si , Fe_3B , имеет толщину 20–30 мкм и твердость $15,8 \pm 0,4$ ГПа. Размер дисперсных выделений HfO_2 составляет 30–50 нм, а Fe_3Si — 15–20 нм.

3. По результатам высокотемпературных трибологических испытаний установлена повышенная (в 13,5 раза) износостойкость покрытия, полученного при использовании электрода Р6М5К5-К: приведенный износ составил $2,82 \cdot 10^{-5}$ мм³/(Н·м) (что обеспечено образованием в структуре покрытия упрочняющих фаз) против $38,24 \cdot 10^{-5}$ мм³/(Н·м) у покрытия из электрода Р6М5К5.

Список литературы/References

1. Straffelini G., Bizzotto G., Zanon V. Improving the wear resistance of tools for stamping. *Wear*. 2010;269(9-10): 693–697. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2010.07.004>
2. Иванов В.И., Бурумкулов Ф.Х. Упрочнение и увеличение ресурса объектов электроискровым методом: классификация, особенности технологии. *Электронная обработка материалов*. 2010;5:27–36. Ivanov V.I., Burumkulov F.Kh. Strengthening and increasing the service life of objects using the electrospark deposition method: classification, features of the technology. *Elektronnaya obrabotka materialov*. 2010;5:27–36. (In Russ.).
3. Иванов В.И. Повышение ресурса разделительных штампов путем упрочнения и восстановления их электроискровым легированием: Дис. ... канд. техн. наук. Саранск: ВНИИТУВИД «Ремдеталь», 2000.
4. Гадалов В.Н., Гвоздев А.Е., Стариков Н.Е., Романенко Д.Н., Калинин А.А., Филатов Е.А., Макарова И.А., Ворначева И.В. Повышение надежности оснастки и инструмента штампового оборудования. *Известия Тульского государственного университета. Технические науки*. 2017;11(2):114–124. Gadalog V.N., Gvozdev A.E., Starikov N.E., Romanenko D.N., Kalinin A.A., Filatov E.A., Makarova I.A., Vornacheva I.V. Increase of reliability of tooling and instrument of the stamping equipment. *Izvestiya Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta. Tekhnicheskie nauki*. 2017;11(2):114–124. (In Russ.).
5. Кудряшов А.Е., Левашов Е.А., Аксенов Л.Б., Пет-

- ров В.М. Применение технологии электроискрового легирования и перспективных наноструктурированных электродных материалов для повышения стойкости штамповой оснастки. *Металлург.* 2010;8:44–50.
- Kudryashov A.E., Levashov E.A., Aksenov L.B., Petrov V.M. Use of electric spark alloying technology and promising nanostructured electrode materials for improving the life of punching equipment. *Metallurgist.* 2010;54(7):514–522.
6. Tušek J., Kosec L., Lešnjak A., Muhič T. Electrospark deposition for die repair. *Metallurgiya.* 2012;51:17–20.
 7. Kuptsov K.A., Sheveyko A.N., Sidorenko D.A., Shtansky D.V. Electro-spark deposition in vacuum using graphite electrode at different electrode polarities: Peculiarities of microstructure, electrochemical and tribological properties. *Applied Surface Science.* 2021;566:150722. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150722>
 8. Kuptsov K.A., Antonyuk M.N., Sheveyko A.N., Shtansky D.V. Hydrophobic, anti-ice, wear- and corrosion-resistant C—(Ti)—PTFE coatings on Ti obtained by electrospark deposition using PTFE-impregnated graphite electrode. *Surface and Coatings Technology.* 2023;465:129621. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.129621>
 9. Кудряшов А.Е., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Муканов С.К., Петржик М.И., Левашов Е.А. Влияние электроискровой обработки электродами из циркония на структуру и свойства никельсодержащего сплава, полученного селективным лазерным сплавлением. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2022;3:63–77. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2022-3-63-77>
- Kudryashov A.E., Kiryukhantsev-Korneev P.V., Mukanov S.K., Petrzhik M.I., Levashov E.A. The effect of electrospark deposition using zirconium electrodes on structure and properties of nickel-containing alloy obtained selective laser melting. *Powder Metallurgy and Functional Coatings.* 2022;3:63–77. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2022-3-63-77>
10. Tarelnyk V.B., Paustovskii A.V., Tkachenko Y.G., Konoplianchenko E.V., Martsynkovskiy V.S., Antoszewski B. Electrode materials for composite and multilayer electrospark-deposited coatings from Ni—Cr and WC—Co alloys and metals. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics.* 2017;55:585–595. <https://doi.org/10.1007/s11106-017-9843-2>
 11. Mukanov S.K., Baskov F.A., Petrzhik M.I., Levashov E.A. Electro-spark treatment with low-melting Al—Si and Al—Ca electrodes in order to improve wear and oxidation resistance of EP741NP alloy prepared by selective laser melting. *Metallurgist.* 2022;66:317–326. <https://doi.org/10.1007/s11015-022-01331-0>
 12. Renna G., Leo P., Casalino G., Cerri E. Repairing 2024 aluminum alloy via electrospark deposition process: A feasibility study. *Advances in Materials Science and Engineering.* 2018:8563054. <https://doi.org/10.1155/2018/8563054>
 13. Kandeve M., Kostadinov G., Penyashki T., Kamburov V., Petrzhik M., Elenov B., Nikolov A., Dimitrova R., Valkanov S. Abrasive wear resistance of electrospark coatings on titanium alloys. *Tribology in Industry.* 2022;44:132–142. <https://doi.org/10.24874/ti.1143.06.21.09>
 14. Kostadinov G., Danailov P., Dimitrova R., Kandeve M., Penyashki T., Kamburov V., Nikolov A., Elenov B. Surface topography and roughness parameters of electrospark coatings on titanium and nickel alloys. *Applied Engineering Letters Journal of Engineering and Applied Sciences.* 2021;6:89–98. <https://doi.org/10.18485/aeletters.2021.6.3.1>
 15. Burkov A., Pyachin S. Investigation of WC—Co electrospark coatings with various carbon contents. *Journal of Materials Engineering and Performance.* 2014;23:2034–2042. <https://doi.org/10.1007/s11665-014-0974-z>
 16. Burkov A., Pyachin S. Formation of WC—Co coating by a novel technique of electrospark granules deposition. *Materials & Design.* 2015;80:109–115. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.05.008>
 17. Barile C., Casavola C., Pappaletta G., Renna G. Advancements in electrospark deposition (ESD) technique: A short review. *Coatings.* 2022;12:1536. <https://doi.org/10.3390/coatings12101536>
 18. Kuz'min M.P., Chu P.K., Qasim A.M., Larionov L.M., Kuz'mina M.Yu., Kuz'min P.B. Obtaining of Al—Si foundry alloys using amorphous microsilica — Crystalline silicon production waste. *Journal of Alloys and Compounds.* 2019;806:806–813. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.312>
 19. Kuz'min M.P., Kuz'mina M.Yu., Kuz'min P.B. Possibilities and prospects for producing silumins with different silicon contents using amorphous microsilica. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China.* 2020;30(5):1406–1418. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(20\)65306-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(20)65306-7)
 20. Chengyong W., Xie Y., Zheng L., Qin Z., Tang D., Song Y. Research on the chip formation mechanism during the high-speed milling of hardened steel. *International Journal of Machine Tools and Manufacture.* 2014;79:31–48. <https://doi.org/10.1016/j.ijmachtools.2014.01.002>
 21. Дворник М.И., Михайленко Е.А. Создание ультрамелкозернистого твердого сплава WC—15Co из порошка, полученного электроэрозионным диспергированием отходов сплава ВК15 в воде. *Известия*

- вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2020;(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;(3):4–16. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-4-16>
22. Potanin A.Yu., Vorotilo S., Pogozhev Yu.S., Rupasov S.I., Lobova T.A., Levashov E.A. Influence of mechanical activation of reactive mixtures on the microstructure and properties of SHS-ceramics MoSi₂–HfB₂–MoB. *Ceramics International*. 2019;45(16):20354–20361.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.009>
 23. Zamulaeva E.I., Sheveyko A.N., Kaplanskii Y.Y., Levashov E.A. Structure formation and tribological properties of Mo–Si–B–Hf electrospark coatings based on Mo₂Ni₃Si laves phase. *Materials*. 2022;15(16):5613.
<https://doi.org/10.3390/ma15165613>
 24. Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Парканский Н.Я., Ревуцкий В.М. Электроискровое легирование металлических поверхностей. Кишинев: Штиинца, 1985. 196 с.
 25. Nan Chen, Ren Luo, Huiwen Xiong, Zhiyou Li. Dense M2 high speed steel containing core-shell MC carbonitrides using high-energy ball milled M2/VN composite powders. *Materials Science and Engineering: A*. 2020;771(138628).
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138628>
 26. Верхотуров А.Д., Подчерняева И.А., Прядко Л.Ф., Егоров Ф.Ф. Электродные материалы для электроискрового легирования. М.: Наука, 1988. 200 с.
 27. Huyan F., Larker R., Rubin P. Effect of solute silicon on the lattice parameter of ferrite in ductile irons. *ISIJ International*. 2014;54:248–250.
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.54.248>
 28. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. В 3 т. Т. 2. Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1997. 1024 с.
 29. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. В 3 т. Т. 3. Кн. 1. Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 2001. 872 с.
 30. Ozden M.G., Morley N.A. Laser additive manufacturing of Fe-based magnetic amorphous alloys. *Magnetochemistry*. 2021;7:20.
<https://doi.org/10.3390/magnetochemistry7020020>
 31. Fakoori Hasanabadi M., Malek Ghaini F., Ebrahimnia M., Shahverdi H.R. Production of amorphous and nanocrystalline iron based coatings by electro-spark deposition process. *Surface and Coatings Technology*. 2015;270:95–101.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.03.016>
 32. Hamaguchi T., Nakamura R., Asano K., Wada T., Suzuki T. Diffusion of boron in an amorphous iron-boron alloy. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2023; 601:122070.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.122070>

Информация об авторах

Аманкельды Ахметов — инженер научного проекта кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) Национального исследовательского технологического университета «МИСИС» (НИТУ МИСИС).

<https://orcid.org/0000-0002-1606-838X>

E-mail: amanlaotero@gmail.com

Жанна Владимировна Еремеева — д.т.н., профессор кафедры ПМиФП, НИТУ МИСИС.

<https://orcid.org/0000-0002-1790-5004>

E-mail: eremeeva-shanna@yandex.ru

Александр Евгеньевич Кудряшов — к.т.н., вед. науч. сотрудник лаборатории «In situ диагностика структурных превращений» Научно-учебного центра (НУЦ) СВС МИСИС–ИСМАН.

<https://orcid.org/0000-0001-6222-4497>

E-mail: aekudr@yandex.ru

Павел Александрович Логинов — к.т.н., ст. преподаватель кафедры ПМиФП НИТУ МИСИС; ст. науч. сотрудник лаборатории «In situ диагностика структурных превращений» НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН.

<https://orcid.org/0000-0003-2505-2918>

E-mail: pavel.loginov.misis@list.ru

Information about the authors

Amankeldy Akhmetov — Engineer of Scientific Project of the Department of Powder Metallurgy and Functional Coatings (PM&FC), National University of Science and Technology “MISIS” (NUST MISIS).

<https://orcid.org/0000-0002-1606-838X>

E-mail: amanlaotero@gmail.com

Zhanna V. Ereemeeva — Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department of PM&FC, NUST MISIS.

<https://orcid.org/0000-0002-1790-5004>

E-mail: eremeeva-shanna@yandex.ru

Alexander E. Kudryashov — Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher at the Laboratory “In Situ Diagnostics of Structural Transformations” of Scientific-Educational Center of SHS (SHS-Center) of MISIS–ISMAN.

<https://orcid.org/0000-0001-6222-4497>

E-mail: aekudr@yandex.ru

Pavel A. Loginov — Cand. Sci. (Eng.), Senior Lecturer of the Department of PM&FC of NUST MISIS; Senior Research Scientist of the Laboratory “In situ Diagnostics of Structural Transformations” of SHS-Center of MISIS–ISMAN.

<https://orcid.org/0000-0003-2505-2918>

E-mail: pavel.loginov.misis@list.ru

Сергей Дмитриевич Шляпин — д.т.н., профессор кафедры «Материаловедение и технология обработки материалов» Московского авиационного института (национального исследовательского университета); ведущий эксперт по проектам НИТУ МИСИС.
<https://orcid.org/0000-0002-1323-2623>
 E-mail: sshliapin@yandex.ru

Марина Евгеньевна Самошина — к.т.н., начальник отдела ученых степеней, ученый секретарь диссертационного совета НИТУ МИСИС.
<https://orcid.org/0009-0000-2773-3122>
 E-mail: samoshina@list.ru

Евгений Александрович Левашов — д.т.н., акад. РАЕН, профессор, зав. кафедрой ПМиФП НИТУ МИСИС; директор НУЦ СВБ МИСИС–ИСМАН.
<https://orcid.org/0000-0002-0623-0013>
 E-mail: levashov@shs.misis.ru

Sergey D. Shlyapin — Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department of Materials Science and Materials Processing Technology, Moscow Aviation Institute (National Research University); Lead Project Expert of NUST MISIS.
<https://orcid.org/0000-0002-1323-2623>
 E-mail: sshliapin@yandex.ru

Marina E. Samoshina — Cand. Sci. (Eng.), Head of the Division of Academic Degrees, Academic Secretary of NUST MISIS Dissertation Board.
<https://orcid.org/0009-0000-2773-3122>
 E-mail: samoshina@list.ru

Evgeny A. Levashov — Dr. Sci. (Eng.), Prof., Academic of the Russian Academy of Natural Science, Head of the Department of PM&FC of NUST MISIS, Head of SHS-Center of MISIS–ISMAN.
<https://orcid.org/0000-0002-0623-0013>
 E-mail: levashov@shs.misis.ru

Вклад авторов

А. Ахметов — проведение экспериментов, подготовка текста статьи.

Ж.В. Еремеева — исследование особенностей консолидации порошковых смесей, анализ микроструктуры электродных материалов, участие в обсуждении результатов.

А.Е. Кудряшов — исследование особенностей процесса электроискровой обработки рассматриваемыми электродами, анализ микроструктуры сформированных покрытий, участие в обсуждении результатов.

П.А. Логинов — исследование методом просвечивающей электронной микроскопии.

С.Д. Шляпин — составление и редактирование текста статьи, участие в обсуждении результатов.

М.Е. Самошина — редактирование текста статьи, участие в обсуждении результатов.

Е.А. Левашов — концептуализация проводимых исследований, составление и редактирование текста статьи, участие в обсуждении результатов.

Contribution of the authors

A. Akhmetov — conducting experiments, manuscript writing.

Zh.V. Ereemeeva — investigating consolidation features of powder mixtures, analyzing the microstructure of electrode materials, participating in result discussions.

A.E. Kudryashov — exploring electrospray deposition characteristics using the specified electrodes and analyzing the microstructure of the resulting coatings; participating in result discussions.

P.A. Loginov — conducting research using transmission electron microscopy.

S.D. Shlyapin — drafting and editing the manuscript, participating in the discussion of the results.

M.E. Samoshina — editing the manuscript, participating in result discussions.

E.A. Levashov — conceptualizing the research, contributed to the drafting and editing of the manuscript, and participated in the discussion of the findings.

Статья поступила в редакцию 01.12.2023, доработана 22.01.2024, подписана в печать 24.01.2024

The article was submitted 01.12.2023, revised 22.01.2024, accepted for publication 24.01.2024

УДК 669.717: 669.718: 621.9.048

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-2-70-84>

Научная статья

Research article



Влияние легирования марганцем на структуру и свойства электроискровых покрытий на никелевом жаропрочном СЛС-сплаве ЭП741НП

С.К. Муканов, М.И. Петржик, П.А. Логинов, Е.А. Левашов

Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Россия, 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1

✉ Самат Куандыкович Муканов (smukanov@misis.ru)

Аннотация: Исследовано влияние содержания марганца ($Mn = 0; 0,5; 0,6; 1; 1,5$ ат.%) в составе электродов системы $Al-Ca-Mn$ на структуру и свойства электроискровых покрытий, сформированных на СЛС-подложках из сплава ЭП741НП. Обнаружено, что наибольший привес массы подложки ($5,8 \cdot 10^{-4}$ г) зафиксирован при электроискровой обработке (ЭИО) электродом $Al-7\%Ca-1\%Mn$, имеющим низкую степень переохлаждения расплава ($\Delta t = 5$ °С). Процесс ЭИО данным электродом с тонкой эвтектической структурой позволяет формировать покрытия с минимальной шероховатостью поверхности ($R_a = 3,51 \pm 0,14$ мкм). Нанокристаллическая структура покрытий была подтверждена методами просвечивающей электронной микроскопии, в том числе с высоким разрешением. По результатам сравнительных трибологических испытаний обнаружено, что наилучшей износостойкостью ($1,86 \cdot 10^{-5}$ мм³/(Н·м)) обладает покрытие с максимальной твердостью ($10,7 \pm 0,8$ ГПа), сформированное в процессе ЭИО электродом с содержанием 1,5 ат.% Mn. Показано, что ЭИО электродами $Al-Ca-Mn$ позволяет снизить удельный привес СЛС-сплава ЭП741НП при изотермической ($t = 1000$ °С) выдержке на воздухе благодаря *in situ* формированию комплексного термобарьерного слоя, состоящего из оксидов ($\alpha-Al_2O_3$, $CaMoO_4$) и интерметаллидов ($\gamma'-Ni_3Al$, $\beta-NiAl$). Установлен предел концентрации Mn (1,0 ат.%) в электроде, при которой барьерный слой сохраняет свои целостность и функциональность.

Ключевые слова: жаропрочный никелевый сплав, селективное лазерное сплавление, электроискровая обработка, износостойкость, стойкость к окислению, термобарьерный слой.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (проект 0718-2020-0034).

Для цитирования: Муканов С.К., Петржик М.И., Логинов П.А., Левашов Е.А. Влияние легирования марганцем на структуру и свойства электроискровых покрытий на никелевом жаропрочном СЛС-сплаве ЭП741НП. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2024;30(2):70–84. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-2-70-84>

Influence of manganese alloying on the structure and properties of electrospark coatings of EP741NP heat-resistant nickel LPBF alloy

S.K. Mukanov, M.I. Petrzhik, P.A. Loginov, E.A. Levashov

National University of Science and Technology "MISIS"

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

✉ Samat K. Mukanov (smukanov@misis.ru)

Abstract: The paper investigates the impact of Mn content ($Mn = 0; 0.5; 0.6; 1; 1.5$ at.%) in the composition of the electrodes of the $Al-Ca-Mn$ system on the structure and properties of electrospark coatings formed on LPBF substrates made of EP741NP alloy. It was found that the highest weight gain of the substrate ($5.8 \cdot 10^{-4}$ g) was recorded when the $Al-7\%Ca-1\%Mn$ electrode with a low degree of super-

cooling of the melt ($\Delta t = 5^\circ\text{C}$) was subject to electrospark treatment (EST). EST with this electrode with a fine eutectic structure enables the formation of coatings with minimal surface roughness ($R_a = 3.51 \pm 0.14 \mu\text{m}$). The nanocrystalline structure of the coatings was confirmed by transmission electron microscopy, including HRTEM. Comparative tribological tests revealed that the coating with maximum hardness ($10.7 \pm 0.8 \text{ GPa}$) formed during EST with an electrode containing 1.5 at.% Mn had the minimal wear rate ($1.86 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$). We proved that EST with Al–Ca–Mn electrodes enables to reduce the specific weight gain of the LPBF EP741NP alloy during isothermal ($t = 1000^\circ\text{C}$) curing in air due to *in situ* formation of a complex thermal barrier layer consisting of oxides ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, CaMoO_4) and intermetallics ($\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$ and $\beta\text{-NiAl}$). We determined the concentration limit of Mn (1.0 at.%) in the electrode, at which the barrier layer retains its integrity and functionality.

Keywords: heat-resistant nickel alloy, laser powder bed fusion (LPBF), electrospark treatment, wear resistance, oxidation resistance, thermal barrier layer.

Acknowledgments: This work was funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation under state research assignment (project No. 0718-2020-0034).

For citation: Mukanov S.K., Petrzhiik M.I., Loginov P.A., Levashov E.A. Influence of manganese alloying on the structure and properties of electrospark coatings of EP741NP heat-resistant nickel LPBF alloy. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2024;30(2):70–84.

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-2-70-84>

Введение

Компоненты газовых турбин играют ключевую роль в работе силовых электрогенераторов [1; 2]. В настоящее время для повышения эффективности и защиты окружающей среды в рабочей зоне силовых установок увеличивают давление пара до 35 МПа и температуру до 750°C [3], а в перспективе — до 1000°C . По этой причине лопатки газовых турбин [3] изготавливают из жаропрочных сплавов на основе никеля (Inconel, GTD, MGA и др.), способных функционировать в жестких условиях высоких температур и центробежных нагрузок. Структура классических никелевых суперсплавов состоит из гранецентрированной кубической (ГЦК) матрицы и упрочняющих γ' -фаз [5]. Разумное легирование такой структуры обеспечивает превосходные механические свойства и сопротивление ползучести при повышенных температурах до 1150°C [6; 7].

Однако градиенты температуры и вибрации, а также попадание различного рода абразива в рабочую зону могут привести к критическому износу и преждевременному выходу турбины из строя [8–10], а значит, повышение износостойкости деталей из никелевых суперсплавов является основой обеспечения надежности и долговечности лопаток газовых турбин. Для этого используют различные методы осаждения покрытий и/или модифицирования поверхности изделий. С целью предотвращения преждевременного износа применяют осаждение/синтез тугоплавких фаз (интерметаллидов NiAl, боридов NiB [11], оксидов Al_2O_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 [6, 12]), ответственных за стойкость покрытий к износу и окислению в различных газовых средах при повышенных температурах. Одним из традиционных способов упрочнения поверхности

является плазменное напыление на контактную поверхность кожухов покрытий Tribaloy T-800 [13] на основе сплава системы Co–Cr–Mo со структурным упрочнением фазами Лавеса. Однако такие покрытия неустойчивы из-за разных значений коэффициента теплового расширения структурных составляющих, что может приводить к их растрескиванию.

Кроме того, существует проблема взаимной диффузии легирующих элементов на границе между покрытием и суперсплавом при высоких температурах. Для ее решения используют термобарьерные покрытия с повышенной стойкостью к окислению. Как правило, они состоят из внешнего керамического слоя (YSZ), содержащего основной оксид (ZrO_2 или Al_2O_3), стабилизированного иттрием (6–9 мас.% Y_2O_3 [14]), и обладают пористостью 10–25 % и низким коэффициентом теплопроводности 1,5–3,0 Вт/(м·К) [15]. Современные термобарьерные покрытия [16] характеризуются градиентной микроструктурой, в которых каждый слой получают с использованием различных технологий.

Для повышения долговечности деталей и узлов из суперсплавов применяют технологию электронно-лучевого осаждения термобарьерных покрытий, которая также имеет свои недостатки из-за низкой адгезии покрытия к подложке [17].

Защитить поверхность от износа и окисления возможно путем проведения электроискровой обработки (ЭИО) легкоплавкими электродами на основе алюминия, при которой проходит реакционный *in situ* синтез интерметаллидов. Это обнаружено в работе [18] при использовании электродов Al–Si, Al–Ca–Si, Al–Ca–Mn в процессе ЭИО

сплава ЭП741НП, полученного селективным лазерным сплавлением (СЛС). Было показано, что в результате воздействия ЭИО данными электродами формируются твердые фазы NiAl, Ni₃Al, NiAl₃, увеличивая износостойкость сплава ЭП741НП в 4,5 раза. Кроме того, покрытие, сформированное электродом Al—Ca—Mn, показало отличную стойкость к окислению на воздухе при $t = 870^\circ\text{C}$, благодаря образованию плотного и однородного барьерного слоя CaAl₂O₄ и увеличению доли β -NiAl. При повышении температуры до 1000°C и длительности окислительного отжига до 30 ч обнаружено, что исследуемое покрытие меняет кинетику окисления СЛС-суперсплава с линейного закона на параболический. Данный эффект обусловлен образованием на поверхности двухслойного защитного барьера Al₂O₃/CaMoO₄, уменьшающего скорость окисления в 16 раз.

При легировании алюминиевых сплавов марганец оказывает положительное влияние на механические свойства, твердость и жаростойкость. Однако превышение его содержания более 1,5 мас.% приводит к выделению грубых включений фазы Al_xMn, что значительно ухудшает литейные свойства [19; 20]. В связи с этим представляет особый интерес изучить влияние Mn в составе электрода на свойства электроискровых покрытий.

Целью работы являлось исследование влияния содержания Mn в составе электрода Al—Ca—Mn на структуру и свойства покрытий, сформированных при электроискровой обработке СЛС-подложек из сплава ЭП741НП.

Материалы и методы исследования

В качестве подложек использовали образцы в форме параллелепипедов размером $4 \times 5 \times 15$ мм, полученные селективным лазерным сплавлением из сплава ЭП741НП следующего состава, ат. %:

Ni.....	55,38	Nb.....	1,62
Co.....	15,49	C.....	0,19
Al.....	10,84	Hf.....	0,08
Cr.....	10,03	B.....	0,08
Mo.....	2,29	Mg.....	0,05
Ti.....	2,18	Cr.....	0,017
W.....	1,75	Ce.....	0,003

Электроискровую обработку аддитивных поверхностей никелевого сплава проводили при ротационном движении электрода по схеме «электрод — катод, подложка — анод» в среде аргона

(99,998 %) при постоянных значениях частоты, длительности и энергии импульса: 1920 Гц, 25 мкс и 48 мДж соответственно.

Выбор состава околоэвтектических электродов осуществляли, исходя из анализа фазовой диаграммы Al—Ca—Mn [20]. Плавку шихты проводили в электропечи GF1100N2D («Graficarbo», Италия), используя материалы высокой чистоты (А99; Са 99,99) и лигатуру Al—20мас.%Mn. Стержневые электроды диаметром 3—4 мм, состав которых представлен в табл. 1, были приготовлены методом втягивания расплава в кварцевую трубку.

Кинетику массопереноса электродов при ЭИО исследовали гравиметрическим методом на аналитических весах KERN 770 (Германия) с точностью 10^{-5} г. Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) со скоростью $20^\circ\text{K}/\text{мин}$ в защитной атмосфере аргона проводили по схеме $25-700-25^\circ\text{C}$ на калориметре DSC 404 C Pegasus («Netzsch», Германия).

Исследование микроструктуры и состава выполняли на растровом электронном микроскопе S-3400N («Hitachi», Япония), оснащенном спектрометром NORAN System 7 X-ray Microanalysis System («Thermo Scientific», США). Анализ тонкой структуры проводили на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2100 («Jeol», Япония). Образцы (ламели) для ПЭМ вырезали методом фокусированного ионного пучка на приборе Quanta 200 3D FIB («FEI Company», США). Рентгеноструктурный фазовый анализ (РФА) осуществляли по рентгеновским спектрам, полученным на автоматизированном дифрактометре ДРОН-4 («Буревестник», Россия) с использованием монохроматического CoK_α -излучения в интервале углов 2θ от 10° до 130° .

Сравнительные трибологические испытания в режиме возвратно-поступательного движения

Таблица 1. Состав стержневых электродов системы Al—Ca—Mn

Table 1. Composition of rod electrodes of the Al—Ca—Mn system

Обозначение электрода	Концентрация элементов, ат. %		
	Al	Ca	Mn
Al—5Ca	94,82	5,18	—
Al—7,5Ca—0,5Mn	92,00	7,5	0,50
Al—5,7Ca—0,6Mn	93,68	5,71	0,61
Al—7Ca—1Mn	92,00	7,00	1,00
Al—6,5Ca—1,5Mn	92,00	6,50	1,50

по схеме «стержень — пластина» проводили на автоматизированной машине трения Tribometer («CSM Instruments», Швейцария) в соответствии с ASTM G 99-17 при комнатной температуре. В качестве контртела использовали шарик диаметром 3 мм из стали марки 100Cr6 (аналог ШХ15). Условия испытаний: длина дорожки 4 мм, прикладываемая нагрузка 2 Н, максимальная скорость 5 см/с. Шероховатость поверхности и профили дорожек износа изучали на оптическом профилометре WYKO NT1100 («Veeco», США). Механические свойства (твёрдость и модуль упругости) исследовали на нанотвердомере Nano-Hardness Tester («CSM Instruments», Швейцария) при максимальной нагрузке 10 мН.

Стойкость к высокотемпературному окислению электроискровых покрытий оценивали по увеличению массы образца после изотермической выдержки при 1000 °С в течение 30 ч на воздухе. Окислительный отжиг образцов осуществляли в муфельной электропечи марки SNOL 7,2/1200. Длительность изотермических выдержек составляла 0,25, 0,5, 0,75, 1, 2, 3, 4, 5 ч и далее через каждые 5 ч. Образцы взвешивали на аналитических весах ALC-210d4 Acculab (США) с точностью 10^{-5} г. Удельный прирост массы рассчитывали по формуле

$$K = \Delta m / S_0, \quad (1)$$

где Δm — разность между массами образца до испытания и после окисления, мг; S_0 — суммарная площадь поверхности образца до испытания, см².

Результаты и их обсуждение

Стержневые электроды были изучены методом ДСК (рис. 1) для определения температур плавления (t_M) и затвердевания (t_S). Плавление проходит в один эндопик для всех составов, а при затвердевании сплавов, содержащих более 6,5 ат.% Са, заметны небольшие экзотермические эффекты при температурах выше основного экзопика затвердевания, связанные с выпадением из расплава первичных кристаллов $Al_{10}CaMn_2$.

Микроструктура закаленных электродов сильно зависит от состава материала. Из представленных на рис. 1 и в табл. 2 данных видно, что добавление Mn в базовый электрод Al—Ca коррелирует с формированием первичных кристаллов Al_4Ca (рис. 2). Затвердевание электрода Al—5%Са начинается с образования дендритов Al размером 20—30 мкм, вокруг которых кристаллизуется

Таблица 2. Состав и результаты ДСК электродов Al—Ca—Mn

Table 2. Composition and DSC results of Al—Ca—Mn electrodes

Электрод	t_M , °C	t_S , °C	$\Delta t = t_M - t_S$, °C
Al—5Ca	622	609	13
Al—5,7Ca—0,6Mn	620	607	13
Al—7,5Ca—0,5Mn	619	612	7
Al—7Ca—1Mn	616	611	5
Al—6,5Ca—1,5Mn	617	606	11

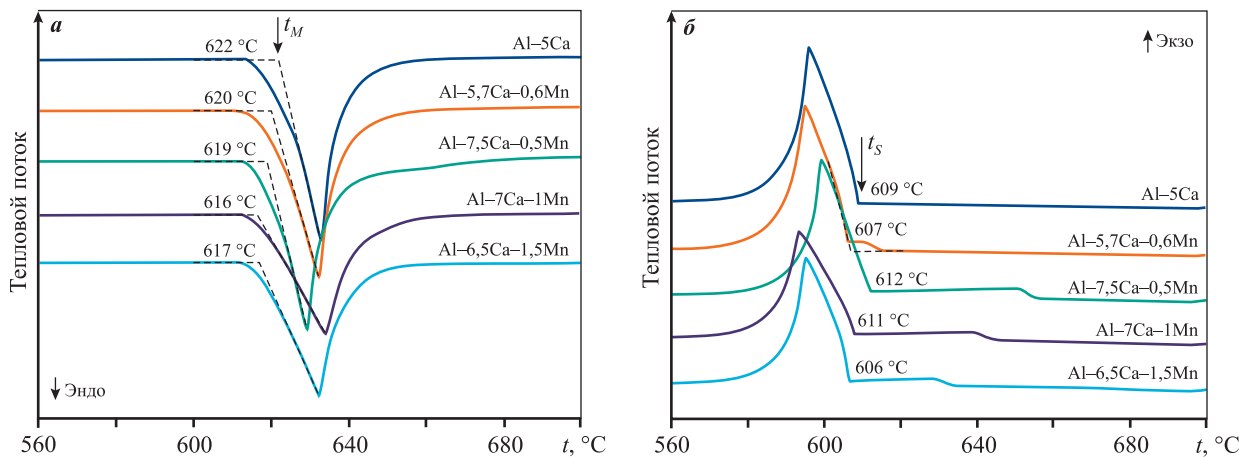


Рис. 1. Термограммы стержневых электродов Al—Ca—Mn
а — кривые плавления, б — кривые затвердевания

Fig. 1. Thermograms of Al—Ca—Mn rod electrodes
а — melting curves, б — solidification curves

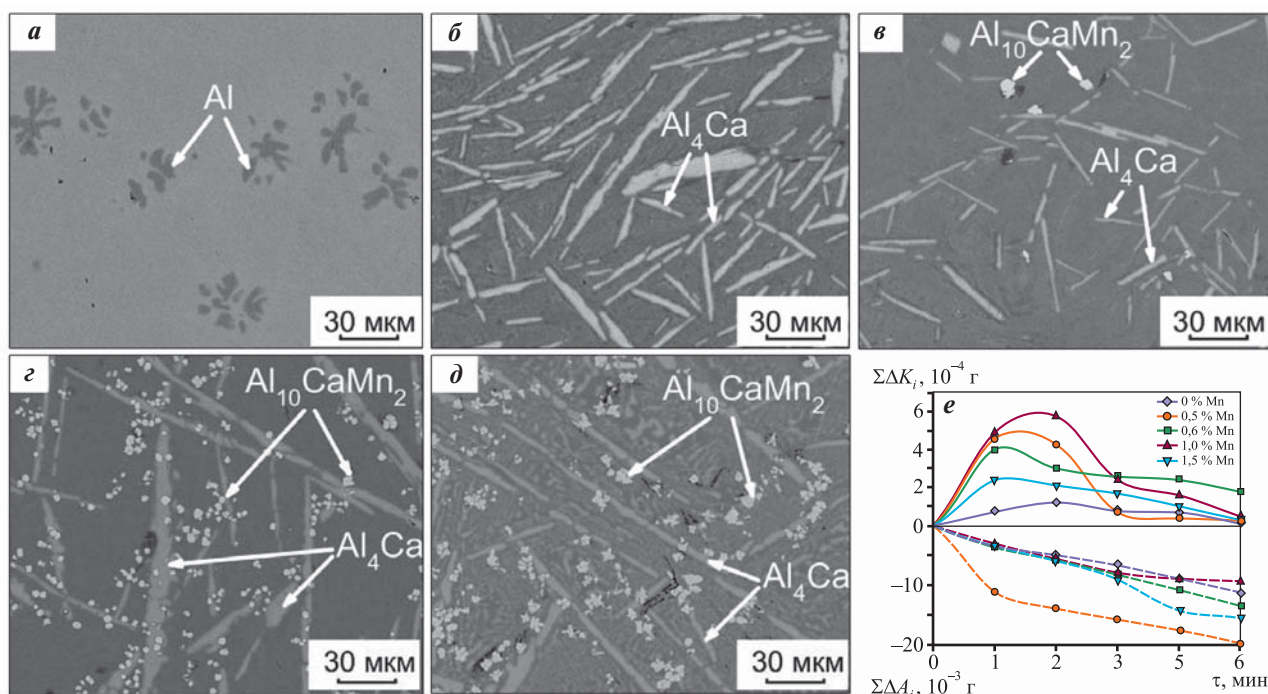


Рис. 2. РЭМ-изображения структуры электродов Al–5Ca (а), Al–7,5Ca–0,5Mn (б), Al–5,7Ca–0,6Mn (в), Al–7Ca–1Mn (г), Al–6,5Ca–1,5Mn (д) кинетические кривые массопереноса электродов на Ni-подложку (е)

Fig. 2. SEM images of the electrode structure Al–5Ca (a), Al–7.5Ca–0.5Mn (b), Al–5.7Ca–0.6Mn (v), Al–7Ca–1Mn (g), Al–6.5Ca–1.5Mn (d) and kinetic curves of electrode mass transfer on Ni substrate (e)

двойная эвтектика состава $Al_{94}Ca_6$. Близкий по составу электрод Al–5,7%Ca–0,6%Mn, легированный марганцем, затвердевает с образованием первичных кристаллов Al_4Ca в виде пластин такого же размера, а также фазы $Al_{10}CaMn_2$ и тройной эвтектики $Al_{94,1}Ca_{5,3}Mn_{0,6}$.

Микроструктура электрода Al–7,5Ca–0,5Mn с повышенным содержанием кальция также содержит первичные кристаллы Al_4Ca в виде пластин, но их доля выше, при этом состав тройной эвтектики такой же — $Al_{94,2}Ca_{5,2}Mn_{0,6}$. Сопоставляя составы электродов и эвтектики, можно сделать вывод о том, что у электрода Al–7,5Ca–0,5Mn марганец отсутствует в первичных кристаллах и полностью входит в эвтектику. В микроструктуре электрода Al–7Ca–1Mn присутствуют пластины первичных кристаллов Al_4Ca , частицы $Al_{10}CaMn_2$, эвтектика состава $Al_{94,3}Ca_{5,3}Mn_{0,4}$. Такую же микроструктуру имеет электрод Al–6,5Ca–1,5Mn, только с большей объемной долей частиц $Al_{10}CaMn_2$ и более грубой тройной эвтектикой.

Кинетические кривые массопереноса при ЭИО сплава ЭП741НП электродами с разным содержанием Mn представлены на рис. 2, е. Все они имеют экстремальный характер. Наибольший привес подложки ($\Delta K = 5,8 \cdot 10^{-4}$ г) зафиксирован после

2 мин обработки при использовании околоэвтектического электрода Al–7Ca–1Mn, содержащего в микроструктуре мелкие частицы $Al_{10}CaMn_2$ (см. рис. 2, г) и имеющего низкую степень переохлаждения ($\Delta t = 5^\circ C$) (см. табл. 2). Эрозия электродов (ΔA) несколько выше (рис. 2, е), чем привес катода (ΔK). Четкая корреляция между этими показателями отсутствует, но свидетельствует о значительном рассеянии продуктов эрозии (расплавленного металла) в межэлектродном промежутке.

На рис. 3 представлены изображения микроструктуры электроискровых покрытий на поперечных шлифах. Покрытия, сформированные при ЭИО электродами с содержанием Mn, ат. %: 0, 0,5 и 0,6, состоят из субмикронных шаровидных частиц. Их размер у поверхности покрытия составляет менее 1 мкм и увеличивается в направлении к подложке (рис. 3, а–в). Субмикронная структура электроискровых слоев свидетельствует о том, что после локального плавления под действием электрических разрядов скорость охлаждения расплава достигает 10^5 – 10^6 К/с [21].

Толщина исследуемых электроискровых покрытий зависит от состава электродов и изменяется в пределах от 11 до 22 мкм. После обработки

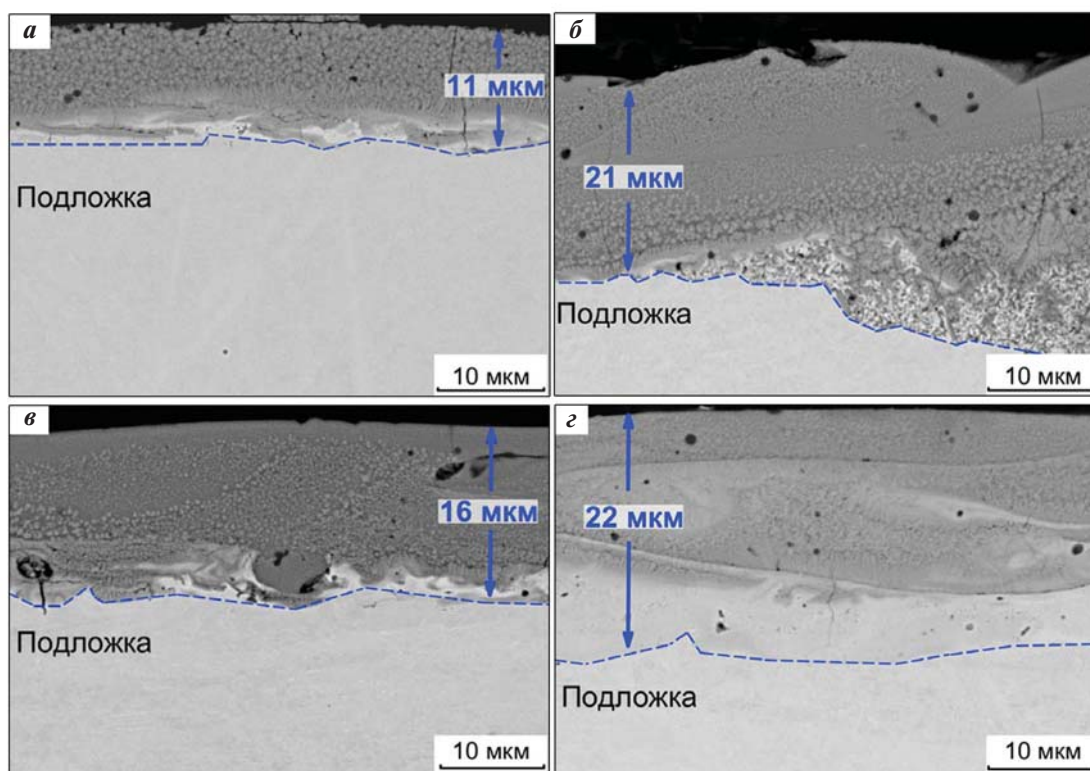


Рис. 3. РЭМ-изображения микроструктуры электроискровых покрытий, полученных при ЭИО электродами Al–5Ca (*а*), Al–5,7Ca–0,6Mn (*б*), Al–7,5Ca–0,5Mn (*в*) и Al–6,5Ca–1,5Mn (*г*)

Fig. 3. SEM images of the microstructure of electrospark coatings obtained during EST with electrodes Al–5Ca (*a*), Al–5.7Ca–0.6Mn (*б*), Al–7.5Ca–0.5Mn (*в*) and Al–6.5Ca–1.5Mn (*г*)

электродом с содержанием 1,5 ат.% Mn (рис. 3, *г*) покрытие имеет слоистое строение. Приповерхностный слой этого, а также других образцов (рис. 3, *а–в*) состоит из хорошо связанных между собой частиц размером меньше 1 мкм. Но нижний слой сформирован из столбчатых кристаллов, ориентированных вдоль направления теплоотвода. Соотношение Ni и Al в электроискровом покрытии варьируется по глубине: ближе к поверхности наблюдается более высокое содержание Al, а по мере приближения к подложке растет количество Ni. По данным ЭДС наиболее высокие концентрации Mn (0,9–1,0 ат.%) наряду с Ca (3,4–3,9 ат.%) обнаружены в темных участках покрытия, тогда как светлые области соответствуют β -NiAl.

Структурные составляющие покрытия, сформированного при ЭИО легкоплавким электродом Al–7Ca–1Mn, показаны на рис. 4. Его толщина, так же как и покрытия, сформированного электродом Al–7,5Ca–0,5Mn (рис. 3, *в*), находится в пределах ~15 мкм, а в микроструктуре можно наблюдать области (рис. 4, *а*, зона I), образовавшиеся в результате концентрационного расслоения расплава. Эта особенность строения наблюдается для

покрытий, сформированных электродами с низкой степенью переохлаждения Al–7,5Ca–0,5Mn (7 °C) и Al–7Ca–1Mn (5 °C).

Как показано на рисунке 4, *б*, при использовании электрода из сплава Al–7Ca–1Mn формируется покрытие со слоистой структурой, которую можно разделить на две характерные зоны. Зона I состоит из кристаллитов с поперечным размером зерен 1,0–1,5 мкм. На рис. 4, *в* видно, что зерна содержат шарообразные наноразмерные частицы, распределенные в прослойках (обозначены белыми стрелками). Средняя толщина прослоек (поясков), в которых расположены наночастицы, составляет менее 10 нм. По данным ЭДС они не отличаются по элементному составу от матрицы и возможно представляют собой полосы сдвига. Эти прослойки ориентированы преимущественно по направлению теплоотвода (перпендикулярно подложке). На ПЭМ ВР-изображении (вставка А) показано, что частицы имеют диаметр около ~20 нм. По данным Фурье-преобразования изображений частиц по оси зоны [011] (рис. 4, вставка В) установлено, что они изоструктурны оксиду кальция CaO.

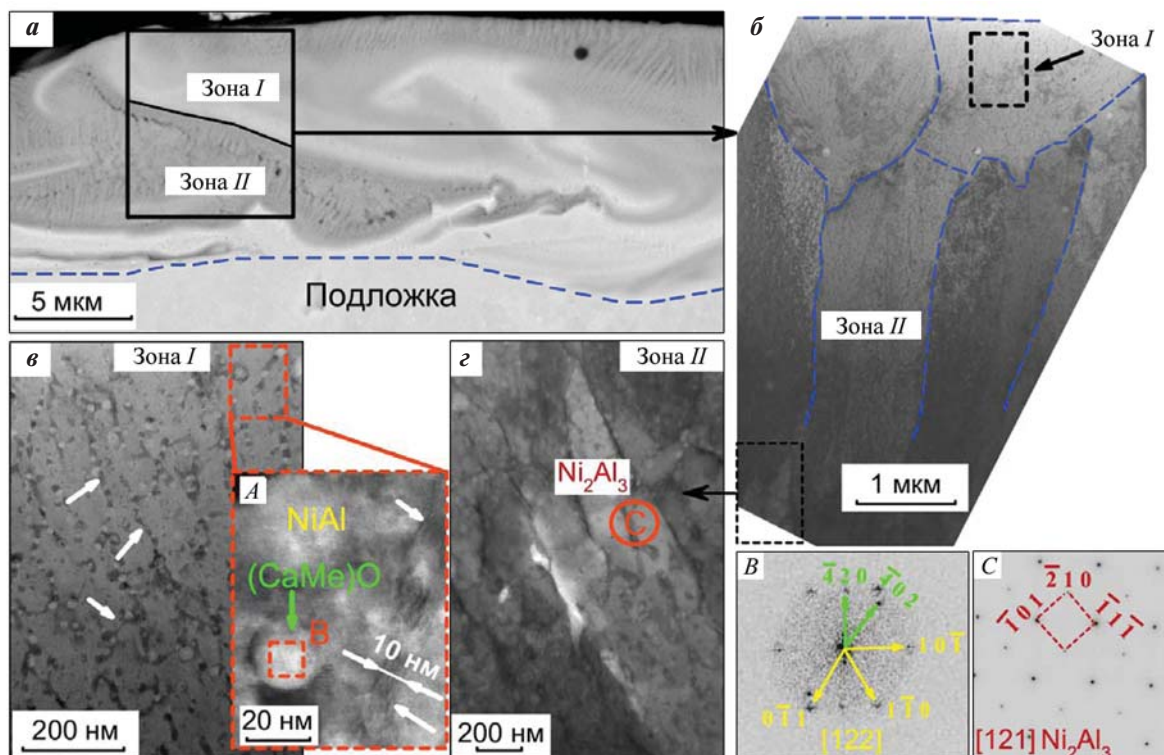


Рис. 4. Микроструктура (а), ПЭМ-изображение ламели (б) и увеличенные изображения соответствующих зон покрытия (в, г), сформированного электродом Al–7Ca–1Mn

A – ПЭМ ВР наночастиц (CaMe)O в NiAl-матрице; B и C – дифракционные картины ПЭМ соответствующих областей

Fig. 4. Microstructure (a); TEM image of the lamella (b) and enlarged images of the corresponding coating zones (в, г) formed by the Al–7Ca–1Mn electrode

A – HRTEM of (CaMe)O nanoparticles in the NiAl matrix; B and C – TEM diffraction patterns of the corresponding regions

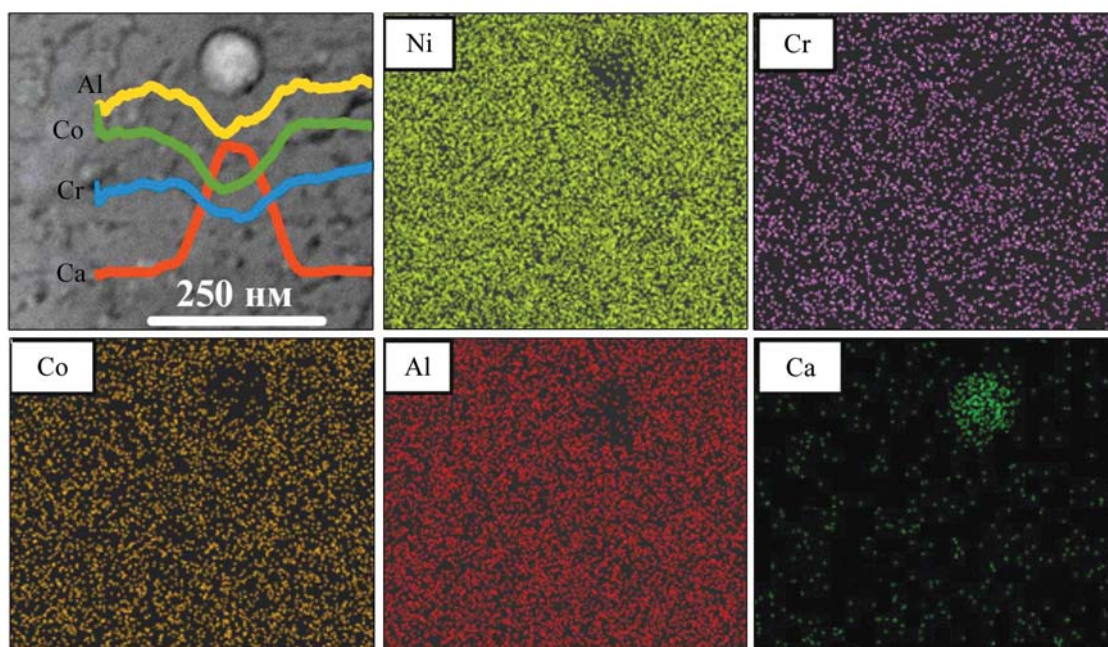


Рис. 5. ПЭМ ЭДС-спектры и карта распределения элементов наночастицы (CaMe)O в NiAl-матрице

Fig. 5. TEM EDS spectra and the map of elemental distribution of (CaMe)O nanoparticle in the NiAl matrix

В зоне II зерна имеют вытянутую форму длиной $\sim 3,5$ мкм. Направление роста столбчатых кристаллитов совпадает с направлением теплоотвода. В данной области обнаружены повышенные концентрации Al (53,2 ат.%), Ca (1,4 ат.%) и Mn (0,5 ат.%), но при этом наблюдается снижение содержания Ni (28,3 ат.%). По данным дифракционной картины ПЭМ, снятой в области II (вставка С), значения межплоскостных расстояний (1,99 нм и 2,82 нм) соответствуют Ni_2Al_3 тригональной сингонии с пространственной группой $P\bar{3}m1$.

По результатам линейного ЭДС-анализа, полученным в режиме сканирующего просвечивающего электронного микроскопа, частицы обогащены кальцием (рис. 5) при резком понижении концен-

траций всех остальных элементов (Al, Ni, Co, Cr). Содержание Ca достигает 30 ат.%, а кислорода — 19,4 ат.%. Это согласуется с результатом ПЭМ ВР (см. рис. 4, вставка В), свидетельствующим о том, что частицы являются сложным оксидом типа $(\text{CaMe})\text{O}$. Образование этих частиц в процессе ЭИО может быть связано с процессом восстановления оксидов металлов кальцием, который имеет высокое сродство к кислороду [22].

Данные рис. 6, а показывают, что легирование марганцем также приводит к повышению твердости (от $7,6 \pm 0,5$ до $10,7 \pm 0,8$ ГПа) и модуля упругости (от 152 ± 41 до 181 ± 16 ГПа).

Результаты сравнительных трибологических испытаний, приведенные на рис. 6, б, в и в табл. 3,

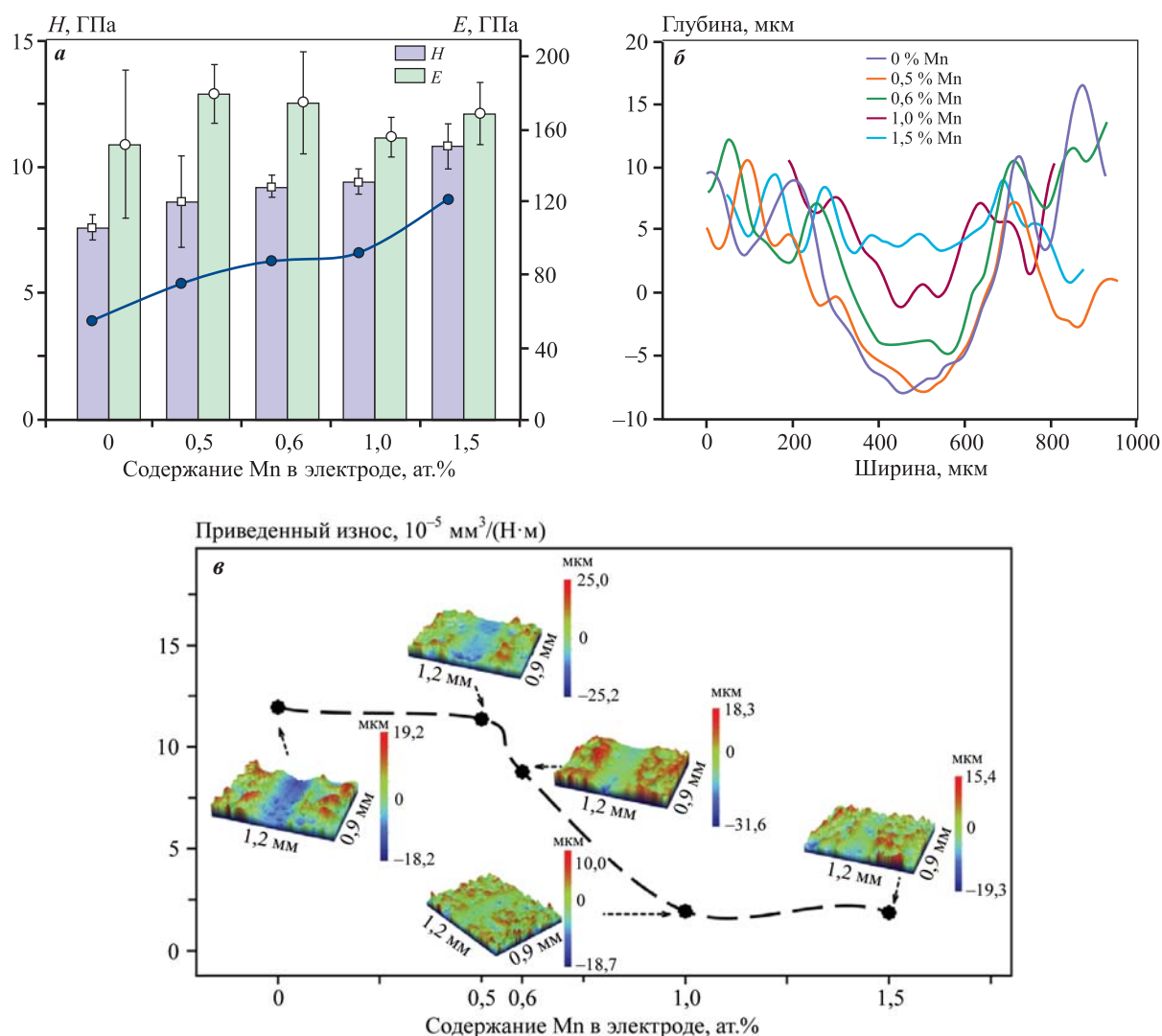


Рис. 6. Влияние содержания Mn в составе Al–Ca–Mn-электрода на механические (а) и трибологические (б, в) свойства электроискровых покрытий

Fig. 6. Influence of the Mn content in the Al–Ca–Mn electrode composition on mechanical (а) and tribological (б, в) properties of electrospray coatings

Таблица 3. Трибологические характеристики и шероховатость поверхности образцов с покрытиями, полученными при ЭИО электродами Al–Ca–Mn

Table 3. Tribological characteristics and surface roughness of samples with coatings obtained during EST with Al–Ca–Mn electrodes

Содержание Mn в электроде, ат.%	Приведенный износ, 10^{-5} мм ³ /(Н·м)	Коэффициент трения				R_a , мкм
		Начальный	Максимальный	Средний	Конечный	
0	11,95	0,27	0,45	0,29	0,28	4,38±0,57
0,5	11,37	0,15	0,46	0,30	0,27	4,33±0,17
0,6	8,78	0,07	0,52	0,31	0,31	4,87±0,87
1,0	1,93	0,09	0,40	0,27	0,28	3,51±0,14
1,5	1,86	0,37	0,47	0,29	0,28	4,04±0,15

показывают, что введение в электрод Mn значительно увеличивает износостойкость электроискровых покрытий, но слабо влияет на коэффициент трения, средняя величина которого коррелирует с шероховатостью поверхности. Наименьшее его значение (0,27) было зафиксировано при испытании электроискрового покрытия с минимальной шероховатостью поверхности ($R_a = 3,51 \pm 0,14$ мкм), которое было сформировано при ЭИО электродом Al–7Ca–1Mn, имеющим тонкую эвтектическую структуру (см. рис. 2, з).

Из данных рис. 6, б, в видно, что значительное повышение износостойкости образцов, подвергнутых ЭИО, достигается при росте содержания Mn в электроде от 0,5 до 1 ат.%. При этом увеличение концентрации Mn более 1 ат.% не приводит к существенному повышению этого показателя.

Кинетические кривые окисления образцов с электроискровыми покрытиями показаны на рис. 7. Видно, что ЭИО позволяет снизить удельный привес СЛС-сплава ЭП741НП, что свидетельствует об уменьшении скорости окисления. На кинетических кривых окисления образца с 1,5 ат.% Mn можно заметить резкое увеличение массы после 10 ч изотермической выдержки. Это связано с нарушением целостности окисленного покрытия и беспрепятственной диффузией кислорода в подложку. Кинетические кривые окисления электроискровых поверхностей, полученных при ЭИО электродами Al–Ca–Mn с содержанием Mn 0, 0,5 и 1,0 ат.%, имеют вид параболической зависимости [23; 24]:

$$(\Delta m/S)^n = kt, \quad (2)$$

где $\Delta m/S$ — прирост массы на единицу площади, мг/см²; k — константа скорости реакции окисления; n — показатель степени реакции окисления; t — время окисления, ч.

Для подтверждения справедливости параболического закона окисления и нахождения постоянных уравнения (2) использовали аппроксимацию кривых окисления, результаты которой приведены в табл. 4. Регрессионный анализ кинетических кривых показал, что обработка электродами с содержанием Mn от 0 до 1,0 ат.% меняет механизм окисления с линейного на параболический. Достоверность анализа подтверждают близкие к единице значения коэффициента аппроксимации: 0,9604–0,9846.

Рентгенофазовый анализ проводили только на образцах, имеющих не разрушившийся при окислительном отжиге оксидный слой (табл. 5). В состав электроискровых покрытий, подвергнутых изотермическому окислительному отжигу, входят одни и те же фазы. С увеличением содержания Mn в электроде в них растет доля молибдата кальция CaMoO_4 . Однако преобладающей фазой в поверхностных слоях образцов, обработанных электродами без Mn и с 0,5 % Mn, является Ni_3Al , тогда как окисленный слой покрытия, полученного с использованием электрода с 1 % Mn, характеризуется высокой долей $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и CaMoO_4 . Это может быть объяснено меньшей толщиной оксидных слоев в первых двух образцах, что привело к росту относительной интенсивности рентгеновских рефлексов от подложки.

Поверхностные слои указанных покрытий также содержат фазы NiAl_2O_4 и незначительное количество NiO. Образование шпинели NiAl_2O_4 и пониженную долю $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ на поверхности данных образцов можно объяснить взаимодействием оксида алюминия и никеля по химической реакции



На рис. 8 приведены микроструктуры поперечных шлифов покрытий, окисленных при $t =$

Таблица 4. Параметры уравнения регрессии кинетических кривых окисления при температуре 1000 °С покрытий, сформированных электродами Al–Ca–Mn

Table 4. Parameters of the equation of kinetic oxidation curves regression at 1000 °C temperature of the coatings formed by Al–Ca–Mn electrodes

Содержание Mn в электроде, ат.%	Временной интервал, ч	Уравнение регрессии	Доверительный коэффициент аппроксимации	Скорость окисления, 10 ⁻⁴ мг/(см ² ·с)
Подложка (ЭП741НП)	0 < τ < 5	$\Delta m/S = 0,278\tau^{0,5}$	0,9814	3,2
Подложка (ЭП741НП)	5 ≤ τ ≤ 30	$\Delta m/S = 1,2176\tau - 1,8144$	0,9970	3,2
0	0 ≤ τ ≤ 30	$\Delta m/S = 0,5022\tau^{0,5}$	0,9846	0,3
0,5	0 ≤ τ ≤ 30	$\Delta m/S = 0,3803\tau^{0,5}$	0,9604	0,2
0,6	0 ≤ τ ≤ 30	$\Delta m/S = 0,3863\tau^{0,5}$	0,9875	0,2
1,0	0 < τ ≤ 30	$\Delta m/S = 0,5621\tau^{0,5}$	0,9805	0,3
1,5	0 < τ < 5	$\Delta m/S = 0,4535\tau^{0,5}$	0,9506	3,1
1,5	15 ≤ τ ≤ 30	$\Delta m/S = 0,278\tau^{0,5}$	0,9635	3,1

Таблица 5. Фазовый состав оксидных слоев покрытий, сформированных после 30 ч изотермической выдержки при $t = 1000$ °С на воздухеTable 5. Phase composition of oxide layers of the coatings formed after 30 h of isothermal curing at $t = 1000$ °C in air

Содержание Mn в электроде, ат.%	Фаза	Структурный тип	Содержание, мас.%	Период решетки, нм	
				<i>a</i>	<i>c</i>
0	Ni ₃ Al	<i>cF4/1</i>	39,4	0,3582	—
	α -Al ₂ O ₃	<i>hR10/1</i>	21,6	0,4779	1,3005
	NiAl ₂ O ₄	<i>cF56/2</i>	18,9	0,8130	—
	CaMoO ₄	<i>tI24/16</i>	15,3	0,5232	1,1427
	NiO	<i>cF8/2</i>	4,8	0,4184	—
0,5	Ni ₃ Al	<i>cF4/1</i>	34,8	0,3582	—
	α -Al ₂ O ₃	<i>hR10/1</i>	20,9	0,4777	1,3019
	CaMoO ₄	<i>tI24/16</i>	20,2	0,5230	1,1426
	NiAl ₂ O ₄	<i>cF56/2</i>	18,3	0,8122	—
	NiO	<i>cF8/2</i>	5,8	0,4191	—
1,0	α -Al ₂ O ₃	<i>hR10/1</i>	44,9	0,4752	1,2937
	CaMoO ₄	<i>tI24/16</i>	43,3	0,5203	1,1382
	Ni ₃ Al	<i>cF4/1</i>	9,6	0,3585	—
	NiAl	<i>cP2/1</i>	2,2	0,2860	—

= 1000 °С при изотермическом отжиге в течение 30 ч. На поверхности всех образцов обнаружен тонкий слой переменной толщины 2,0–3,5 мкм из зерен тетрагональной фазы CaMoO₄, толщина которого не зависит от содержания Mn. Ниже расположен слой из α -Al₂O₃ с переменной толщиной от 12,5 до 15,0 мкм, в котором распределены области CaMoO₄, а также обнаружены включения светло-серого цвета, содержащие, ат.-%: O — 71,1, Al — 8,0, Ti — 10,6, Nb — 4,6, Cr — 3,1, Ni — 1,4 и Co — 1,1.

Под слоем α -Al₂O₃ в зоне термического влияния подложки располагается бескислородная область, состоящая из γ' -Ni₃Al и β -NiAl, что коррелирует с результатами РФА. Под ней на расстоянии 30–50 мкм от поверхности заметна полоса из белых вытянутых выделений. ЭДС-анализ фрагментов этой полосы показал повышенное содержание тугоплавких элементов, ат.-%: Co — 16,4, Cr — 14,9, Mo — 12,9 и W — 11,1. Такие структуры характерны для окисленных никелевых сплавов [25] и получи-

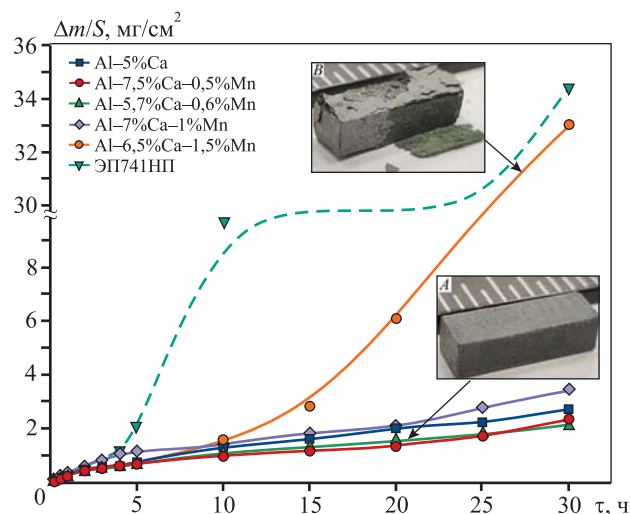


Рис. 7. Кинетические кривые окисления образцов с покрытиями

На вставках показан внешний вид образцов, полученных при ЭИО электродами с 0,6 % Mn (А) и 1,5 % Mn (В)

Fig. 7. Oxidation kinetic curves of the samples with coatings

The insets show the appearance of the samples obtained during EST with electrodes with 0.6 % Mn (A) and 1.5 % Mn (B)

ли название «топологически плотноупакованные» (ТПУ) фазы.

Для образца, обработанного электродом с 1,5 % Mn, не удалось корректно оценить толщину оксидного слоя из-за его расслоения (см. вставку В на рис. 7). Отслоение привело к уменьшению толщины (рис. 8, з) и нарушению целостности защитного слоя и в результате этого — к беспрепятственной диффузии кислорода вглубь никелевой подложки, что подтверждается линейным характером окисления (см. рис. 7). Отличительной особенностью исходного электроискрового покрытия (рис. 8, з), сформированного электродом с 1,5 % Mn, является слоистое строение. В результате преимущественной зернограницной диффузии кислорода при отжиге на границах между слоями происходит разрушение. Продольная трещина, по которой проходило расслоение оксидного слоя, выделена голубыми стрелками. По данным ЭДС расслоение проходит преимущественно в участках с низким содержанием алюминия. Вероятно, это обусловлено низкой когезией сформированного

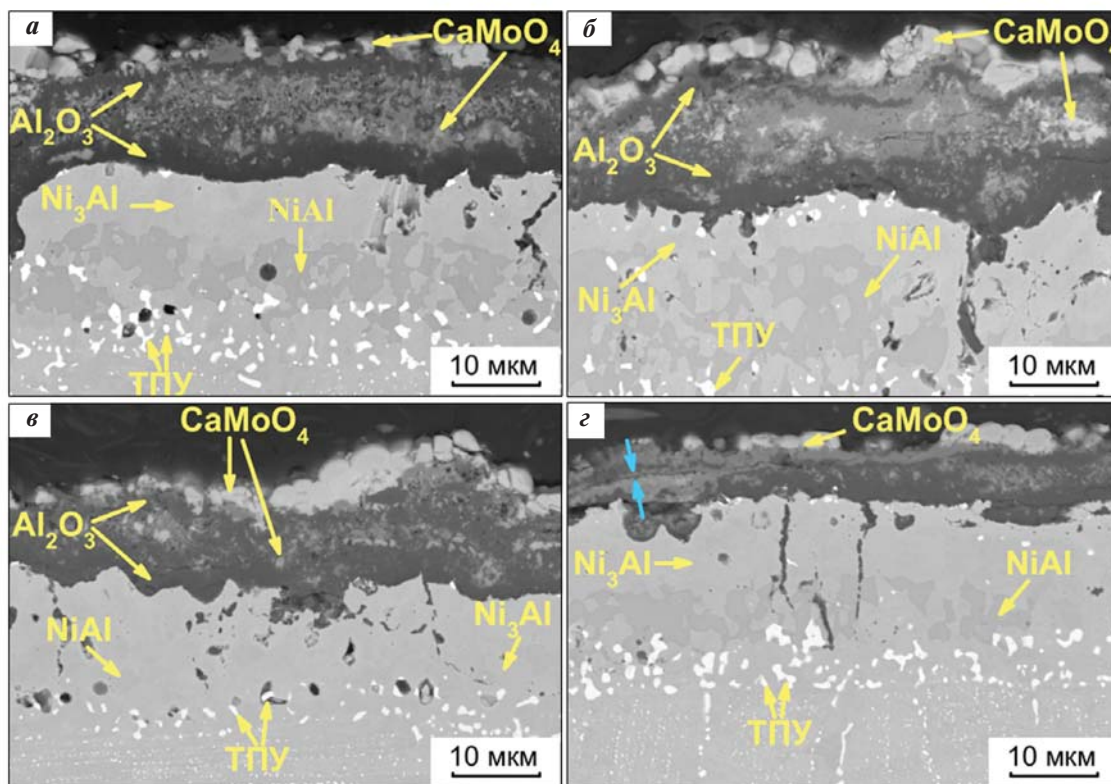


Рис. 8. РЭМ-изображения поперечных шлифов образцов с покрытиями, полученными при ЭИО электродами без Mn (а) и содержащими 0,5 % Mn (б), 0,6 % Mn (в) и 1,5 % Mn (г), после 30 ч изотермической выдержки при $t = 1000^\circ\text{C}$

Fig. 8. SEM images of cross-sections of the samples with coatings obtained during EST with electrodes without Mn (a), and with the ones containing 0.5 % Mn (б), 0.6 % Mn (в), and 1.5 % Mn (г), after 30 h of isothermal curing at $t = 1000^\circ\text{C}$

электроискрового покрытия (см. рис. 3, *з*) из-за его структурных дефектов. Его отличительной особенностью является повышенное содержание Mn (до 1,0 ат.%), в то время как у других образцов оно не превышало 0,5 ат.%.

Для подробного исследования структуры оксидных слоев методом сфокусированного ионного пучка из поперечного шлифа образца, обработанного электродом с 1 % Mn, была вырезана ламель. На рис. 9 видно, что под оксидным слоем сохранилось покрытие, состоящее из зерен γ' - и β -фазы с включениями шарообразных наночастиц типа $(\text{CaMe})\text{O}$. Кроме того, на границах зерен располагаются конгломераты частиц, которые, по данным ПЭМ, обогащены тугоплавкими элементами, их состав соответствует формуле $\text{Ni}_{23,4}\text{Co}_{21,7}\text{Cr}_{17}\text{W}_{16,2}\text{Mo}_{12,4}\text{Al}_{9,3}$.

Внешний слой окисленной поверхности состоит из крупных зерен с межплоскостными расстояниями ($d_{101} = 0,48$ нм, $d_{224} = 0,15$ нм), что соответствует фазе CaMoO_4 типа шеелита с тетрагональной кристаллической решеткой $I4_1/a$

(рис. 9, *д*). Согласно работам [26; 27] эта структура обладает превосходной термической стабильностью и сверхнизкой теплопроводностью 0,6–1,2 Вт/(м·К) при $T = 400\text{--}1000$ К, что ниже, чем у теплоизоляционных слоев для термобарьерных покрытий, таких как YSZ (1,5–3 Вт/(м·К)).

Внутренний оксидный слой в образце, подвергнутом ЭИО электродом с 1 ат.% Mn, состоит из равноосных зерен $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ размером около 400 нм. Внутри и на периферии зерен обнаружены наночастицы размером до 60 нм (рис. 9, *б, з*). По результатам анализа изображений ПЭМ ВР можно предположить, что это наночастицы фазы Mn_2AlO_4 . На вставке к рис. 9, *з* показано изображение частиц после Фурье-преобразования. Видно, что эти частицы с пространственной группой $R\bar{3}m$ когерентны матрице оксидного слоя $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($R\bar{3}C$).

Возможной причиной расслоения оксидного слоя образца, обработанного электродом с 1,5 ат.% Mn, является либо образование в матрице частиц, в которых содержание Mn выше, чем в фазе типа Mn_2AlO_4 , либо пересыщение этой фазы марган-

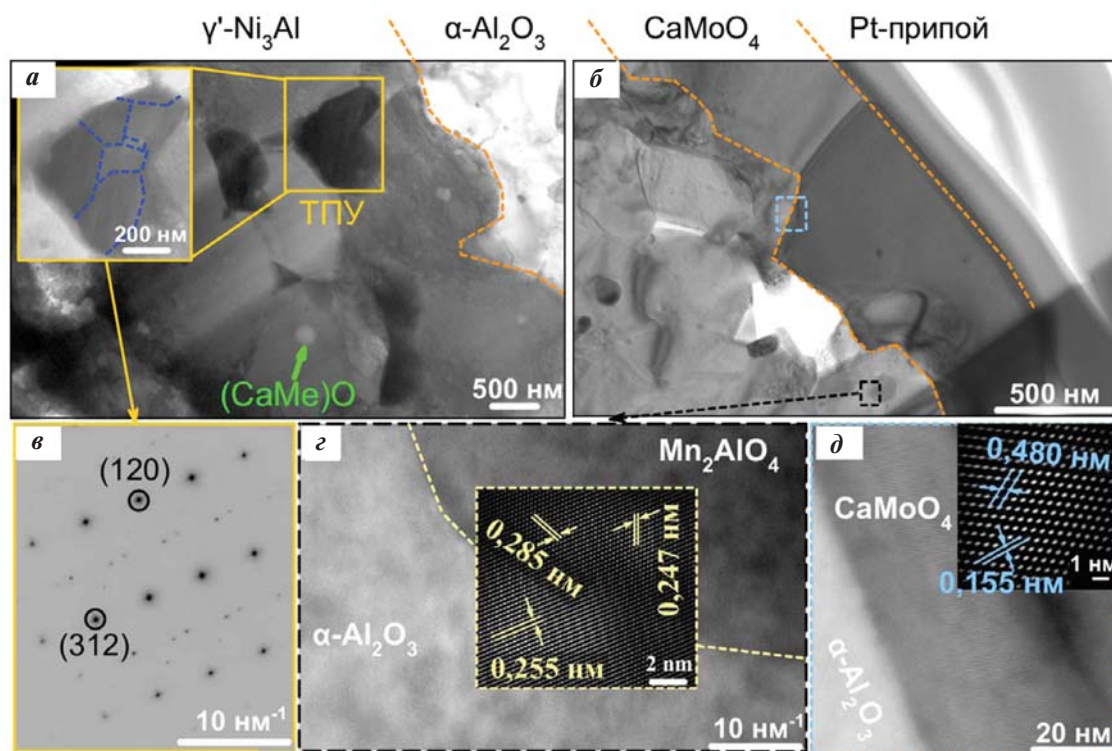


Рис. 9. ПЭМ-изображение структуры образца, обработанного электродом с 1 % Mn, после 30 ч изотермической выдержки

а – граница между электроискровым покрытием и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; *б* – граница между оксидными слоями $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и CaMoO_4 ; *в* – дифракционная картина; *з, д* – ПЭМ ВР-изображения соответствующих областей

Fig. 9. TEM image of the structure of the 1 % Mn sample after 30 h of isothermal curing

a – boundary between the electrospark coating and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; *b* – boundary between oxide layers of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and CaMoO_4 ; *c* – diffraction pattern; *z, d* – HRTEM of the corresponding regions

цем. Первый случай подтвержден в работе [28], где показано, что наличие в электроде 1 ат.% Mn неблагоприятно сказывается на стойкости к окислению сплава Ni–22Cr–14W–2Mo из-за образования частиц MnO, снижающих прочность сцепления между слоем Cr₂O₃ и подложкой. Во втором случае пересыщение марганцем фазы Mn₂AlO₄, образующейся при отжиге, приводит к изменению параметра решетки и накоплению на границе раздела остаточных напряжений [29] из-за размерного несоответствия кристаллических решеток фаз, что вызывает потерю когерентности и разрушение оксидного слоя.

Выводы

1. Исследование кинетики массопереноса при электроискровой обработке СЛС-образцов из сплава ЭП741НП электродами с разным содержанием Mn показало, что наибольший привес массы подложки ($5,8 \cdot 10^{-4}$ г) зафиксирован при использовании околоэвтектического сплава Al–7%Ca–1%Mn, имеющего низкую степень переохлаждения расплава ($\Delta t = 5$ °C). При ЭИО электродом Al–6,5%Ca–1,5%Mn происходит формирование структурных дефектов, а концентрация Mn в покрытии достигает 1,0 ат.%. Для остальных исследованных покрытий она не превышала 0,5 ат.%.

2. По результатам испытаний установлено, что с ростом содержания марганца в покрытии увеличиваются износостойкость, твердость и модуль упругости. Повышение механических свойств отмечается при содержании марганца 0,5 ат.%, а дальнейший его рост до 1,0 ат.% приводит к значительному повышению износостойкости (приведенный износ $1,86 \cdot 10^{-5}$ мм³/(Н·м)).

3. Электроискровая обработка сплава ЭП741НП электродами Al–Ca–Mn меняет кинетику окисления с линейной на параболическую. С ростом содержания Mn в оксидном слое увеличивается объемная доля молибдата кальция (CaMoO₄) в процессе окислительного отжига. Однако при содержании в электроде 1,5 ат.% марганца окисление проходит по смешанному механизму и сопровождается нарушением целостности оксидного слоя и беспрепятственной диффузией кислорода вглубь никелевой подложки. Предположительно это объясняется образованием в оксидной матрице частиц MnO, снижающих прочность сцепления оксидного слоя. Другим объяснением может быть накопление остаточных напряжений из-за несоответствия параметров кристалличе-

ской решетки фаз и потеря когерентности между α -Al₂O₃ и наноразмерными частицами Mn₂AlO₄, пересыщенными марганцем.

Список литературы/References

1. De Barbadillo J.J. 14-Inconel alloy 740H. (Ed. A.Di Gianfrancesco). In: *Materials for ultra-supercritical and advanced ultra-supercritical power plants*. Sawston, Cambridge: Woodhead Publ., 2017. P. 469–510.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100552-1.00014-2>
2. Barella S., Boniardi M., Cincera S., Pellin P., Degive X., Gijbels S. Failure analysis of a third stage gas turbine blade. *Engineering Failure Analysis*. 2011;18(1):386–393.
<https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2010.09.017>
3. Yang M., Zhou Y., Yang J., Bao J., Wang D., Yu Q. Performance analysis of an efficient waste heat utilization system in an ultra-supercritical coal-fired power plant. *Energy Reports*. 2022;8: 5871–720.
<https://doi.org/10.1016/j.egyr.2022.04.044>
4. Peng J.Q., Zhang H.T., Li Y.F. Review of blade materials for IGT. *Procedia Engineering*. 2015;130:668–675.
<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.12.295>
5. Liang F., Meng A., Sun Y., Chen Zh., Jiang Zh., Zhang Y., Zhang Y., Zhu Y., Chen X. A novel wear-resistant Ni-based superalloy via high Cr-induced subsurface nanotwins and heterogeneous composite glaze layer at elevated temperatures. *Tribology International*. 2023;183:108383.
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2023.108383>
6. Kamalan Kirubakaran A.M., Kuppusami P., Ghosh Ch., Priya R., Ningshen S., Dinesh Kumar D., Divakar R. Metal-ceramic diffusion barrier nanocomposite coatings on nickel based superalloys for corrosion and high temperature oxidation resistance. *Ceramics International*. 2022;48:31281–31288.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.06.203>
7. Sanin V.V., Aheiev M.I., Kaplanskii Y.Y., Loginov P.A., Bychkova M.Y., Levashov E.A. The effect of dopants on structure formation and properties of cast SHS alloys based on nickel monoaluminide. *Materials*. 2023;16(9):3299.
<https://doi.org/10.3390/ma16093299>
8. Kurzynowski T., Smolina I., Kobiela K., Kuźnicka B., Chlebus E. Wear and corrosion behaviour of Inconel 718 laser surface alloyed with rhenium. *Materials & Design*. 2017;132:349–359.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.07.024>
9. Behera A., Sahoo A.K. Wear behaviour of Ni based superalloy: A review. *Materials Today: Proceedings*. 2020;33(8):5638–5642.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.007>
10. Yu W., Ming W., An Q., Chen M. Cutting performance and wear mechanism of honeycomb ceramic tools in in-

- interrupted cutting of nickel-based superalloys. *Ceramics International*. 2021;47(13):18075–18083. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.123>
11. Campos-Silva I., Contla-Pacheco A.D., Figueroa-López U., Martínez-Trinidad J., Garduño-Alva A., Ortega-Avilés M. Sliding wear resistance of nickel boride layers on an Inconel 718 superalloy. *Surface and Coatings Technology*. 2019;378:124862. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.06.099>
 12. Yang Sh., Gao S., Xue W., Wu B., Cheng H., Duan D. Epitaxial growth and oxidation behavior of the NiCoCrAlYTa/Y₂O₃ coating on a nickel-based single-crystal superalloy blade tips, produced by electro spark deposition. *Journal of Alloys and Compounds*. 2023;931:167600. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167600>
 13. Balaguru S., Gupta M. Hardfacing studies of Ni alloys: A critical review. *Journal of Materials Research and Technology*. 2021;10:1210–1242. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.12.026>
 14. Jude S.A.A., Winowlin Jappes J.T., Adamkhan M. Thermal barrier coatings for high-temperature application on superalloy substrates — A review. *Materials Today: Proceedings*. 2022;60:1670–1675. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.12.223>
 15. Darolia R. Thermal barrier coatings technology: Critical review, progress update, remaining challenges and prospects. *International Materials Reviews*. 2013;58(6):315–348. <https://doi.org/10.1179/1743280413Y.0000000019>
 16. Jayalakshmi V., Subramanian K.R.V. Thermal barrier coatings: state-of-art developments and challenges: A mini review. *Transactions of the IMF*. 2022;100(1):6–9. <https://doi.org/10.1080/00202967.2021.1979813>
 17. Evans A.G., Clarke D.R., Levi C.G. The influence of oxides on the performance of advanced gas turbines. *Journal of the European Ceramic Society*. 2008;28(7):1405–1419. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.023>
 18. Муканов С.К., Басков Ф.А., Петржиик М.И., Левашов Е.А. Электроискровая обработка легкоплавкими электродами Al—Si и Al—Ca для повышения стойкости к износу и окислению сплава ЭП741НП, полученного селективным лазерным сплавлением. *Металлург*. 2022;3:70–77. Mukanov S.K., Baskov F.A., Petrzhiik M.I., Levashov E.A. Electro-spark treatment with low-melting Al—Si and Al—Ca electrodes in order to improve wear and oxidation resistance of EP741NP alloy prepared by selective laser melting. *Metallurgist*. 2022;66(3–4):317–326. <https://doi.org/10.1007/s11015-022-01331-0>
 19. Junwei Fu, Kai Cui Effect of Mn content on the microstructure and corrosion resistance of Al—Cu—Mg—Mn alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022;896:162903. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162903>
 20. Naumova E., Doroshenko V., Barykin M., Sviridova T., Lyasnikova A., Shurkin P. Hypereutectic Al—Ca—Mn—(Ni) alloys as natural eutectic composites. *Metals*. 2021;11:890. <https://doi.org/10.3390/met11060890>
 21. Petrzhiik M., Molokanov V., Levashov E. On conditions of bulk and surface glass formation of metallic alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;707:68–72. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.293>
 22. Arroyo-de Dompablo E., Ponrouch A., Johansson P., Palacín R. Achievements, challenges, and prospects of calcium batteries. *Chemical Reviews*. 2020;120(14):6331–6357. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00339>
 23. Potanin A.Yu., Astapov A.N., Pogozhev Yu.S., Rupakov S.I., Shvyndina N.V., Klechkovskaya V.V., Levashov E.A., Timofeev I.A., Timofeev A.N. Oxidation of HfB₂—SiC ceramics under static and dynamic conditions. *Journal of the European Ceramic Society*. 2021;41(16):34–47. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.09.018>
 24. Tian Sh., He A., Liu J., Zhang Y., Yang Y., Zhang Y., Jiang H. Oxidation resistance of TiAl alloy improved by hot-pack rolling and cyclic heat treatment. *Materials Characterization*. 2021;178:111196. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111196>
 25. Zhou B., He J., Liu L., Wang S., Sun J., Wei L., Guo H. The interaction between Dy, Pt and Mo during the short-time oxidation of (γ' + β) two-phase Ni—Al coating on single crystal superalloy with high Mo content. *Surface and Coatings Technology*. 2022;430:127999. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127999>
 26. Bsaibess E., Delorme F., Monot-Laffez I., Giovannelli F. Ultra-low thermal conductivity in scheelite and A-deficient scheelite ceramics. *Scripta Materialia*. 2021;201:113950. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2021.113950>
 27. Ait Laasri H., Bsaibess E., Delorme F., Nataf G.F., Giovannelli F. Ultra-low lattice thermal conductivity in tungsten-based scheelite ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*. 2023;955:170167. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170167>
 28. Yun D. W., Seo S.M., Jeong H.W., Yoo Y.S. The effects of the minor alloying elements Al, Si and Mn on the cyclic oxidation of Ni—Cr—W—Mo alloys. *Corrosion Science*. 2014;83:176–188. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.02.015>
 29. Zhou B., He J., Peng H., Sun J., Guo H. The influence of Hf content on oxide scale microstructure and HfO₂ formation mechanisms in two-phase (γ' + β) Ni—Al alloys. *Materials Characterization*. 2022;184:111659. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111659>

Информация об авторах

Самат Куандыкович Муканов — к.т.н., мл. науч. сотрудник лаборатории «In situ диагностика структурных превращений» Научно-учебного центра (НУЦ) СВС МИСИС–ИСМАН, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (НИТУ МИСИС).

<https://orcid.org/0000-0001-6719-6237>

E-mail: smukanov@misys.ru

Михаил Иванович Петржик — д.т.н., профессор кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) НИТУ МИСИС; вед. науч. сотрудник лаборатории «In situ диагностика структурных превращений» НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН.

<https://orcid.org/0000-0002-1736-8050>

E-mail: petrzhik@shs.misis.ru

Павел Александрович Логинов — к.т.н., ст. преподаватель кафедры ПМиФП НИТУ МИСИС; ст. науч. сотрудник лаборатории «In situ диагностика структурных превращений» НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН.

<https://orcid.org/0000-0003-2505-2918>

E-mail: pavel.loginov.misis@list.ru

Евгений Александрович Левашов — д.т.н., акад. РАЕН, профессор, зав. кафедрой ПМиФП НИТУ МИСИС; директор НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН.

<https://orcid.org/0000-0002-0623-0013>

E-mail: levashov@shs.misis.ru

Information about the authors

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

<https://orcid.org/0000-0001-6719-6237>

E-mail: smukanov@misys.ru

Mikhail I. Petrzhik — Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department of Powder Metallurgy and Functional Coatings (PM&FC) of NUST MISIS; Leading Research Scientist of the Laboratory “In situ Diagnostics of Structural Transformations” of SHS-Center of MISIS–ISMAN.

<https://orcid.org/0000-0002-1736-8050>

E-mail: petrzhik@shs.misis.ru

Pavel A. Loginov — Cand. Sci. (Eng.), Senior Lecturer of the Department of PM&FC of NUST MISIS; Senior Research Scientist of the Laboratory “In situ Diagnostics of Structural Transformations” of SHS-Center of MISIS–ISMAN.

<https://orcid.org/0000-0003-2505-2918>

E-mail: pavel.loginov.misis@list.ru

Evgeny A. Levashov — Dr. Sci. (Eng.), Prof., Academic of the Russian Academy of Natural Science, Head of the Department of PM&FC of NUST MISIS, Head of SHS-Center of MISIS–ISMAN.

<https://orcid.org/0000-0002-0623-0013>

E-mail: levashov@shs.misis.ru

Вклад авторов

С.К. Муканов — подготовка и проведение экспериментов, написание текста статьи, анализ данных, визуализация, обсуждение результатов.

М.И. Петржик — постановка цели и задачи исследования, исследование механических свойств, анализ данных, корректировка текста, формулировка выводов.

П.А. Логинов — проведение исследований методом просвечивающей электронной микроскопии, обсуждение результатов.

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

Contribution of the authors

S.K. Mukanov — preparation and conduct of experiments, writing the text of the article, data analysis, visualization, discussion of the results.

M.I. Petrzhik — setting the purpose and objectives of the study, mechanical property research, data analysis, correcting the text, formulating conclusions.

P.A. Loginov — conducting transmission electron microscopy studies and discussing the results.

E.A. Levashov — forming the main concept, adjusting the text and conclusions.

Статья поступила в редакцию 26.03.2024, доработана 22.04.2024, подписана в печать 26.04.2024

The article was submitted 26.03.2024, revised 22.04.2024, accepted for publication 26.04.2024

Памяти Льва Иосифовича Клячко

(08.06.1924 – 30.09.2014)



8 июня 2024 г. — 100 лет со дня рождения заслуженного металлурга Российской Федерации, крупнейшего специалиста в области твердых сплавов и тугоплавких металлов Льва Иосифовича Клячко. До столь славного юбилея он не дожил менее 10 лет.

В 1942 г. после окончания школы в г. Орджоникидзе Л.И. Клячко был призван в армию. Он участвовал в боях под Моздоком, Новороссийском, в плавнях Кубани, под Мелитополем, был ранен. После выздоровления в звании сержанта продолжил службу в разведке гвардейской воздушно-десантной бригады. В 1943 г. был откомандирован в танковое училище, которое окончил в 1945 г. За участие в войне Лев Иосифович награжден орденом Отечественной войны 2-й степени и несколькими медалями.

В 1946 г. Л.И. Клячко поступил в Северо-Кавказский горно-металлургический институт (г. Орджоникидзе). После его окончания в 1951 г. был направлен работать на завод «Победит», где трудился мастером, начальни-

ком участка в цехе твердых сплавов, начальником ПТО, главным инженером.

В 1965 г. Лев Иосифович был назначен управляющим трестом «Союзтвердосплав». Он вел активную работу по формированию в системе твердосплавной промышленности органов управления и определению направлений развития отдельных предприятий и подотрасли в целом. По его инициативе было создано специальное производственно-технологическое бюро «Оргпримттвердосплав» с 10 филиалами в важнейших экономических районах Советского Союза, а на базе Узбекского комбината тугоплавких и жаропрочных металлов образованы Чирчикский филиал Всесоюзного научно-исследовательского и проектного института тугоплавких металлов и твердых сплавов (ВНИИТС, г. Москва) и проектная часть при ВНИИТС.

В 1973 г. Лев Иосифович защитил кандидатскую диссертацию. С 1972 по 1983 г. он совмещает производственную деятельность с научной, являясь одновременно генеральным директором объединения «Союзтвердосплав» и директором ВНИИТС. Выполненные в институте под руководством Л.И. Клячко и с его участием научно-технические разработки успешно внедрены в производство:

- налажено производство многогранных неперетачиваемых пластин, в первую очередь для нужд ВАЗ и КамАЗ, из твердых сплавов отечественных марок, разработанных в институте;

- созданы и внедрены в серийное производство безвольфрамовые сплавы, поликристаллические искусственные алмазы, используемые для оснащения буровых коронок, режущего инструмента и изготовления волок;

- разработаны новые технологические процессы в области гидрометаллургии и порошковой металлургии тугоплавких металлов.

Высококвалифицированный специалист и ученый Лев Иосифович Клячко — автор более 160 опубликованных работ, в том числе 4 монографий и 45 изобретений. Он написал много статей в журналы и газеты о людях, с которыми работал, об истории твердых сплавов, институте («ВНИИТС. Взлеты и падение») и жизни («О годах и о людях»).

Правительство высоко оценило вклад Л.И. Клячко в развитие цветной металлургии. Он награжден орденом Ленина, двумя орденами Трудового Красного Знамени, удостоен Государственной премии СССР, премии Совета министров СССР и получил звание «Заслуженный металлург Российской Федерации».

По долгу службы Лев Иосифович побывал во многих странах: США, Германии, Китае, Швеции, Канаде, Италии, Чехии, Венгрии, Израиле, Болгарии и др. По его словам, он был убежденным интернационалистом, среди его друзей были люди самых разных национальностей — русские, украинцы, евреи, осетины, ингуши, узбеки, грузины, болгары, немцы, латыши, армяне, азербайджанцы и др.

Друзья, коллеги и знакомые называли Льва Иосифовича Клячко «генералом» — человеком действия. Он обладал природным обаянием, отзывчивостью, эрудицией. Таким он и останется в памяти всех, кто с ним общался.