

---

Научная статья

УДК 669.018

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-43-51

## АГЛОМЕРАЦИЯ ГРАНУЛ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ МОЛИБДЕНА

А.П. Бобровский<sup>1</sup>, О.Н. Аткин<sup>1</sup>, И.Ю. Ефимочкин<sup>1</sup>, А.Н. Большакова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

**Аннотация.** Рассмотрен процесс агломерации гранул высокотемпературного металлокерамического материала на основе молибдена методом высокотемпературной диффузии. Установлена зависимость размера получаемых гранул от температуры агломерации. Показано влияние температуры агломерации на прочность диффузионных связей, возникающих между гранулами в процессе высокотемпературного воздействия.

**Ключевые слова:** металлокерамические материалы, механическое легирование, порошковая металлургия, агломерация, аддитивные технологии

**Для цитирования:** Бобровский А.П., Аткин О.Н., Ефимочкин И.Ю., Большакова А.Н. Агломерация гранул высокотемпературного металлокерамического материала на основе молибдена // Труды ВИАМ. 2023. № 10 (128). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-43-51.

Scientific article

## AGGLOMERATION OF GRANULES OF HIGH-TEMPERATURE METAL-CERAMIC MATERIAL BASED ON MOLYBDENUM

A.P. Bobrovskiy<sup>1</sup>, O.N. Atkin<sup>1</sup>, I.Yu. Efimochkin<sup>1</sup>, A.N. Bolshakova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

**Abstract.** The process of agglomeration of granules of high-temperature metal-ceramic material based on molybdenum by high-temperature diffusion is discussed. The dependence of the size of the obtained granules on the agglomeration temperature is established. The influence of the agglomeration temperature on the strength of diffusion bonds arising between granules during high-temperature exposure is given is demonstrated.

**Keywords:** metal-ceramic materials, mechanical alloying, powder metallurgy, agglomeration, additive technologies

**For citation:** Bobrovskiy A.P., Atkin O.N., Efimochkin I.Yu., Bolshakova A.N. Agglomeration of granules of high-temperature metal-ceramic material based on molybdenum. *Trudy VIAM*, 2023, no. 10 (128), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-43-51.

### Введение

Создание авиационной техники нового поколения требует разработки материалов с улучшенным комплексом физико-механических характеристик для ее изготовления [1–3]. В настоящее время в авиационном материаловедении наибольшее распространение

получили никелевые жаропрочные сплавы и стали. Однако указанные материалы во многом исчерпали свои ресурсы и не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к материалам для перспективных изделий.

Альтернативой никелевым жаропрочным сплавам и сталям могут служить металлокерамические материалы (МКМ) на основе матриц тугоплавких металлов с добавлением керамической фазы в качестве упрочнителя [4–9]. Такие материалы сочетают относительно невысокую плотность и достаточное сопротивление высокотемпературному воздействию и ползучести за счет введения в их состав керамических частиц [10, 11].

Наряду с достоинствами МКМ имеют недостатки, одним из которых является высокая твердость, затрудняющая механическую обработку. В связи с этим изготовление сложнопрофильных деталей из МКМ затруднительно и требует наличия специализированных, в основном дорогостоящих инструментов и оборудования. Следует отметить, что даже при наличии необходимого инструмента и оборудования выход годного при изготовлении деталей сложной формы остается на довольно низком уровне. Перспективным для изготовления сложнопрофильных деталей является применение аддитивных технологий, позволяющих получать заготовки необходимых размеров с минимальным запасом для последующей механической обработки [12, 13].

Для получения деталей и заготовок методами аддитивных технологий частицы порошка должны обладать хорошей текучестью и сферической формой. Частицы порошков МКМ на основе матриц тугоплавких металлов с добавлением керамической фазы можно получить с помощью механического легирования. В связи с технологическими особенностями данного процесса и хрупкостью материалов получаемые частицы обладают малым размером, осколочной формой и характеризуются полным отсутствием текучести, что делает их применение в аддитивных технологиях невозможным. Решить данную проблему можно с помощью процесса сфероидизации, который позволяет придать частицам округлую форму и увеличить их технологические свойства. Однако частицы, полученные методом механического легирования, сгорают в процессе сфероидизации вследствие небольших размеров. По этой причине до сфероидизации гранулы МКМ на основе молибдена необходимо агломерировать. Благодаря данному процессу из нескольких мелких частиц формируется единая частица большего размера, что позволяет увеличить размер гранул порошка.

Различают мокрую и сухую агломерации [14]. При мокром методе гранулы смачивают растворами или связующими либо агломерацию проводят в среде с высокой влажностью, что обеспечивает насыщение гранул каплями раствора. Сухая агломерация в основном проводится без применения дополнительных растворов, в редких случаях для предотвращения рассыпания гранул используют связующие.

Для МКМ с добавлением керамической фазы перспективно применять сухие способы агломерации, поскольку они проще и не требуют применения вспомогательных компонентов, что сокращает продолжительность производственного цикла и экономические затраты на проведение процесса. Мокрая агломерация осложняется последующим удалением связующего из полученного порошка, а агломерация с использованием капель воды может повлиять на содержание кислорода в частицах порошка, что негативно отразится на характеристиках готового материала [15].

В данной работе исследован процесс сухой агломерации методом диффузии при высокой температуре применительно к МКМ на основе молибдена. Изучена зависимость размера получаемых частиц от технологических режимов агломерации. Дана оценка влияния температуры агломерации на прочность диффузионных связей, возникающих между частицами.

### Материалы и методы

Исследования проводили на гранулах, которые представляют собой дисперсно-упрочненные частицы, полученные из элементарных молибденсодержащих порошков. Размер исходных частиц порошка не превышал 10 мкм. Гранулы получены путем механохимической активации шихтовой смеси, состоящей из элементарных порошков. Агломерацию проводили в печи при высокой температуре. Полученные спеченные заготовки дробили, после отсева анализировали содержание частиц различных фракций в порошке. По результатам отсева устанавливали эффективность процесса агломерации и выход годного.

Фракционный состав частиц определяли в порошке, полученном после механического легирования. Размер гранул оценивали по дифракции лазерного излучения на лазерном дифракционном анализаторе размеров частиц в среде жидкости (дистиллированная вода) по ГОСТ Р 57923–2017.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

### Результаты и обсуждение

Шихтовую смесь, состоящую из элементарных порошков, получали путем смешивания. Затем загружали в установку высокоэнергетического смешивания. Скорость и продолжительность технологического процесса выбирали достаточными для получения композиционных гранул, состоящих из частиц исходных порошков с равномерно распределенными в объеме упрочняющими компонентами.

Распределение по размеру полученных после механического легирования гранул МКМ на основе молибдена:

Размер гранул, мкм	≤10	10–20	20–40
Содержание гранул, % (по массе)	83	14	3

На рис. 1 представлены дифференциальная и интегральная кривые распределения гранул МКМ на основе молибдена. Размер 83 % гранул не превышал 10 мкм.

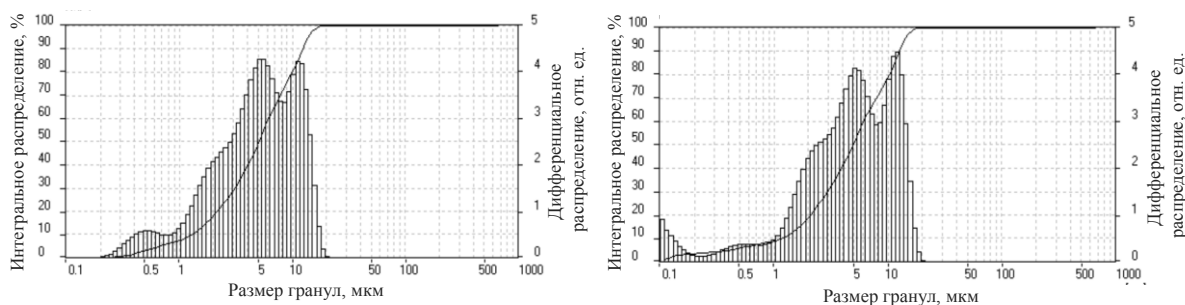


Рис. 1. Дифференциальная и интегральная кривые распределения гранул металлокерамического материала на основе молибдена после механического легирования (в двух повторностях)

Агломерацию гранул проводили методом диффузии при высокотемпературном воздействии. Существуют и другие способы сухой агломерации, принцип которых заключается в экструзии гранул или сдавливании их между собой в процессе прокатки между валиками. Указанные методы являются неэффективными применительно к МКМ на основе молибдена, поскольку не позволяют достичь степени диффузии, достаточной для гомогенизации нескольких мелких частиц в единую частицу большего размера.

Технологические параметры процесса агломерации подбирали эмпирическим путем. Начальной точкой выбрана температура синтеза исследуемого материала на установке искрового плазменного спекания, поскольку проводить процесс агломерации при более низкой температуре нецелесообразно по причине высокой температуры плавления материала ( $>2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Продолжительность термической обработки зависела от количества загружаемого порошка и была одинаковой для всех проводимых процессов. Качество спеченной заготовки оценивали визуально, исходя из ее твердости и целостности. Заготовки дробили, полученные гранулы рассеивали на вибропросеивающей машине. Для отсева использовали сита с размерами ячеек 20, 40, 63, 80 и 100 мкм. После дробления оценивали степень достигнутой диффузии гранул на основании распределения массовых долей частиц каждого размера. Помимо этого гранулы исследовали методом фракционного анализа для подтверждения корректности полученных при отсеве данных.

Заготовка, полученная при начальной температуре, рассыпалась при извлечении из тигля, что свидетельствует о слабости диффузионных связей между гранулами, поэтому дальнейшее ее исследование нецелесообразно.

Следующей ступенью выбрана температура агломерации, превышающая начальную на  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  (точка 1). Полученная после агломерации при данной температуре заготовка представлена на рис. 2.



Рис. 2. Спеченная заготовка, полученная после агломерации при температуре в точке 1

Достичь «монолитности» заготовки не удалось: на поверхности видны отдельные гранулы, не агломерированные с соседними. При извлечении часть заготовки рассыпалась. Тем не менее для получения статистических данных проведен размол полученной заготовки с последующим отсевом гранул на ситах выбранных размеров. Распределение по размеру после размола и отсева гранул МКМ на основе молибдена, полученных после агломерации при температуре в точке 1:

Размер гранул, мкм	$\leq 20$	20–40	40–63	63–100	$\geq 100$
Содержание гранул, % (по массе)	13	8	26	34	19

Значительная доля гранул ( $\sim 13\%$  (по массе)) имеет размер  $<20\text{ мкм}$ , что можно объяснить слабыми диффузионными связями. По этой причине при дроблении агломераты рассыпаются на исходные частицы.

На следующем этапе температуру агломерации увеличили еще на  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  (точка 2). Полученная заготовка представлена на рис. 3.



Рис. 3. Спеченная заготовка, полученная после агломерации при температуре в точке 2

На поверхности материала отдельные частицы практически отсутствовали. Основываясь на визуальном анализе, можно утверждать, что при указанной температуре и выдержке удалось получить монолитную заготовку с диффундировавшими между собой частицами. Распределение по размеру после размола и рассева гранул МКМ на основе молибдена, полученных после агломерации при температуре в точке 2:

Размер гранул, мкм	≤20	20–40	40–63	63–100	≥100
Содержание гранул, % (по массе)	10	15	26	33	16

При повышении температуры агломерации (от точки 1 до точки 2) увеличивается количество крупных частиц ( $\geq 20$  мкм) и снижается количество мелких ( $< 20$  мкм). Это может свидетельствовать об усилении диффузионных связей между гранулами вследствие увеличения температуры агломерации, что затрудняет «рассыпание» получившихся частиц на исходные.

Для выявления статистической зависимости температуру агломерации увеличили еще на 50 °С (точка 3) и 100 °С (точка 4) относительно точки 2. Заготовка, полученная после агломерации при температуре в точке 3, представлена на рис. 4.



Рис. 4. Спеченная заготовка, полученная после агломерации при температуре в точке 3

При данной температуре также удалось добиться монолитной структуры заготовки и отсутствия «свободных» частиц на поверхности материала. Сравнение заготовок, полученных после агломерации при температурах в точках 2 и 3, показало, что на заготовке, полученной при температуре в точке 2, присутствует небольшой объем отдельных частиц, которые не продифундировали с остальным материалом, в отличие от заготовки, полученной при увеличенной температуре в точке 3. Распределение по размеру после размола и отсева гранул МКМ на основе молибдена, полученных после агломерации при температуре в точке 3:

Размер гранул, мкм	≤20	20–40	40–63	63–100	≥100
Содержание гранул, % (по массе)	6	13	20	41	20

При увеличении температуры агломерации (от точки 2 до точки 3) наблюдается сдвиг распределения гранул к более крупным (>40 мкм). Этот факт, безусловно, указывает на усиление диффузионных связей между гранулами, вследствие чего они менее подвержены рассыпанию во время механического воздействия (дробления).

Заготовка, полученная после агломерации при температуре в точке 4, представлена на рис. 5.

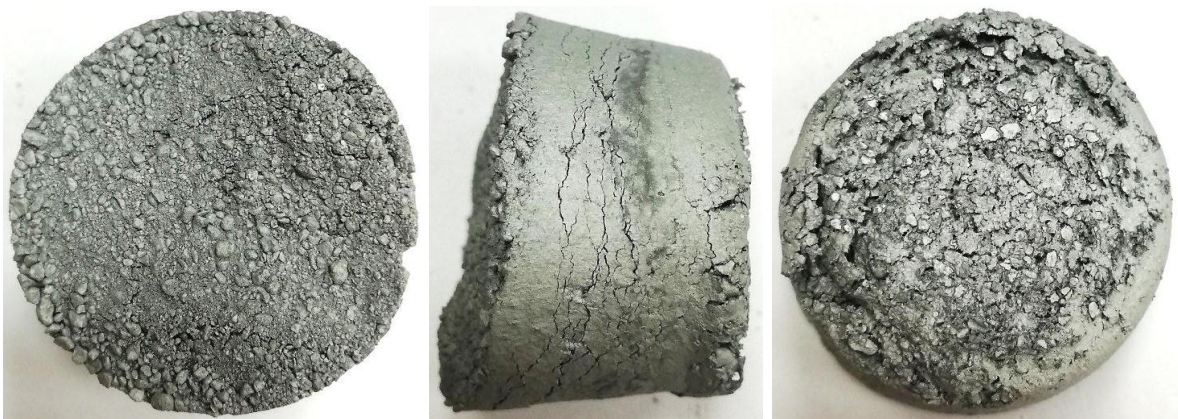


Рис. 5. Спеченная заготовка, полученная после агломерации при температуре в точке 4

При температуре агломерации в точке 4 также отмечены целостность полученной заготовки и отсутствие «свободных» частиц на поверхности материала. Рельефность верхней и нижней части обусловлена неровностью слоя порошка, засыпанного в тигель. Распределение по размеру после размола и отсева гранул МКМ на основе молибдена, полученных после агломерации при температуре в точке 4:

Размер гранул, мкм	≤20	20–40	40–63	63–100	≥100
Содержание гранул, % (по массе)	8	12	20	40	20

Распределения частиц, полученных в процессе агломерации при воздействии температур в точках 3 и 4, сопоставимы, что свидетельствует о получении оптимального результата при температуре агломерации в точке 3 и отсутствии необходимости повышать температуру на 50 °С.

На рис. 6 представлена зависимость размера получаемых гранул от температуры агломерации.

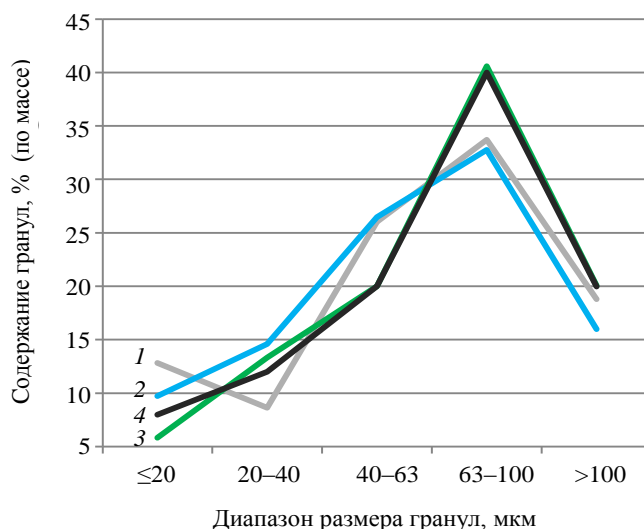


Рис. 6. Зависимость размера получаемых гранул металлокерамического материала на основе молибдена от температуры агломерации в точках 1–4

Кривые распределения при температуре агломерации в точках 3 и 4 практически совпадают, что также подтверждает отсутствие необходимости увеличивать температуру до точки 4.

### Заключения

Установлена зависимость размера частиц МКМ на основе молибдена, получаемых после агломерации, от температуры процесса.

Определен оптимальный технологический режим для агломерации гранул МКМ на основе молибдена, упрочненного наноразмерными частицами тугоплавких соединений.

Показано, что с увеличением температуры агломерации повышается прочность диффузионных связей, возникающих между частицами МКМ на основе молибдена.

Метод диффузии при высокой температуре можно использовать для агломерации частиц МКМ на основе молибдена, упрочненного наноразмерными частицами тугоплавких соединений.

*Работы (исследования) выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Соглашение № 075-11-2021-085 от 22.12.2021).*

### Список источников

1. Кашин Д.С., Дергачева П.Е., Стехов П.А. Жаростойкие покрытия, наносимые шликерным методом (обзор) // Труды ВИАМ. 2018. № 5 (65). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.07.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-5-64-75.
2. Трофименко Н.Н., Ефимочкин И.Ю., Большакова А.Н. Проблемы создания и перспективы использования жаропрочных высокоэнтропийных сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 2 (51). С. 3–8. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-3-8.
3. Гращенко Д.В., Ефимочкин И.Ю., Большакова А.Н. Высокотемпературные металломатричные композиционные материалы, армированные частицами и волокнами тугоплавких соединений // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 318–328. DOI: 10.18577/2071-9240-2017-0-S-318-328.
4. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект & Технологии. 2016. № 2. С. 41–46.

5. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // Вестник Российской академии наук. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.
6. Светлов И.Л. Высокотемпературные Nb–Si-композиты (начало) // Материаловедение. 2010. № 9. С. 29–38.
7. Светлов И.Л. Высокотемпературные Nb–Si-композиты (окончание) // Материаловедение. 2010. № 10. С. 18–27.
8. Каблов Е.Н. ВИАМ: материалы нового поколения для ПД-14 // Крылья Родины. 2019. № 7–8. С. 54–58.
9. Каблов Е.Н., Светлов И.Л., Ефимочкин И.Ю. Высокотемпературные Nb–Si-композиты // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер.: Машиностроение. 2011. № SP2. С. 164–173.
10. Батиенков Р.В., Бурковская Н.П., Большакова А.Н., Худнев А.А. Высокотемпературные композиционные материалы с металлической матрицей (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. № 6–7 (89). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.07.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-45-61.
11. Бондаренко Ю.А. Тенденции развития высокотемпературных металлических материалов и технологий при создании современных авиационных газотурбинных двигателей // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 2 (55). С. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-3-11.
12. Титов Д.Д., Каргин Ю.Ф., Лысенков А.С., Попова Н.А., Горшков В.А. Влияние содержания  $WSi_2$  и добавок алюмосиликатов магния на окисление и прочностные свойства композитов  $MoSi_2$ – $WSi_2$  // Материаловедение. 2012. № 7. С. 45–49.
13. Климкина А.А. Изучение структуры и свойств молибденовых сплавов, полученных методами аддитивных технологий // XLVII Гагаринские чтения: сб. тр. Междунар. молодежной науч. конф. М.: ФГБУН Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского Российской академии наук, 2021. С. 81.
14. Вараксин А.В., Лисин В.Л., Костылев В.А. и др. Получение композиционных порошков, содержащих карбиды металлов // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 43. № 8. С. 102–110.
15. Вараксин А.В., Костылев В.А., Лисин В.Л. и др. Применение композитных агломератов на основе WC и TiC, получаемых по электрохимической технологии, для создания износостойких покрытий методом прямого лазерного наплавления // Бутлеровские сообщения. 2016. Т. 48. № 10. С. 14–22.

#### References

1. Kashin D.S., Dergacheva P.E., Stekhov P.A. Heat resistant slurry coatings (review). *Trudy VIAM*, 2018, no. 5 (65), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 17, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-5-64-75.
2. Trofimenko N.N., Efimochkin I.Yu., Bolshakova A.N. Problems of creation and prospects for the use of heat-resistant high-entropy alloys. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 2 (51), pp. 3–8. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-3-8.
3. Grashchenkov D.V., Efimochkin I.Yu., Bolshakova A.N. High-temperature metal-matrix composite materials reinforced with particles and fibers of refractory compounds. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 318–328. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-318-328.
4. Kablov E.N. New generation materials are the basis of innovation, technological leadership and national security of Russia. *Intellekt & Tekhnologii*, 2016, no. 2, pp. 41–46.
5. Kablov E.N. New generation materials and digital technologies for their processing. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*, 2020, vol. 90, no. 4, pp. 331–334.
6. Svetlov I.L. High-temperature Nb–Si composites (beginning). *Materialovedenie*, 2010, no. 9, pp. 29–38.
7. Svetlov I.L. High-temperature Nb–Si composites (end). *Materialovedenie*, 2010, no. 10, pp. 18–27.
8. Kablov E.N. VIAM: new generation materials for PD-14. *Krylya Rodiny*, 2019, no. 7–8, pp. 54–58.
9. Kablov E.N., Svetlov I.L., Efimochkin I.Yu. High-temperature Nb–Si composites. *Vestnik MGTU im. N.E. Bauman, ser.: Mechanical engineering*, 2011, no. SP2, pp. 164–173.

10. Batienvkov R.V., Burkovskaya N.P., Bolshakova A.N., Khudnev A.A. High temperature metal matrix composite materials (review). *Trudy VIAM*, 2020, no. 6–7 (89), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 28, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-45-61.
11. Bondarenko Yu.A. Trends in the development of high-temperature metal materials and technologies in the production of modern aircraft gas turbine engines. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 2 (55), pp. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-3-11.
12. Titov D.D., Kargin Yu.F., Lysenkov A.S., Popova N.A., Gorshkov V.A. Influence of  $WSi_2$  content and magnesium aluminosilicate additives on the oxidation and strength properties of  $MoSi_2$ – $WSi_2$  composites. *Materialovedenie*, 2012, no. 7, pp. 45–49.
13. Klimkina A.A. Study of the structure and properties of molybdenum alloys obtained by additive technologies. *XLVII Gagarin Readings: collection. tr. Intl. youth science conf. M.: FGBUN Institute of Problems of Mechanics named after. A.Yu. Ishlinsky Russian Academy of Sciences*, 2021, p. 81.
14. Varaksin A.V., Lisin V.L., Kostylev V.A. and others. Preparation of composite powders containing metal carbides. *Butlerovskie soobshcheniya*, 2015, vol. 43, no. 8, pp. 102–110.
15. Varaksin A.V., Kostylev V.A., Lisin V.L. and others. Application of composite agglomerates based on WC and TiC, obtained using electrochemical technology, to create wear-resistant coatings by direct laser deposition. *Butlerovskie soobshcheniya*, 2016, vol. 48, no. 10, pp. 14–22.

#### Информация об авторах

**Бобровский Андрей Павлович**, начальник сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, [admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru)

**Аткин Олег Николаевич**, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, [admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru)

**Ефимочкин Иван Юрьевич**, заместитель начальника лаборатории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, [admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru)

**Большакова Александра Николаевна**, начальник лаборатории, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, [admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru)

#### Information about the authors

**Andrey P. Bobrovsky**, Head of Sector, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, [admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru)

**Oleg N. Atkin**, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, [admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru)

**Ivan Yu. Efimochkin**, Deputy Head of Laboratory, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, [admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru)

**Alexandra N. Bolshakova**, Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, [admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru)

Статья поступила в редакцию 10.10.2022; получена после доработки 12.07.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 04.08.2023.

The article was submitted 10.10.2022; received in revised form 12.07.2023; approved and accepted for publication after reviewing 04.08.2023.