

Подписные индексы:

70382 — по каталогу "Газеты и журналы" АО "Роспечать"

38610 — по Объединенному каталогу "Пресса России"

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ
ЦВЕТНАЯ
МЕТАЛЛУРГИЯ
4
2019
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ



Известия вузов. Цветная металлургия. 2019. № 4

Universities' Proceedings
Non-Ferrous Metallurgy

Scientific and Technical Journal

No. 4. 2019

Известия вузов ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

ISSN 0021-3438 (Print)
ISSN 2412-8783 (Online)

4 • 2019

Научно-технический журнал

Основан в 1958 г.

Выходит 6 раз в год

Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy

Журнал включен в перечень научных журналов, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней.

Журнал входит в базу данных (реферативный журнал) ВИНИТИ.

Журнал индексируется в РИНЦ, а также в зарубежных базах данных: Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science, Chemical Abstracts (Online), INIS, OCLC ArticleFirst, Ulrich's Periodicals Directory.

Избранные статьи переводятся на английский язык и публикуются в журнале «Russian Journal of Non-Ferrous Metals» (RJNFM) (издается американским издательством «Allerton Press, Inc.») — ISSN 1067-8212 (Print), 1934-970X (Online).

Электронный вариант RJNFM с 2007 г. размещается на платформе издательства «Springer»: <http://link.springer.com/journal/11981>

Редакция журнала

Фактический адрес: 119049, Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4, МИСиС (корп. 4г, оф. 203)

Почтовый адрес: 119049, Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС», редакция журнала «Известия вузов. Цветная металлургия» (яч. 164)

Тел./факс: (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@isis.ru

Интернет: <http://cvmet.misis.ru>

Ведущий редактор Кудинова А.А.

Дизайн и верстка Легкая Е.А.

Подписка

Агентство «Урал-пресс»

Агентство «Роспечать» — индекс 70382

Объединенный каталог «Пресса России» — индекс 38610

Электронные версии отдельных статей или журнала в целом доступны на сайте: <http://cvmet.misis.ru/index.php/jour>
<http://www.kalvis.ru>

Перепечатка материалов и использование их в любой форме, в том числе в электронных СМИ, возможны только с письменного разрешения редакции.

Формат 60×88 1/8. Печ. л. 9,75

Подписано в печать 13.08.2019 г.

Свидетельство о регистрации № 015842 от 13.03.1997 г.

Перерегистрация 10.06.2016 г. ПИ № ФС77-22637



© НИТУ «МИСиС», ООО «Калвис», 2000 г.

© «Известия вузов. Цветная металлургия», МИСиС, ООО «Калвис», 2000 г.

© «Известия вузов. Цветная металлургия», 2019 г.

Учредители

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»»

Адрес: 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4

<http://www.misis.ru>

ООО «Калвис» (издатель)

Фактический адрес: 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4 (корп. 4г, оф. 405)

Почтовый адрес: 119034, Москва, а/я 48 для ООО «Калвис»

<http://www.kalvis.ru>

Главный редактор

Левашов Е.А. — докт. техн. наук, акад. РАЕН, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

Заместитель главного редактора

Игнаткина В.А. — докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

Редакционная коллегия

Алкацев М.И. — докт. техн. наук, проф., СКГМИ (ГТУ), Владикавказ

Ананьев М.В. — докт. хим. наук, ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург

Белов Н.А. — докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

Вольдман Г.М. — докт. хим. наук, проф., МТУ (МИТХТ), Москва

Гречников Ф.В. — докт. техн. наук, акад. РАН, проф., СНИУ, Самара

Гундеров Д.В. — докт. физ.-мат. наук, ИФМК УНЦ РАН, Уфа

Деев В.Б. — докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

Денисов В.М. — докт. хим. наук, проф., СФУ, Красноярск

Дробот Д.В. — докт. хим. наук, проф., МТУ (МИТХТ), Москва

Зайков Ю.П. — докт. хим. наук, проф., ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург

Залавутдинов Р.Х. — канд. физ.-мат. наук, ИФХЭ РАН, Москва

Ильин А.А. — докт. техн. наук, акад. РАН, проф., МАИ (НИУ), Москва

Мамяченков С.В. — докт. техн. наук, проф., УрФУ, Екатеринбург

Мансуров З.А. — докт. хим. наук, проф., Институт проблем горения, Алматы, Казахстан

Медведев А.С. — докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

Набойченко С.С. — докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., УрФУ, Екатеринбург

Немчинова Н.В. — докт. техн. наук, проф., ИРНИТУ, Ижевск

Никитин К.В. — докт. техн. наук, проф., СамГТУ, Самара

Поляков П.В. — докт. хим. наук, проф., СФУ, Красноярск

Рычков В.Н. — докт. хим. наук, проф., УрФУ, Екатеринбург

Сизяков В.М. — докт. техн. наук, проф., СПбГУ, Санкт-Петербург

Страумал Б.Б. — докт. физ.-мат. наук, ИФТТ РАН, Черноголовка, Московская обл.

Ткачева О.Ю. — докт. хим. наук, ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург

Хина Б.Б. — докт. физ.-мат. наук, доц., ФТИ НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Чекмарев А.М. — докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., РХТУ, Москва

Штанский Д.В. — докт. физ.-мат. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

Abhilash — Dr., Ph.D., CSIR — National Metallurgical Laboratory, Jamshedpur, India

Louzguine D.V. — Prof., Dr., Tohoku University, Japan

McCloskey J.W. — Prof., Dr., Center of Advanced Mineral

and Metallurgical Processing Montana Tech., USA

Oye H.A. — Prof., Dr., Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway

Rudolph Martin — Dr.-Ing., Helmholtz Institute Freiberg for Resource Technology, Freiberg, Germany

Sadoway D. — Prof., Dr., Massachusetts Institute of Technology, Boston, USA

Stopic Srecko — Dr.-Ing. habil., RWTH Aachen University, Aachen, Germany

Verhaeghe M. — Prof., Dr., University of Gent, Belgium

Xanthopoulou G. — Dr., National Center for Scientific Research «Demokritos», Agia Paraskevi, Attica, Greece

Yerokhin A.L. — Prof., Dr., University of Manchester, United Kingdom

Zinigrad M. — Prof., Dr., Ariel University, Ariel, Israel

Zouboulis A.I. — Prof., Dr., Aristotle University of Thessaloniki, Greece

Izvestiya vuzov

TSVETNAYA METALLURGIYA

ISSN 0021-3438 (Print)
ISSN 2412-8783 (Online)

4 • 2019

Scientific and Technical Journal

Founded in 1958

6 numbers per year

Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy

Journal is included into the list of the scientific journals 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: RSCI (Russian Science Citation Index) to Web of Science platform, VINITI Database (Abstract Journal), Chemical Abstracts (Online), INIS, OCLC ArticleFirst, Ulrich's Periodicals Directory.

The selected articles are being translated into English and published into «Russian Journal of Non-Ferrous Metals» (RJNFM) (American publisher «Allerton Press, Inc.»): ISSN 1067-8212 (Print), 1934-970X (Online).

The electronic version of RJNFM is placed starting from 2007 at the platform of «Springer» publisher by address <http://link.springer.com/journal/11981>

Editorial Staff

Editorial office address: off. 203, MISIS, Leninskii pr. 4g, Moscow, 119049 Russia

Address for correspondence: «Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya (box 164), MISIS, Leninskii pr. 4, Moscow, 119049 Russia

Phone/fax: (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@misis.ru

Internet address: <http://cvmet.misis.ru>

Staff editor Kudinova A.A.

Layout designer Legkaya E.A.

Subscription

Ural-Press Agency

Rospechat' Agency (subscription index 70382)

Press of Russia Union Catalog
(subscription index 38610)

Online version: <http://cvmet.misis.ru/index.php/jour>
<http://www.kalvis.ru>

This publication may not be reproduced in any form without permission.

Format 60x88 1/8. Quires 9,75
Signed print 13.08.2019

Certificate of registration No. 015842 (13.03.1997)
Re-registration PI No. FS77-22637 (10.06.2016)



© , NUST «MISIS», LLC «Kalvis», 2000

© «Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya», MISIS, LLC «Kalvis», 2000

© «Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya», 2019

Founders

National University of Science and Technology «MISIS»

Address: MISIS, Leninskii pr. 4, Moscow, 119049 Russia

Internet address: <http://www.misis.ru>

LLC «Kalvis» (Publisher)

Actual address: off. 405, MISIS, Leninskii pr. 4g, Moscow, 119049 Russia

Address for correspondence: p/o box 48, LLC «Kalvis», Moscow, 119034 Russia

Internet address: <http://www.kalvis.ru>

Editor-in-Chief

Levashov E.A. — Prof., Dr. Sci., Akad. of RANS, Head of Department of Powder Metallurgy and Functional Coatings, and Head of SHS Centre, National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Deputy Editor

Ignatkina V.A. — Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Editorial Board

Abhilash — Dr., Ph.D., CSIR — National Metallurgical Laboratory, Jamshedpur, India

Alkatsev M.I. — Prof., Dr. Sci., North Caucasus Mining Institute (State Technological University), Vladikavkaz, Russia

Ananyev M.V. — Prof., Dr. Sci., Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

Belov N.A. — Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Chekmarev A.M. — Prof., Dr. Sci., Corresponding Member of RAS, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Deev V.B. — Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Denisov V.M. — Prof., Dr. Sci., Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

Drobot D.V. — Prof., Dr. Sci., Moscow Technological University (MITHT), Moscow, Russia

Grechnikov F.V. — Prof., Dr. Sci., Acad. of RAS, Samara National Research University n.a. S.P. Korolev (Samara University), Samara, Russia

Gunderov D.V. — Dr. Sci., Institute of Molecule and Crystal Physics Ufa Research Center of the RAS, Ufa, Russia

Ilyin A.A. — Prof., Dr. Sci., Acad. of RAS, Moscow Aviation Institute (National Research University), Russia

Khina B.B. — Dr. Sci., The Physical-Technical Institute of NAS of Belarus, Minsk, Belarus

Louzguine D.V. — Prof., Dr. Sci., Tohoku University, Japan

Mamyachenkov S.V. — Prof., Dr. Sci., Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Mansurov Z.A. — Dr. Sci., Prof., Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan

McCloskey J.W. — Prof., Center of Advanced Mineral and Metallurgical Processing Montana Tech., USA

Medvedev A.S. — Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Naboichenko S.S. — Prof., Dr. Sci., Corresponding Member of RAS, Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Nemchinova N.V. — Prof., Dr. Sci., Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia

Nikitin K.V. — Prof., Dr. Sci., Samara State Technical University, Samara, Russia

Oye H.A. — Prof., Dr., Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway

Polyakov P.V. — Prof., Dr. Sci., Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

Richkov V.N. — Prof., Dr. Sci., Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Rudolph Martin — Dr.-Ing., Helmholtz Institute Freiberg for Resource Technology, Freiberg, Germany

Sadoway D. — Prof., Dr., Massachusetts Institute of Technology, Boston, USA

Shtansky D.V. — Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Sizyakov V.M. — Prof., Dr. Sci., Saint-Petersburg Mining University, St. Petersburg, Russia

Stopic Srecko — Dr.-Ing. habil., RWTH Aachen University, Aachen, Germany

Straumal B.B. — Dr. Sci., Institute of Solid State Physics of the RAS, Chernogolovka, Moscow region

Tkacheva O.Yu. — Dr. Sci., Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

Verhaege M. — Prof., Dr., University of Gent, Belgium

Vof'dman G.M. — Prof., Dr. Sci., Moscow Technological University (MITHT), Moscow, Russia

Xanthopoulos G. — Dr., National Center for Scientific Research «Demokritos», Agia Paraskevi, Attica, Greece

Yerokhin A.L. — Prof., Dr., University of Manchester, United Kingdom

Zaikov Yu.P. — Prof., Dr. Sci., Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

Zalavutdinov R.Kh. — Cand. Sci., A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the RAS, Moscow, Russia

Zinigrad M. — Prof., Dr., Ariel University, Ariel, Israel

Zouboulis A.I. — Prof., Dr., Aristotle University of Thessaloniki, Greece

СОДЕРЖАНИЕ

Металлургия цветных металлов

- 4 Кузьмин М.П., Ларионов Л.М., Кондратьев В.В., Кузьмина М.Ю., Григорьев В.Г., Книжник А.В., Кузьмина А.С.**

Получение силуминов с использованием отходов кремниевого производства

Обработка металлов давлением

- 16 Залазинский А.Г., Нестеренко А.В., Березин И.М.**

Исследование процесса уплотнения титансодержащей шихты экспериментально-аналитическим методом

Литейное производство

- 23 Бобрышев Б.Л., Моисеев В.С., Кипин И.А., Петров И.А.**

Структура и свойства сплава МЛ5 при различных способах модифицирования

Металловедение и термическая обработка

- 30 Богодухов С.И., Козик Е.С., Свиденко Е.В.**

Высокотемпературное ионное азотирование твердосплавных неплетачиваемых пластин марки Т15К6

- 40 Ткачук Г.А., Мальцев В.А., Чикова О.А.**

Изучение микроструктуры и механических свойств в субмикрообъемах латуни ЛС59-1А

- 48 Иванов К.В., Глазкова Е.А., Фортунa С.В., Калашникова Т.А.**

Термическая стабильность структуры и микротвердости нанокompозита Al–0,05 об.% Al₂O₃, полученного многократной прокаткой с сопряжением слоев

- 57 Акопян Т.К., Лetyagin Н.В., Самошина М.Е.**

Алюмоматричный естественный композиционный материал на основе системы Al–Ca–Ni–La–Fe

- 70 Авдеенко Е.Н., Замулаева Е.И., Зайцев А.А., Коняшин И.Ю., Левашов Е.А.**

Структура и свойства крупнозернистых твердых сплавов WC–Co с особо однородной микроструктурой

CONTENTS

Metallurgy of Nonferrous Metals

- 4 Kuz'min M.P., Larionov L.M., Kondratiev V.V., Kuz'mina M.Yu., Grigoriev V.G., Knizhnik A.V., Kuz'mina A.S.**

Production of silumins using silicon production waste

Pressure Treatment of Metals

- 16 Zalazinskii A.G., Nesterenko A.V., Berezin I.M.**

Study of the process of titanium-containing furnace charging material compaction by an experimental-analytical method

Foundry

- 23 Bobryshev B.L., Moiseev V.S., Kipin I.A., Petrov I.A.**

ML5 alloy structure and properties at different modification methods

Physical Metallurgy and Heat Treatment

- 30 Bogodukhov S.I., Kozik E.S., Svidenko E.V.**

High-temperature ion nitriding of T15K6 indexable carbide inserts

- 40 Tkachuk G.A., Maltsev V.A., Chikova O.A.**

Research of microstructure and mechanical properties in LS59-1A brass submicrovolumes

- 48 Ivanov K.V., Glazkova E.A., Fortuna S.V., Kalashnikova T.A.**

Thermal stability of Al–0,05 vol.% Al₂O₃ nanocomposite fabricated by accumulative roll bonding

- 57 Akopyan T.K., Letyagin N.V., Samoshina M.E.**

Al–Ca–Ni–La–Fe in-situ aluminum-matrix eutectic composites

- 70 Avdeenko E.N., Zamulaeva E.I., Zaitsev A.A., Konyashin I.Yu., Levashov E.A.**

Structure and properties of coarse-grained WC–Co hard metals with extra homogeneous microstructure

ПОЛУЧЕНИЕ СИЛУМИНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДОВ КРЕМНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

© 2019 г. М.П. Кузьмин, Л.М. Ларионов, В.В. Кондратьев, М.Ю. Кузьмина,
В.Г. Григорьев, А.В. Книжник, А.С. Кузьмина

Иркутский национальный исследовательский технический университет (ИРНИТУ)

Сибирский научно-исследовательский конструкторский и проектный институт алюминиевой
и электродной промышленности (СибВАМИ), г. Иркутск

Статья поступила в редакцию 31.03.19 г., доработана 27.05.19 г., подписана в печать 07.06.19 г.

Представлен обзор существующих способов производства силуминов. Показана возможность получения литейных сплавов с использованием аморфного микрокремнезема. Изучены и опробованы различные методы введения частиц диоксида кремния в алюминиевый расплав – в виде таблетированных лигатур «алюминиевый порошок– SiO_2 », путем замещения частиц в расплав при температуре ликвидуса, а также введением SiO_2 в расплав совместно с потоком аргона. Проведены расчеты энтальпии образования и изменения энергии Гиббса процесса восстановления алюминием кремния из его оксида, в ходе которых показана термодинамическая вероятность получения силуминов с использованием аморфного микрокремнезема. Определено влияние легирующих добавок и примесей на протекание процесса восстановления кремния. Выявлена возможность использования магния в качестве поверхностно-активной добавки, позволяющей удалить кислород с поверхности дисперсных частиц и восстановить кремний из его оксида. Определено, что способ получения литейных силуминов путем введения предварительно нагретого до 300 °С аморфного микрокремнезема в расплав алюминия ($t = 900$ °С) совместно с потоком аргона (с последующим интенсивным перемешиванием) обладает наибольшей эффективностью, поскольку позволяет получать алюмокремниевые сплавы с содержанием Si более 6 мас.% и микроструктурой, соответствующей доэвтектическим литейным силуминам. Промышленная реализации предложенного метода позволит повысить эффективность существующего технологического процесса получения силуминов за счет экономии ресурсов на приобретение товарного кристаллического кремния. Более того, внедрение этой технологии будет способствовать снижению экологической нагрузки на окружающую среду за счет сокращения объемов и последующей ликвидации шламовых полей, являющихся полигонами для хранения пыли систем газоочистки кремниевого производства, содержащей до 95 мас.% аморфного микрокремнезема.

Ключевые слова: алюминий, алюминиевые сплавы, силумины, диоксид кремния, аморфный микрокремнезем, пыль кремниевого производства, восстановление кремния, переработка отходов.

Кузьмин М.П. – канд. техн. наук, доцент кафедры металлургии цветных металлов, зам. зав. кафедрой металлургии легких металлов; науч. сотрудник Инновационно-технологического центра (ИТЦ) ИРНИТУ (664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83). E-mail: mikel2008@yandex.ru.

Ларионов Л.М. – науч. сотрудник ИТЦ ИРНИТУ. E-mail: larionov59@rambler.ru.

Кондратьев В.В. – канд. техн. наук, руководитель ИТЦ ИРНИТУ. E-mail: kvv@istu.edu.

Кузьмина М.Ю. – канд. хим. наук, доцент кафедры металлургии цветных металлов ИРНИТУ. E-mail: kuzmina.my@yandex.ru.

Григорьев В.Г. – канд. техн. наук, ген. директор АО «СибВАМИ» (664007, г. Иркутск, ул. Советская, 55). E-mail: vyacheslav.grigoriev2@rusal.com.

Книжник А.В. – канд. техн. наук, начальник технического отдела АО «СибВАМИ». E-mail: aleksey.knizhnik@rusal.com.

Кузьмина А.С. – канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник отдела синтеза наноструктур ИРНИТУ. E-mail: kuzmina.istu@gmail.com.

Для цитирования: Кузьмин М.П., Ларионов Л.М., Кондратьев В.В., Кузьмина М.Ю., Григорьев В.Г., Книжник А.В., Кузьмина А.С. Получение силуминов с использованием отходов кремниевого производства. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2019. No. 4. С. 4–15. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-4-4-15.

Kuz'min M.P., Larionov L.M., Kondratiev V.V., Kuz'mina M.Yu., Grigoriev V.G., Knizhnik A.V., Kuz'mina A.S.
Production of silumins using silicon production waste

The paper presents a review of existing methods to produce silumins. The possibility of obtaining foundry alloys using amorphous microsilica is shown. Different methods of adding SiO_2 particles into molten aluminum are studied: in the form of aluminum pow-

der – SiO₂ master alloy tablets, particle mixing in the melt at the liquidus temperature and introducing SiO₂ together with a stream of argon. The paper provides calculations of Gibbs energy formation and change enthalpy for silicon reduction by aluminum from its oxide. Calculations demonstrated the thermodynamic possibility of silumin production using amorphous microsilica. The effect of alloying additives and impurities on the silicon reduction behavior is determined. It is found that magnesium can be used as a surface-active additive to remove oxygen from dispersed particle surfaces and reduce silicon from its oxide. It is determined that the method of aluminum-silicon alloy production by introducing amorphous microsilica preheated to 300 °C into the aluminum melt ($t = 900$ °C) together with argon stream (with subsequent intensive mixing) features higher efficiency since it ensures producing aluminum-silicon alloys containing more than 6 wt.% of silicon and microstructure of pre-eutectic foundry silumins. Industrial application of the proposed method will improve the efficiency of the existing silumin production process due to savings on purchasing commercial crystalline silicon. Moreover, this technology will minimize the environmental impact by reducing the volume and subsequent eliminating sludge fields used as landfills for storing dust from silicon gas treatment systems containing up to 95 wt.% of amorphous microsilica.

Keywords: aluminum, aluminum alloys, silumins, silicon dioxide, amorphous microsilica, silicon production dust, silicon reduction, waste recycling.

Kuz'min M.P. – Cand. Sci. (Tech.), Associate professor of Department of metallurgy of non-ferrous metals; Deputy head of Department of metallurgy of light metals; Research fellow of Innovation and technology center, Irkutsk National Research Technical University (INRTU) (664074, Russia, Irkutsk, Lermontova str., 83). E-mail: mikel2008@yandex.ru.

Larionov L.M. – Research fellow of Innovation and technology center, INRTU. E-mail: larionov59@rambler.ru.

Kondratiev V.V. – Cand. Sci. (Tech.), Head of Innovation and technology center, INRTU. E-mail: kvv@istu.edu.

Kuz'mina M.Yu. – Cand. Sci. (Chem.), Associate professor of Department of metallurgy of non-ferrous metals, INRTU. E-mail: kuzmina.my@yandex.ru.

Grigoriev V.G. – Cand. Sci. (Tech.), Gen. director of JSC «SibVASMI» (664007, Russia, Irkutsk, Sovetskaya str., 55). E-mail: vyacheslav.grigoriev2@rusal.com.

Knizhnik A.V. – Cand. Sci. (Tech.), Head of technical department of JSC «SibVASMI». E-mail: aleksey.knizhnik@rusal.com.

Kuz'mina A.S. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Research fellow of Nanostructure synthesis department, INRTU. E-mail: kuzmina.istu@gmail.com.

Citation: Kuz'min M.P., Larionov L.M., Kondratiev V.V., Kuz'mina M.Yu., Grigoriev V.G., Knizhnik A.V., Kuz'mina A.S. Production of silumins using silicon production waste. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2019. No. 4. P. 4–15 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-4-4-15.

Введение

Наиболее распространенными литейными алюминиевыми сплавами являются силумины. Они представляют собой группу алюминиевых сплавов, основным легирующим элементом которых является кремний. Востребованность этих материалов обеспечивается уникальным сочетанием их основных свойств: низкой плотности, высокой жидкотекучести, относительно небольшой усадки, низкой склонности к образованию напряжений и трещин, а также высоких значений прочностных характеристик, износостойкости и жаропрочности [1–4].

Литейные силумины могут быть получены электротермическим, металлургическим и электролитическим способами, а также путем растворения кристаллического кремния в алюминиевом расплаве [5–7]. Первые три метода являются одностадийными, т.е. сплав получают из исходного сырья (кремнезема) в рудно-термических печах или электролизерах. Однако в связи с высокими энергетическими затратами на их реализацию и

сложностью получения сплавов заданного состава, а также из-за возможности их загрязнения металлургическими примесями и неметаллическими включениями эти технологии не нашли широкого промышленного применения.

Сегодня на алюминиевых заводах основным способом производства силуминов в чушках является растворение кристаллического кремния в алюминиевом расплаве. Главными его достоинствами являются высокая производительность и возможность получения сплавов с заданным содержанием кремния. Однако данный метод имеет и недостатки, такие как низкая степень усвоения кремния мелких фракций (менее 5–6 мм) и высокие энергетические затраты.

В условиях, когда предприятия по производству алюминия и кремния расположены на небольшом расстоянии друг от друга (например, филиал ПАО «РУСАЛ Братск» и АО «Кремний», находящиеся в г. Шелехов Иркутской обл.), также может быть реализован способ получения силуминов

с использованием жидкой лигатуры Al—Si (30—50 % Si), который заключается в заливке расплавленного кремния в вакуум-ковш с жидким алюминием.

Таким образом, получение сплавов системы Al—Si по существующей схеме предполагает наличие двух металлургических производств — первичного алюминия и кристаллического кремния, что влечет за собой высокие экономические и энергетические затраты. В то же время при производстве кремния образуется пыль в системах газоочистки электротермических печей, состоящая на 85—95 мас.% из микро- и наночастиц аморфного кремнезема, выход которой колеблется от 300 до 1000 кг на 1 т товарного кремния [8].

В настоящее время производители кристаллического кремния аккумулируют получаемый микрокремнезем на шламовых полях. В связи с этим возникают существенные экономические потери, связанные, во-первых, с затратами на складирование и хранение отходов, а во-вторых, с недополученной прибылью от их промышленного применения. Несмотря на малые размеры частиц (от 100 нм до 5 мкм), этот продукт может вводиться непосредственно в расплав алюминия для получения литейных силуминов.

Использование в качестве источника кремния пыли систем газоочистки кремниевого производства позволит повысить эффективность технологического процесса получения силуминов за счет уменьшения материальных затрат на приобретение товарного кристаллического кремния, стоимость которого в зависимости от марки варьируется от 1910 до 2500 \$/т. При использовании в производстве силуминов пыли систем газоочистки электротермических печей, обладающей очень низкой себестоимостью (по данным АО «Кремний», ~1500 руб./т), наряду с повышением энергоэффективности процесса может быть достигнут значительный экономический эффект. Более того, утилизацию и эффективное использование пылевых отходов кремниевого производства следует рассматривать как важное направление экономии материальных ресурсов и повышения экологической безопасности прилегающих территорий.

Целью работы являлось создание технологии низкотемпературного получения силуминов, соответствующих требованиям ГОСТ 1583-93, с использованием отхода кремниевого производства — аморфного микрокремнезема.

Методика исследований

Расчеты термодинамической вероятности восстановления алюминием кремния из аморфного кремнезема, а также устойчивости химических соединений, образующихся при взаимодействии оксида кремния с примесями технического алюминия, проводились в широком интервале температур — на основе данных о значениях основных физико-химических величин (стандартные энтальпия образования и энергия Гиббса), а также с помощью программ PANDAT, CHS Chemistry 5 и Селектор [9]. Поскольку исходные данные по стандартным значениям термодинамических функций для ряда рассматриваемых химических соединений в литературных источниках и используемых программных продуктах отсутствуют или не согласуются между собой, применялись известные и адаптированные методы приближенных расчетов [10, 11].

Для проведения лабораторных исследований по получению силуминов с использованием аморфного кремнезема в качестве металла-основы выбран алюминий технической чистоты со следующим содержанием основных примесей, мас.%:

Si.....	0,10	Zn	0,031
Fe.....	0,112	Ga	0,001
Mg	0,02	Ti	0,001
Mn	0,023	V	0,001
Cu	0,015		

Отбор аморфного микрокремнезема осуществлялся на различных участках системы газоочистки АО «Кремний»:

- на входе в систему газоудаления;
- после циклонов на входе в газоочистку;
- после системы газоочистки.

В ходе исследований пыль систем газоочистки электротермических печей с целью повышения в ней содержания диоксида кремния и снижения содержания углерода обогащалась методом флотации [11]. Химический состав используемой пыли представлен ниже, мас.%:

SiO ₂	94,7	BaO.....	0,02
C _{своб}	3,05	P ₂ O ₅	0,1
Al ₂ O ₃	0,7	K ₂ O.....	0,35
Fe ₂ O ₃	0,25	SO ₃	0,023
CaO.....	0,38	TiO ₂	0,016
MgO.....	0,26	SrO.....	0,011
Na ₂ O.....	0,14		

В ходе исследования были отработаны различные способы введения микрокремнезема в алюминиевый расплав:

- на поверхность расплава;
- на дно тигля;
- с использованием механического держателя (в колокольчике);
- методом порционного введения частиц в воронку, образующуюся при механическом перемешивании расплава;
- в виде таблетированных лигатур «алюминиевый порошок — SiO_2 »;
- замешиванием частиц в расплав при температуре ликвидуса;
- путем введения частиц SiO_2 в расплав совместно с потоком аргона.

Существует ряд факторов, осложняющих получение силуминов с использованием аморфного микрокремнезема при его введении в алюминиевый расплав:

- появление газовых пленок на поверхности частиц микрокремнезема, препятствующих эффективному взаимодействию на границе раздела жидкой и твердой фаз [12, 13];
- присутствие в порошке SiO_2 40–50 об.% воздуха, снижающего его плотность, теплоемкость и теплопроводность [14, 15];
- наличие у частиц микрокремнезема развитой поверхности (способность сорбировать газы из атмосферы) и высокой поверхностной энергии [16].

В связи с этим первые четыре способа введения кремния в Al-расплав показали крайне низкую эффективность, поскольку при их использовании не представлялось возможным обеспечить контакт в системе Al-SiO_2 и, как следствие, восстановление кремния.

Применение таблетированных лигатур обеспечивает восстановление кремния и его переход в алюминиевый расплав. Однако данный процесс имеет место только в зоне контакта расплава с поверхностью таблетки, а также в самом объеме таблетки (при взаимодействии частиц алюминиевого порошка и микрокремнезема).

Установлено, что введение микрокремнезема в расплав при температуре ликвидуса (с последующим повышением температуры до 700°C для гомогенизации расплава) позволяет получить сплавы с содержанием кремния 3–4 мас.%. Это объясняется тем, что при температуре кристаллизации алюминиевый расплав обладает повышенной вязкостью ($0,012 \text{ Па}\cdot\text{с}$) [7], которая увеличивается при наличии в нем твердых включений, например оксида алюминия и нерастворимых примесей. Это облегчает процесс замешивания в алюминиевый расплав дисперсных частиц [17].

Наибольшую эффективность продемонстрировал способ введения микрокремнезема в алюминиевый расплав в потоке аргона. Его реализация осуществлялась с помощью лабораторной установки, представленной на рис. 1.

В тигель объемом 900 мл, выполненный из

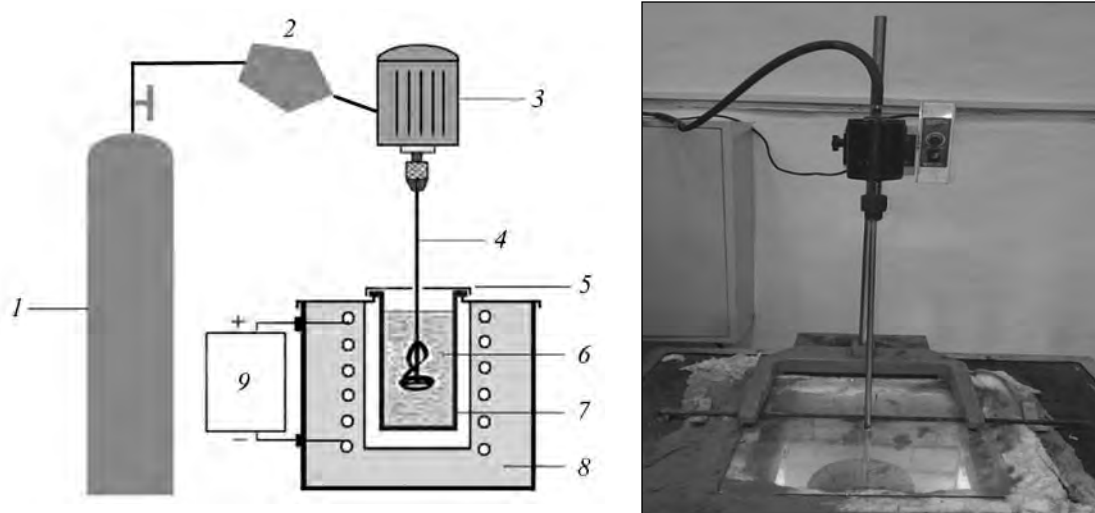


Рис. 1. Схема и фотография установки для получения литейных силуминов

1 — баллон с аргоном; 2 — обогреваемый бункер с микрокремнеземом; 3 — лабораторная мешалка; 4 — полый стальной стержень с импеллером; 5 — закаленное стекло толщиной 10 мм; 6 — алюминиевый расплав; 7 — тигель из борсилицированного графита; 8 — индукционная плавильная печь ИПП-5С; 9 — терморегулятор

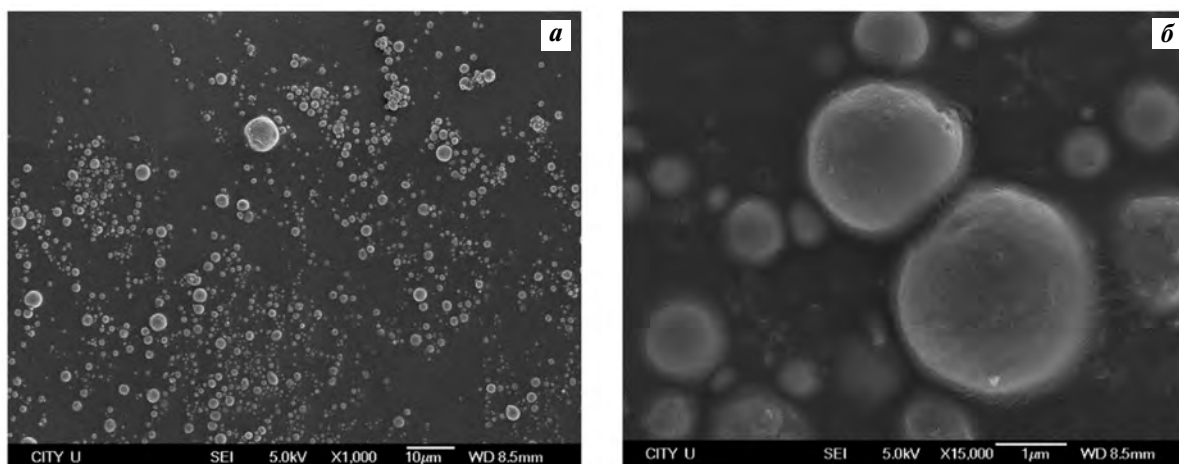


Рис. 2. СЭМ-изображения частиц микрокремнезема при разных увеличениях

борсилицированного графита, погружался алюминий массой 1000 г. Плавка проводилась в индукционной плавильной печи ИПП-5С (ЗАО «Техпромимпорт», г. Москва). Металл нагревался до температуры 900 °С, расплавлялся, после чего в него совместно с потоком инертного газа вводился аморфный микрокремнезем, предварительно подвергнутый термической обработке в обогреваемом бункере при $t = 200\div 300$ °С.

В связи с низкой смачиваемостью частиц микрокремнезема введение его в алюминиевый расплав осуществлялось с избытком по сравнению со стехиометрическим соотношением. Так, для получения доэвтектического сплава в расплав вводилось 200 г SiO_2 (против необходимых, согласно стехиометрии, 137 г (6 % Si) и 161 г (7 % Si)).

На рис. 2 представлены СЭМ-изображения частиц микрокремнезема, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа JIB-4500 Multibeam («JEOL», Япония), оснащенного энергодисперсионным детектором X-Max («Oxford Instruments», Великобритания). Видно, что частицы SiO_2 имеют сферическую форму, а их размер изменяется в широком диапазоне (от 100 нм до 5 мкм). Более мелкие частицы, обладающие более высокой поверхностной энергией, прилипают к поверхности более крупных (рис. 2, б).

Для предотвращения образования агломератов [18] и, как следствие, улучшения смачиваемости частиц микрокремнезема перед введением в алюминиевый расплав они подвергались ультразвуковой обработке в ацетоне, затем промывались дистиллированной водой и загружались в обогреваемый бункер, в котором проводились их сушка

и последующая термическая обработка при температуре 200—300 °С. Для улучшения смачиваемости наряду с предварительной термической обработкой микрокремнезема и механическим перемешиванием расплава осуществлялось его легирование магнием. Для этого использовался чушковой магний МГ-90 (ГОСТ 804-93). Выбор магния в процессе получения силуминов обусловлен тем, что расплаве он может выступать в роли поверхностно-активной добавки, позволяющей удалять кислород с поверхности дисперсных частиц, уменьшать поверхностное натяжение алюминиевого расплава, а также снижать энергию межфазного взаимодействия между твердой и жидкой фазами [18—20].

Для удаления продуктов реакции восстановления кремния алюминием (главным образом Al_2O_3), а также его очистки от неметаллических включений, газов и оксидных пленок плавка проводилась под слоем покровно-рафинирующего флюса ФПР-23 (ТУ 0752-003-29405798-2006).

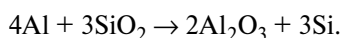
Перемешивание частиц SiO_2 в расплаве осуществлялось с помощью лабораторной мешалки IKA Eurostar 200 Control P4 (Германия) со скоростью вращения до 530 об/мин. Использование интенсивного замешивания аморфного микрокремнезема в алюминиевый расплав обусловлено необходимостью обеспечения эффективного взаимодействия в системе $\text{Al}_\text{ж}-\text{SiO}_2$ за счет недопущения всплытия частиц SiO_2 , введенных под «зеркало» расплавленного металла потоком аргона.

Содержания кремния и других элементов в образцах алюминия до и после экспериментов определялись с помощью оптического эмиссион-

ного спектрометра с искровым источником возбуждения спектра Spectrolab («SPECTRO Analytical Instruments», Германия). Для изучения фазового состава примесей, входящих в состав исследуемых образцов, использовался рентгеноструктурный анализ с применением рентгеновского дифрактометра XRD-7000 («Shimadzu», Япония). Исследование проводилось в диапазоне $2\theta = 10^\circ\text{--}70^\circ$. Анализ микроструктуры образцов сплава (в режиме вторичных и обратноотраженных электронов) осуществлялся на сканирующем электронном микроскопе JIB-4500 Multibeam, оснащенный энергодисперсионным детектором X-Max. Также для изучения микроструктуры полученных силуминов проводились их металлографические исследования с помощью инвертируемого оптического микроскопа Olympus GX-51 (Япония).

Результаты и их обсуждение

Исследование возможности получения силуминов путем введения частиц SiO_2 в алюминиевый расплав невозможно без предварительного термодинамического анализа. В связи с этим была определена термодинамическая вероятность протекания процесса восстановления алюминием кремния из аморфного кремнезема в интервале температур 298—1600 К (25—1327 °С):



Значения энергии Гиббса в исследуемом температурном диапазоне рассчитывались с шагом 100 К. Расчеты проводились с учетом полиморфных превращений кремнезема (кварц — тридимит — кристобалит) на основании литературных данных [21—24].

Установлено, что во всем исследуемом температурном диапазоне энергия Гиббса имеет отрицательные значения (рис. 3). С ростом температуры зависимость $\Delta G(T)$ смещается в область менее отрицательных значений. Это свидетельствует, во-первых, о возможности восстановления аморфного кремнезема при величине T , превышающей температуру плавления алюминия, а во-вторых, о снижении термодинамической вероятности протекания данного процесса при последующем повышении температуры. Также установлено, что полиморфные превращения кремнезема, имеющие место при $T = 1168$ и 1543 К (895 и 1270 °С), не оказывают влияния на зависимость $\Delta G(T)$.

Для определения влияния примесей, содержа-

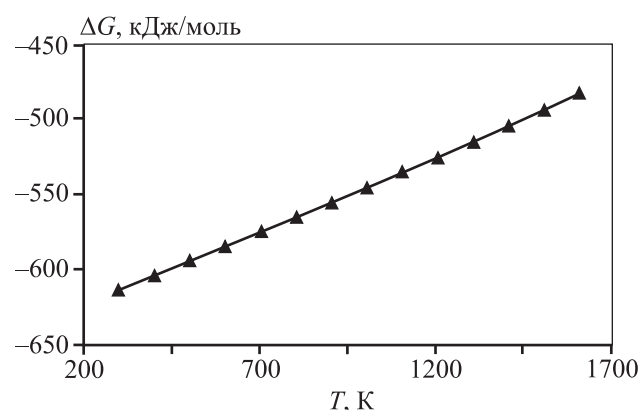


Рис. 3. Изменение энергии Гиббса реакции взаимодействия оксида кремния с алюминием в зависимости от температуры

щихся в техническом алюминии и пыли кремниевого производства, на процесс восстановления кремния из его оксида в качестве основного метода исследования использовался анализ физико-химических величин, характеризующих термодинамическую устойчивость образующихся соединений в широком диапазоне температур.

Наибольший интерес с точки зрения влияния на процесс межфазного взаимодействия в системе вызывают Al_2O_3 , Al_4C_3 , SiC , Mg_2Si и MgO . Расчеты проводились в широком интервале температур. В качестве начальной была выбрана стандартная температура 298 К, а конечной — максимальная температура плавления рассматриваемого химического соединения (~2000÷3000 К, или 1798—2798 °С). Выбор соединений Al_4C_3 и SiC обусловлен тем, что в пыли кремниевого производства в исходном состоянии может содержаться до 25 мас.% углерода, а после флотации — до 3 мас.% [25—30]. Изучение реакций образования соединений магния (Mg_2Si , MgO) обусловлено тем, что в ходе экспериментальных исследований он использовался в качестве поверхностно-активной добавки для повышения смачиваемости в системе $\text{Al}_{\text{ж}}\text{—SiO}_2$.

Проведенные расчеты позволили установить, что энергия Гиббса всех соединений в исследуемых температурных диапазонах имеет отрицательные значения (рис. 4). Это свидетельствует о том, что при получении силуминов с использованием в качестве источника кремния аморфного микрокремнезема в интервале температур 690—900 °С необходимым условием является проведение дополнительного рафинирования алюминиевого расплава с использованием флюсов. Устойчивость химического соединения MgO свидетельствует о

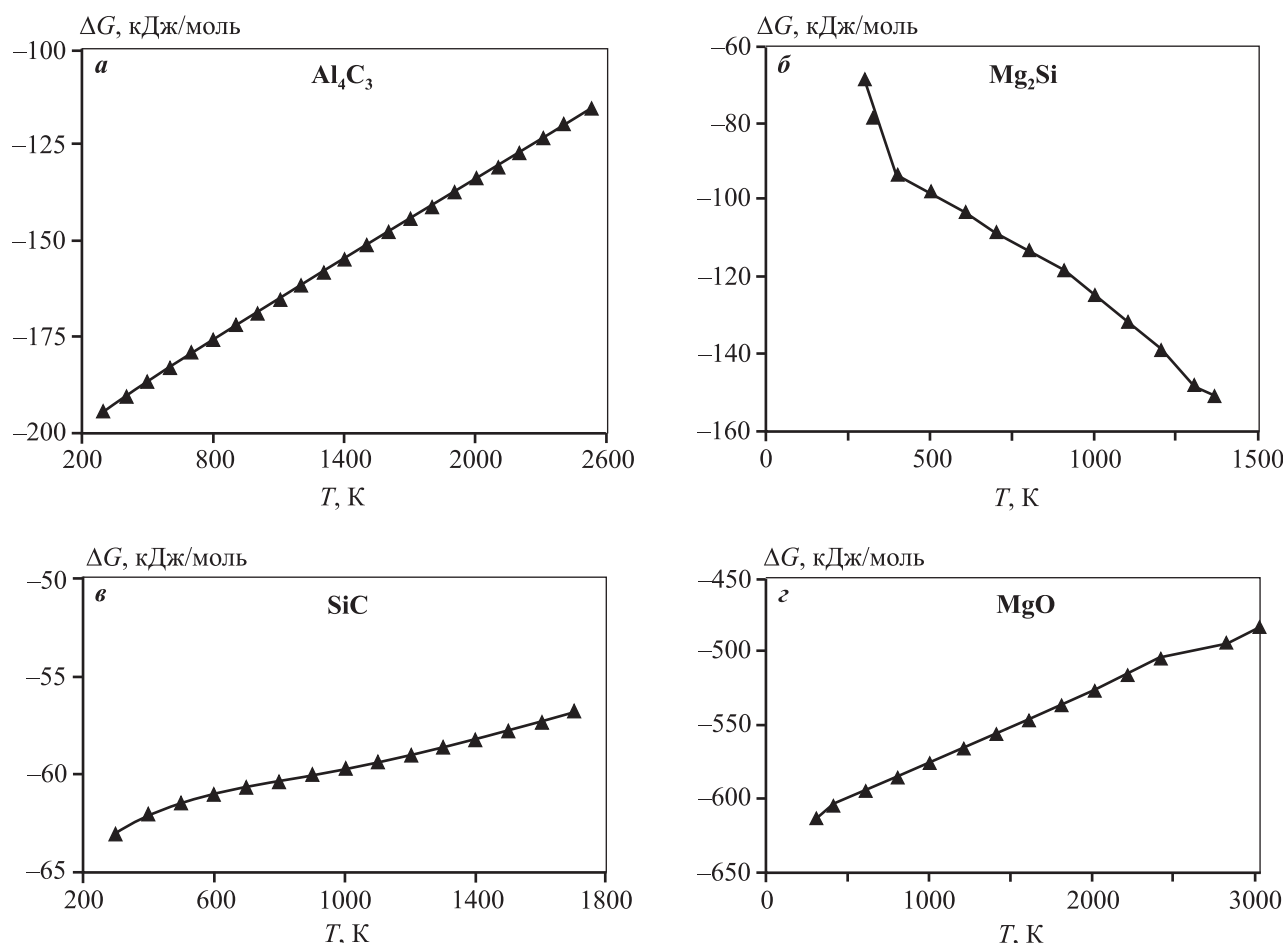


Рис. 4. Изменение энергии Гиббса исследуемых химических соединений

возможности использования магния в качестве поверхностно-активной добавки, позволяющей удалять кислород с поверхности дисперсных частиц и наряду с алюминием восстанавливать кремний из его оксида.

На наш взгляд, восстановление кремния алюминием в интервале температур 690–900 °С имеет место за счет одновременного протекания в поверхностном слое системы $\text{Al}_\text{ж}$ – SiO_2 следующих двух процессов.

1. Отделение атомов SiO_2 от поверхности микросфер и их переход в расплав алюминия с последующим растворением. В работе [31] рассматриваются механизм и кинетика растворения кварцевого песка в алюминиевом расплаве. В случае с микрокремнеземом данный процесс может существенно ускориться за счет его аморфного состояния и размеров частиц.

2. Протекание основной химической реакции восстановления кремния алюминием ($3\text{SiO}_2 + 4\text{Al} \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Si}$), а также побочных (взаимодей-

ствие алюминия и микрокремнезема с примесями и легирующими добавками).

Необходимо отметить, что растворение тугоплавких материалов в легкоплавких имеет широкое распространение в практике металлургического производства. Наиболее близким примером является растворение твердого кристаллического кремния ($t_{\text{пл}} = 1414$ °С) в алюминии в ходе промышленного производства силуминов (температура расплава не превышает 750 °С).

Полученные в ходе экспериментальных исследований образцы сплавов изучались с помощью оптико-эмиссионной спектроскопии, сканирующей электронной спектроскопии, оптической микроскопии, а также методом рентгеноструктурного анализа.

Результаты оптико-эмиссионной спектроскопии демонстрируют, что в полученном сплаве по сравнению с исходным техническим алюминием содержание кремния увеличилось с 0,110 до 6,358 мас.%, а железа — с 0,112 до 0,338 мас.% (см.

Содержание примесей (мас.%) в исходном техническом алюминии и полученном сплаве

Материал	Si	Fe	Mg	Mn	Zn	Cu	Ga	Ti	V
Исходный алюминий	0,110	0,112	0,020	0,023	0,031	0,015	0,001	0,001	0,001
Полученный сплав	6,358	0,338	0,020	0,027	0,031	0,015	0,001	0,001	0,001

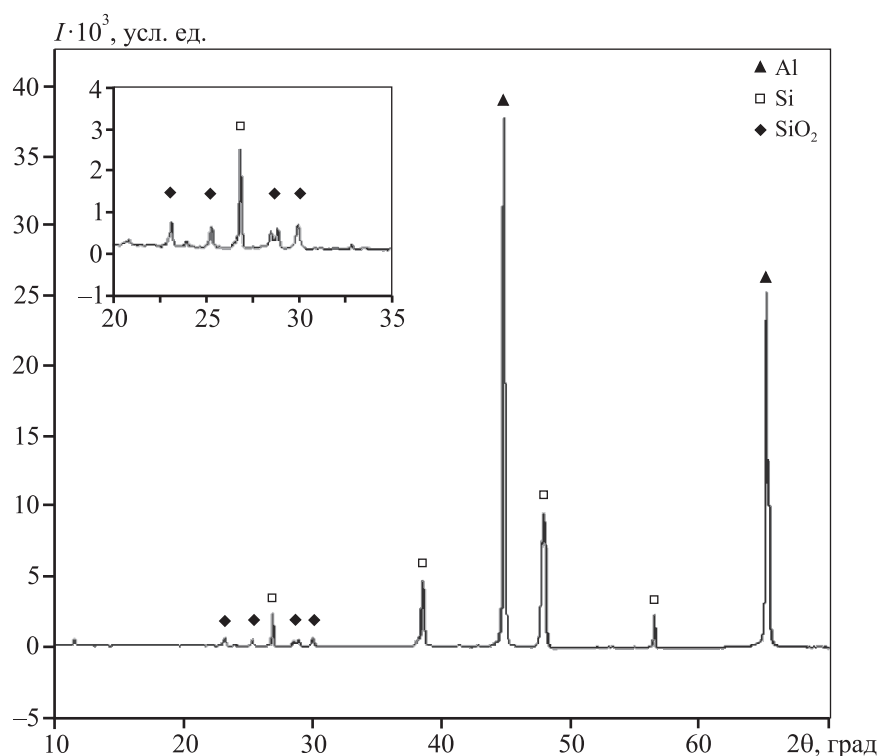


Рис. 5. Дифрактограмма полученного сплава

таблицу). Последнее обусловлено использованием лабораторной мешалки со стальным импеллером. Для уменьшения содержания железа в сплаве в качестве материала импеллера может использоваться титан, а перемешивание может осуществляться электромагнитным способом.

На дифрактограмме образца, принадлежащего экспериментальному сплаву, присутствуют пики, соответствующие алюминию, кремнию, а также SiO_2 (рис. 5). Наиболее высокой интенсивностью обладают пики, отвечающие металлическому алюминию ($2\theta = 44,7^\circ$ и $65,2^\circ$) и кристаллическому кремнию ($2\theta = 26,3^\circ$, $38,5^\circ$, $48,7^\circ$ и $57,9^\circ$). В диапазоне $2\theta = 20^\circ \div 30^\circ$ присутствуют пики, принадлежащие диоксиду кремния. Их слабая интенсивность объясняется преобладанием в структуре полученного сплава кремния в кристаллической форме.

Исследования микроструктур образцов исходного алюминия и полученного сплава подтвердили увеличение в последнем содержания кремния. Энергодисперсионный детектор микроскопа в ходе сканирования пучка электронов позволил зафиксировать интенсивность характеристических рентгеновских линий элементов и, как следствие, получить двумерную карту их распределения (рис. 6).

Карта распределения Si в образце полученного сплава отчетливо демонстрирует наличие включений кремния по границам зерен алюминия (рис. 6, а), которые в исходном металле практически отсутствуют (рис. 6, б). Это подтверждает результаты, полученные в ходе спектрального и рентгеноструктурного анализов образцов.

Микроструктура экспериментального сплава соответствует доэвтектическому силумину и со-

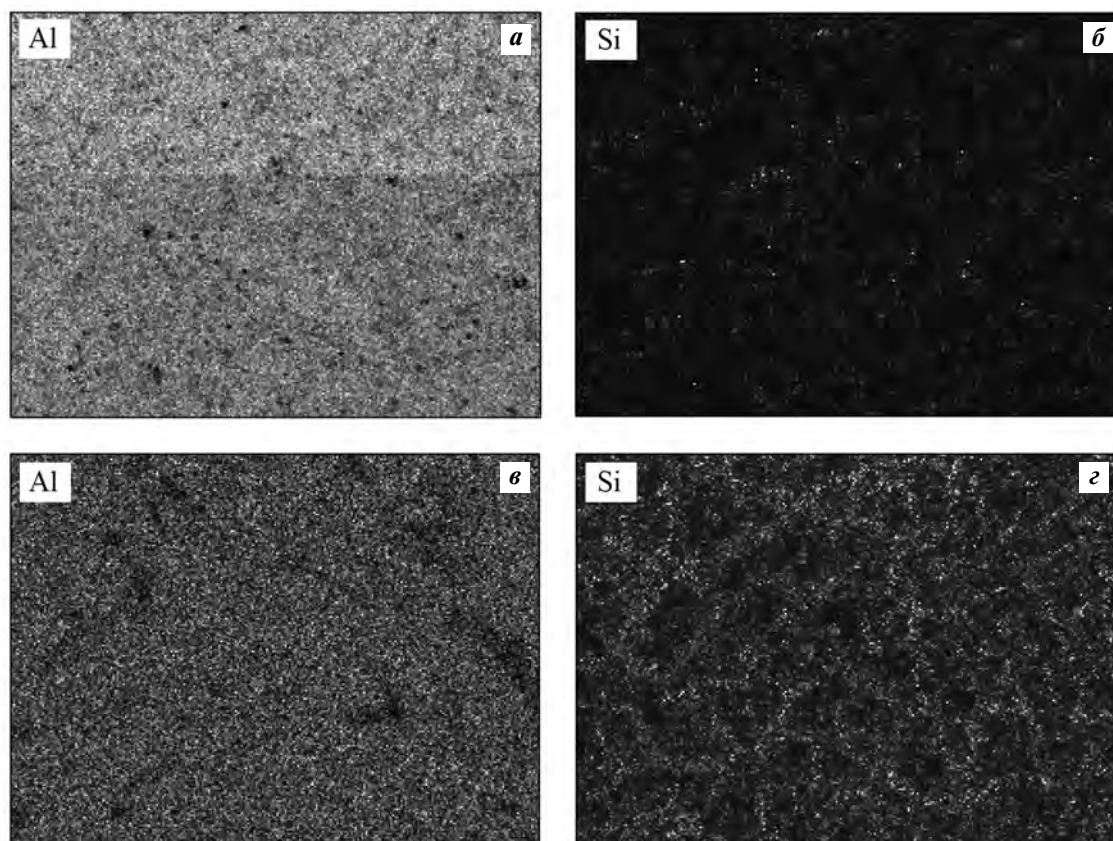


Рис. 6. Карты распределения алюминия и кремния в образцах исходного алюминия (*а, б*) и полученного сплава (*в, з*)

Атомам Al и Si соответствуют светлые области

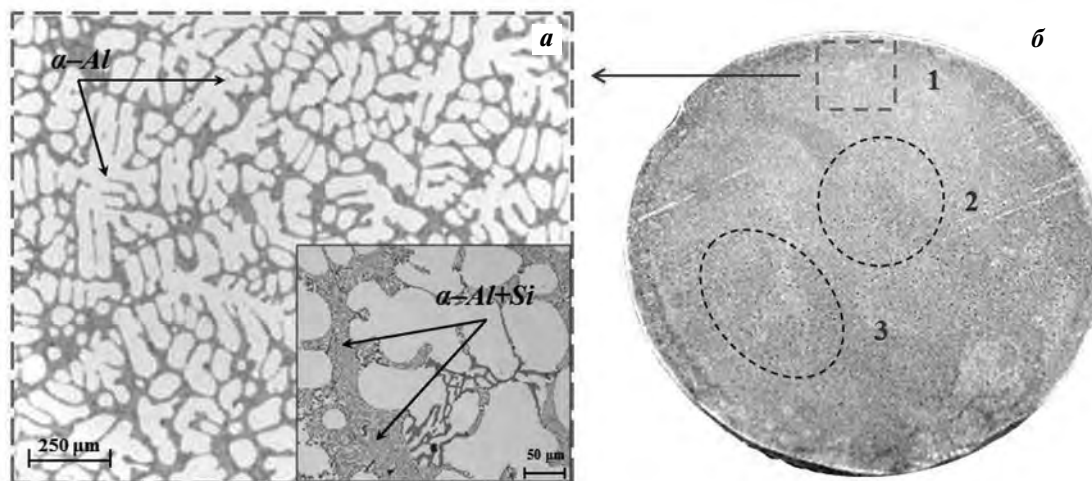


Рис. 7. Микро- (*а*) и макроструктура (*б*) полученного сплава

1 — область с показательной микроструктурой; *2* и *3* — области с рассеянной пористостью

стоит из дендритов твердого раствора кремния в алюминии (α -Al), а также эвтектики α -Al + Si, расположенной в междендритном пространстве (рис. 7, *а*). Железосодержащих фаз при исследова-

нии не обнаружено. На рис. 7, *б* можно наблюдать поперечный разрез полученного слитка. Необходимо отметить, что его микро- и макроструктура характеризуется наличием небольших участков с

рассеянной пористостью. Ее возникновение, по нашему мнению, может быть связано с наличием в объеме кристаллизовавшегося металла частиц SiO_2 , не вошедших в состав сплава.

Несмотря на развитие в отливке рассеянной пористости, проведенные эксперименты показали возможность получения доэвтектических силуминов с использованием аморфного кремнезема в качестве источника кремния.

Решающее влияние на интенсивность взаимодействия в системе $\text{Al}_\text{ж}-\text{SiO}_2$ оказывала предварительная термическая обработка аморфного кремнезема, которая позволила удалить с поверхности его частиц газовые пленки и, как следствие, обеспечить уменьшение поверхностного натяжения расплава. Ускорение процесса восстановления кремния из его оксида было обусловлено введением частиц кремнезема в алюминиевый расплав совместно с потоком аргона и их последующим интенсивным перемешиванием.

Заключение

Проведенные в работе расчеты энергии Гиббса процесса восстановления алюминием кремния из его оксида ($T = 298\text{--}1600\text{ K}$, или $25\text{--}1327\text{ }^\circ\text{C}$) позволили установить возможность получения сплавов системы $\text{Al}-\text{Si}$ с использованием в качестве легирующей добавки аморфных частиц микрокремнезема.

В ходе определения влияния легирующих добавок и примесей на восстановление кремния показана возможность использования магния в качестве поверхностно-активной добавки, позволяющей удалять кислород с поверхности дисперсных частиц и восстанавливать кремний из его оксида.

Экспериментальные исследования показали перспективность получения силуминов путем введения в алюминиевый расплав с температурой $900\text{ }^\circ\text{C}$ аморфного микрокремнезема совместно с потоком аргона. Несмотря на низкую степень смачиваемости частиц SiO_2 , за счет их предварительной термической обработки была достигнута необходимая степень их усвоения расплавом алюминия.

В связи с этим можно сделать вывод, что предложенный способ получения силуминов с использованием аморфного микрокремнезема в качестве источника кремния является эффективным, поскольку позволяет вовлекать в технологический процесс отходы кремниевого производства и с ми-

нимальными затратами получать доэвтектические силумины.

При создании промышленного образца эта технология может быть внедрена в процесс производства литейных алюминиевых сплавов. Использование в качестве источника кремния пыли кремниевого производства позволит повысить эффективность существующего технологического процесса получения силуминов за счет снижения материальных затрат на приобретение товарного кристаллического кремния. При этом также решаются экологические проблемы.

Литература/References

1. Steent A.H., Hellawell A. Structure and properties of aluminium-silicon eutectic alloys. *Acta Metall.* 1972. Vol. 20. P. 363—370.
2. Pietrowski S. Characteristic features of silumin alloys crystallization. *Mater. Design.* 1997. Vol. 18 (4-6). P. 373—383.
3. Bo Jiang, Zesheng Ji, Maoliang Hu, Hongyu Xu, Song Xu. A novel modifier on eutectic Si and mechanical properties of $\text{Al}-\text{Si}$ alloy. *Mater. Lett.* 2019. Vol. 239. P. 13—16.
4. Zhi-kai Zheng, Yong-jian Ji, Wei-min Mao, Rui Yue, Zhi-yong Liu. Influence of rheo-diecasting processing parameters on microstructure and mechanical properties of hypereutectic $\text{Al}-30\text{ }\%$ Si alloy. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China.* 2017. Vol. 27. P. 1264—1272.
5. Белов Н.А. Фазовый состав алюминиевых сплавов. М.: Изд. дом МИСиС, 2009.
Belov N.A. Phase composition of aluminum alloys. Moscow: MISIS, 2009 (In Russ.).
6. Беляев А.И., Бочвар О.С., Бунов Н.Н. Алюминиевые сплавы. Металловедение алюминия и его сплавов. М.: Metallurgy, 1983.
Belyaev A.I., Bochvar O.S., Bunov N.N. Aluminum alloys. Metallurgical science of aluminum and its alloys. Moscow: Metallurgiya, 1983 (In Russ.).
7. Альтман М.Б., Лебедев А.А., Чухров М.В. Плавление и литье алюминиевых сплавов: Справ. изд. 2-е изд. М.: Metallurgy, 1983.
Altman M.B., Lebedev A.A., Chukhrov M.V. Melting and casting of aluminum alloys. Moscow: Metallurgiya, 1983 (In Russ.).
8. Попов С.И. Металлургия кремния в трехфазных руднотермических печах. Иркутск: ЗАО «Кремний», 2004.
Popov S.I. Silicon metallurgy in three-phase the rudno-termicheskikh furnaces. Irkutsk: CJSC «Silicon», 2004 (In Russ.).

9. Cao W., Chen S.-L., Zhang F., Wu K., Yang Y., Chang Y.A., Schmid-Fetzer R., Oates W.A. PANDAT software with PanEngine, PanOptimizer and PanPrecipitation for multi-component phase diagram calculation and materials property simulation. *Caplhad*. 2009. Vol. 33 (2). P. 323—342.
10. Bakker H. Enthalpies in alloys. Miedema's semi-empirical model. Switzerland, Zurich: Trans Tech. Publ. Ltd., 1998.
11. Кузьмин М.П., Бегунов А.И. Приближенные расчеты термодинамических характеристик интерметаллических соединений на основе алюминия. *Вестник ИРГТУ*. 2013. No. 1 (72). С. 98—102.
Kuz'min M.P., Begunov A.I. Approximate calculations of thermodynamic characteristics of intermetallic connections on the basis of aluminum. *Vestnik IRGTU*. 2013. No. 1 (72). P. 98—102 (In Russ.).
12. Кондратьев В.В., Карлина А.И., Немаров А.А., Иванов Н.Н. Результаты теоретических и практических исследований флотации наноразмерных кремнийсодержащих структур. *Журн. СФУ. Сер. Техника и технологии*. 2016. Т. 9. No. 5. С. 657—670.
Kondrat'ev V.V., Karlina A.I., Nemarov A.A., Ivanov N.N. Results of theoretical and practical researches of flotation of nanodimensional siliceous structures. *Zhurnal SFU. Tekhnika i tekhnologii*. 2016. Vol. 9. No. 5. P. 657—670 (In Russ.).
13. Рафальский И.В. Получение литейных композиционных материалов из алюминиевых сплавов в гетерофазном состоянии с дисперсными наполнителями. *Литье и металлургия*. 2011. No. 3. С. 26—31.
Rafalsky I.V. Receiving foundry composite materials from aluminum alloys in a heterophase state with disperse fillers. *Lit'e i metallurgiya*. 2011. No. 3. P. 26—31 (In Russ.).
14. Арабей А.В., Рафальский И.В., Немененок Б.М. Синтез сплавов системы Al—Si из алюмоматричных композиций, полученных с использованием отходов алюминия и кварцевого песка. *Металл и литье Украины*. 2013. No. 4 (239). С. 3—7.
Arabey A.V., Rafalsky I.V., Nemenenok B.M. Synthesis of alloys of the Al—Si system from the alyumomatranych of the compositions received with use of waste of aluminum and quartz sand. *Metall i lit'e Ukrainy*. 2013. No. 4 (239). P. 3—7 (In Russ.).
15. Гаврилин И.В., Кечин В.А., Колтышев В.И. Получение литейных силуминов с использованием пылевидного кремния и металлоотходов. Владимир: Владимир. гос. ун-т, 2003.
Gavrilin I.V., Kechin V.A., Koltyshev V.I. Receiving foundry alpxes with use of dust-like silicon and metalwaste. Vladimir: VGU, 2003 (In Russ.).
16. Гаврилин И.В., Кечин В.А., Колтышев В.И. Применение кремнийсодержащих материалов для получения сплавов алюминий—кремний. *Теория и технология литейных сплавов*. 1999. No. 1. С. 10—12.
Gavrilin I.V., Kechin V.A., Koltyshev V.I. Use of siliceous materials for receiving alloys aluminum—silicon. *Teorija i tehnologija litejnyh splavov*. 1999. No. 1. P. 10—12 (In Russ.).
17. Kuz'min M.P., Kondrat'ev V.V., Larionov L.M., Kuz'mina M.Y., Ivanchik N.N. Possibility of preparing alloys of the Al—Si system using amorphous microsilica. *Metallurgist*. 2017. Vol. 61. P. 86—91.
18. Sree Manu K.M., Sreeraj K., Rajan T.P.D., Shereema R.M., Pai B.C., Arun B. Structure and properties of modified compocast microsilica reinforced aluminum matrix composite. *Mater. Design*. 2015. Vol. 88. P. 294—301.
19. Pai B.C., Geetha Ramani, Pillai R.M., Satyanarayana K.G. Role of magnesium in cast aluminium alloy matrix composites. *J. Mater. Sci*. 1995. Vol. 30. P. 1903—1911.
20. Gowri Shankar, Jayashree M.C., Kini P.K., Achutha U., Sharma S.S. Effect of silicon oxide (SiO₂) reinforced particles on ageing behavior of Al—2024 alloy. *Int. J. Mech. Eng. Technol*. 2014. Vol. 5 (9). P. 15—21
21. Robie A.R., Hemingway B.S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15 K and 1 bar (105 pascals) pressure and at higher temperatures Washington: US Government Printing Office, 1995.
22. Айлер Р. Химия кремнезема. М.: Мир, 1982.
Ailer R. Silicon dioxide chemistry. Moscow: Mir, 1982 (In Russ.).
23. Рябин В.А. Термодинамические свойства веществ: Справочник. Л.: Химия, 1977.
Ryabin V.A. Thermodynamic properties of substances: Reference book. Leningrad: Khimiya, 1977 (In Russ.).
24. Рафальский И.В., Арабей А.В. Термодинамический анализ реакций взаимодействия фаз компонентов литейных сплавов, полученных из алюмоматричных композиций на основе системы Al—SiO₂. *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2012. Т. 9. No. 3. С. 375—378.
Rafalsky I.V., Arabey A.V. The thermodynamic analysis of reactions of interaction of phases of components of the foundry alloys received from alyumo-matrix compositions on the basis of Al—SiO₂ system. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materiallovedenija*. 2012. Vol. 9. No. 3. P. 375—378 (In Russ.).

25. Бобкова Н.М. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. Минск: Высш. шк., 2007.
Bobkova N.M. Physical chemistry of refractory nonmetallic and silicate materials. Minsk: Vyshaya shkola, 2007 (In Russ.).
26. Kondratiev V.V., Govorkov A.S., Kolosov A.D., Gorovoy V.O., Karlina A.I. The development of a test stand for developing technological operation flotation and separation of MD2. The deposition of nanostructures MD1 produce nanostructures with desired properties. *Int. J. Appl. Eng. Res.* 2017. Vol. 12. No. 22. P. 12373—12377.
27. Zenkov E.V., Tsvik L.B. Increasing the reliability the combined criteria of the static strength of a material of complexly loaded deformable structures. *Mater. Phys. Mech.* 2018. No. 40. P. 124—132.
28. Kondratiev V.V., Nebogin S.A., Gorovoy V.O., Sysoev I.A., Karlina A.I. Description of the test stand for developing of technological operation of nano-dispersed dust preliminary coagulation. *Int. J. Appl. Eng. Res.* 2017. Vol. 12. No. 22. P. 12809—12813.
29. Zenkov E.V., Tsvik L.B. Stress-strain state of prismatic samples with hollow chamfers. *Russ. Eng. Res.* 2013. Vol. 33. No. 10. P. 562—565.
30. Kondrat'ev V.V., Ershov V.A., Shakhrai S.G., Ivanov N.A., Karlina A.I. Formation and utilization of nanostructures based on carbon during primary aluminum production. *Metallurgist.* 2016. Vol. 60. No. 7-8. P. 877—882.
31. Рафальский И.В., Немеенок Б.М. Физико-химическое взаимодействие компонентов системы Al/SiO₂ в металлургических процессах синтеза литейных дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов. *Литье и металлургия.* 2017. No. 2 (87). С. 31—39.
Rafal'skij I.V., Nemenenok B.M. Physical and chemical interaction of components of Al/SiO₂ system in metallurgical processes of synthesis of the foundry disperse strengthened aluminum alloys. *Lit'e i metallurgija.* 2017. No. 2 (87). P. 31—39 (In Russ.).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА УПЛОТНЕНИЯ ТИТАНСОДЕРЖАЮЩЕЙ ШИХТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-АНАЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© 2019 г. А.Г. Залазинский, А.В. Нестеренко, И.М. Березин

Институт машиноведения (ИМАШ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Уральский федеральный университет (УрФУ)

им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 14.01.19 г., доработана 11.04.19 г., подписана в печать 08.05.19 г.

Исследована зависимость пористости порошкового материала на основе губчатого титана от коэффициента напряженного состояния в процессе пластического деформирования с преобладающим действием всестороннего сжатия. На основе результатов, полученных в предшествующих работах, на плоскости σ – T построено семейство кривых текучести с варьируемой пористостью. Условие текучести порошкового материала основано на модели пластического течения *Modified Drucker–Prager Cap model*. На графике геометрической интерпретации принятого условия текучести нанесены прямые, соответствующие различным значениям коэффициента напряженного состояния $k = \sigma/T$, где σ – среднее гидростатическое напряжение, T – интенсивность касательных напряжений. Для формулировки связи пористости (θ , %), среднего нормального напряжения ($\bar{\sigma}$), выраженного в безразмерной форме, и коэффициента напряженного состояния (k) использованы точки пересечения семейства кривых, соответствующих образующим поверхностям текучести на плоскости σ – T , и радиальных прямых. В результате получено уравнение вида $\theta = \theta(\bar{\sigma}, k)$. Для проверки адекватности указанного соотношения выполнена экспериментальная часть исследования. Предварительно спрессованные при давлении 1000 МПа и температуре 325 °С порошковые заготовки подвергались электроэрозионной резке вдоль осевого сечения для получения плоских образцов (темплетов). На поверхности темплетов выбрано несколько характерных участков для определения локальной поверхностной пористости методом количественной металлографии. Дополнительно определялось напряженно-деформированное состояние в представительных участках путем численного моделирования. В зонах осевого сечения, соответствующих исследуемым областям, рассчитаны значения объемной пластической деформации, интенсивности касательных напряжений и среднего нормального напряжения. Показано, что коэффициент напряженного состояния при его варьировании в достаточно широком диапазоне ($k = -10 \dots -0,86$) несущественно влияет на величину пористости.

Ключевые слова: компактирование, уплотнение, пористость, порошок, моделирование, модель текучести, коэффициент напряженного состояния.

Залазинский А.Г. – докт. техн. наук, гл. науч. сотрудник лаборатории системного моделирования ИМАШ УрО РАН (620049, г. Екатеринбург, ул. Комсомольская, 34). E-mail: agz@imach.uran.ru.

Нестеренко А.В. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории микромеханики материалов ИМАШ УрО РАН. E-mail: nav@imach.uran.ru.

Березин И.М. – канд. техн. наук, науч. сотрудник лаборатории системного моделирования ИМАШ УрО РАН; ст. науч. сотрудник УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: berezin@imach.uran.ru.

Для цитирования: Залазинский А.Г., Нестеренко А.В., Березин И.М. Исследование процесса уплотнения титансодержащей шихты экспериментально-аналитическим методом. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2019. No. 4. С. 16–22.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-4-16-22.

Zalazinskii A.G., Nesterenko A.V., Berezin I.M.

Study of the process of titanium-containing furnace charging material compaction by an experimental-analytical method

The study covers the dependence of spongy titanium-based powder material porosity on the stress state coefficient during plastic deformation with the prevailing effect of all-round compression. Based on the results obtained in previous papers, an assemblage of yield curves with varying porosity is constructed on the σ – T plane. The yielding condition of the powder material is based on the *Modified Drucker–Prager Cap model*. The graph of geometrical interpretation of the accepted yielding condition contains straight lines corresponding to different values of the stress state coefficient $k = \sigma/T$ where σ is the average hydrostatic stress, and T is the shear stress

intensity. In order to formulate the relationship of porosity (θ , %), average normal stress ($\bar{\sigma}$) expressed in the nondimensional form, and the stress state coefficient (k), intersection points of the yield curve assemblage corresponding to yield surface generatrices on the σ – T plane and radial straight lines were used. As a result, an equation of the $\theta = \theta(\bar{\sigma}, k)$ form was obtained. The experimental part of the study was performed in order to test the adequacy of this ratio. Powder blanks pre-compacted at a pressure of 1000 MPa and a temperature of 325 °C were subjected to electrical discharge sawing along the axial section to obtain flat samples (templates). Several characteristic areas were selected on the surface of templates to determine local surface porosity using quantitative metallography. The stress-strain state in representative areas was additionally determined by numerical simulation. The calculated values of the volumetric plastic strain, shear stress intensity and average normal stress were determined in axial section zones corresponding to the studied areas. It is shown that the stress state coefficient varying within a sufficiently wide range ($k = -10 \dots -0.86$) does not affect significantly the porosity value.

Keywords: compaction, compression, porosity, powder, simulation, yield model, stress state coefficient.

Zalazinskii A.G. – Dr. Sci. (Tech.), Leading researcher, Laboratory of system simulation, Institute of Engineering Science, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (IES UB RAS) (620049, Russia, Ekaterinburg, Komsomolskaya str., 34). E-mail: agz@imach.uran.ru

Nesterenko A.V. – Cand. Sci. (Tech.), Senior researcher, Laboratory of material micromechanics, IES UB RAS. E-mail: nav@imach.uran.ru.

Berezin I.M. – Cand. Sci. (Tech.), Researcher, Laboratory of system simulation, IES UB RAS; Senior researcher, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin. E-mail: berezin@imach.uran.ru.

Citation: Zalazinskii A.G., Nesterenko A.V., Berezin I.M. Study of the process of titanium-containing furnace charging material compaction by an experimental-analytical method. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2019. No. 4. P. 16–22 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-4-16-22.

Введение

Процессы уплотнения порошкообразных металлических материалов характеризуются не только неравномерным распределением пор в объеме деформируемой заготовки, но и направленным характером строения пористого пространства. В результате технологической наследственности процессов пластической обработки физико-механические и эксплуатационные свойства заготовок существенно зависят от истории нагружения и схемы напряженно-деформированного состояния уплотняемого материала. При этом механизм закрытия макроскопических дефектов в виде пор может быть основан, в том числе, на технологии обработки давлением, включающей многоступенчатую пластическую деформацию порошкового материала с рациональным уровнем нормальных и сдвигающих напряжений.

В связи с этим решение проблемы повышения плотности и равномерности распределения свойств заготовок из некомпактных материалов следует ожидать на основе комплексного анализа влияния напряженно-деформированного состояния на структуру и физико-механические свойства полученных заготовок. Научное обоснование и поиск рациональных технологических параметров пластического деформирования порошковых заготовок являются актуальными задачами.

Цель работы — исследование уплотняемости порошкового материала на основе губчатого титана в зависимости от условий напряженного состояния в процессе пластического деформирования.

Материал и метод исследования

В качестве материала для исследования использован отсев губчатого титана марки ТГ-ОП-1 фракцией –5+2 мм после обратимой термоводородной обработки [1]. Частицы губчатого титана не подвергались дополнительной механической обработке (просеиванию, вторичному дроблению, очистке и др.).

Для моделирования процессов пластического деформирования порошкообразных материалов применяют два основных подхода. Дискретный подход базируется на модельных представлениях о внутреннем строении порошкового материала [2–16]. В частности, авторами [16] рассматривается контактное взаимодействие массива сферических частиц друг с другом. Изучение механики деформации предложенных моделей позволяет определить связь между давлением прессования, величиной контактных площадок между частицами и пористостью материала. Использование дискретного подхода требует предположения о стати-

стической однородности распределения свойств в материале, а полученные соотношения не учитывают многих особенностей пластического течения и малопригодны для описания процессов уплотнения в условиях сложного напряженно-деформированного состояния.

Второй подход для изучения процессов пластического деформирования порошковых и пористых материалов основан на континуальных представлениях [17, 18]. Материал рассматривается на макроуровне как сплошная, пластически-сжимаемая среда. Для оценки перехода материала из упругого состояния к предельному напряженному (текучести) необходимо знать определяющие такой переход условия. С этой целью используются условия пластического течения, многие из которых являются развитием механики грунтов. Под действием гидростатического давления уплотняемые материалы приобретают необратимые деформации объема. Формулировку различных моделей пластического нагружения можно найти в работах [19–28].

В данной работе для описания пластического течения порошкового материала использовано условие текучести *Modified Drucker–Prager Cap model* [29–31]. На рис. 1 показана геометрическая интерпретация принятого условия пластического течения в виде семейства кривых текучести порошкового материала с различной пористостью (θ) на плоскости σ – T (σ — среднее нормальное напряжение, T — интенсивность касательных напряжений). Прямые соответствуют конкретным значениям коэффициента напряженного состоя-

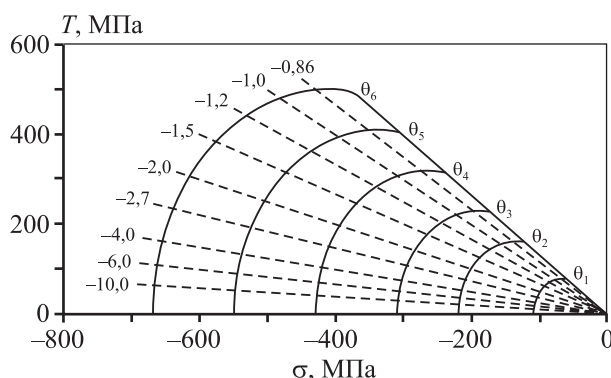


Рис. 1. Кривые текучести модели *Modified Drucker–Prager Cap model* для титановой губки на плоскости σ – T

$\theta_1 = 14,4\%$, $\theta_2 = 5,6\%$, $\theta_3 = 2,9\%$, $\theta_4 = 1,3\%$, $\theta_5 = 0,4\%$, $\theta_6 = 0,1\%$
Радиальные прямые соответствуют значениям k , изменяющимся в диапазоне $-10 \dots -0,86$

ния $k = \sigma/T$ при уплотнении порошка. Диапазон изменения коэффициента k варьировался от -10 до $-0,86$ (при $k > 0$ преобладают растягивающие напряжения, а при $k < 0$ — сжимающие).

Определение зависимости пористости порошкового материала от напряженного состояния при деформации сжатия

Для формулировки связи пористости (θ , %), среднего нормального напряжения и коэффициента напряженного состояния использовали точки пересечения семейства кривых, соответствующих образующим поверхностям текучести на плоскости σ – T (сплошные линии на рис. 1), и радиальных прямых (штриховые линии). В результате получено уравнение

$$\theta = 52 \exp(1,9\bar{\sigma}) + 1/k, \quad (1)$$

где среднее нормальное напряжение в порошkovом материале представлено в безразмерной форме $\bar{\sigma} = \sigma/q_s$; q_s — предел текучести материала основы частиц губчатого титана, принятый равным пределу текучести технически чистого титана.

Для проверки возможности применения уравнения (1) выполнено экспериментальное исследование процесса компактирования отсева губчатого титана в закрытой пресс-форме. Выбор схемы компактирования обусловлен возможностью получения существенно неоднородного поля напряжений за счет действия сил контактного трения между деформируемым материалом и элементами пресс-формы [17, 18]. Это позволило обеспечить представительный разброс пористости в различных частях заготовки при относительной простоте экспериментального исследования.

Недостатком применения процесса прессования в закрытой пресс-форме для апробирования зависимости (1) явился узкий диапазон изменения коэффициента напряженного состояния по сечению заготовки [32]. Компактирование отсева титановой губки осуществлялось при давлении прессования 1000 МПа и температуре 325°C . Размеры полученных брикетов были следующими: высота $H = 30$ мм, диаметр $D = 20$ мм. После компактирования водород удалялся путем отжига в вакууме. Методом электроэрозионной резки спрессованных брикетов вдоль осевого сечения получены плоские образцы (темплеты) толщиной 1 мм.

В левой части рис. 2, б показана схема располо-

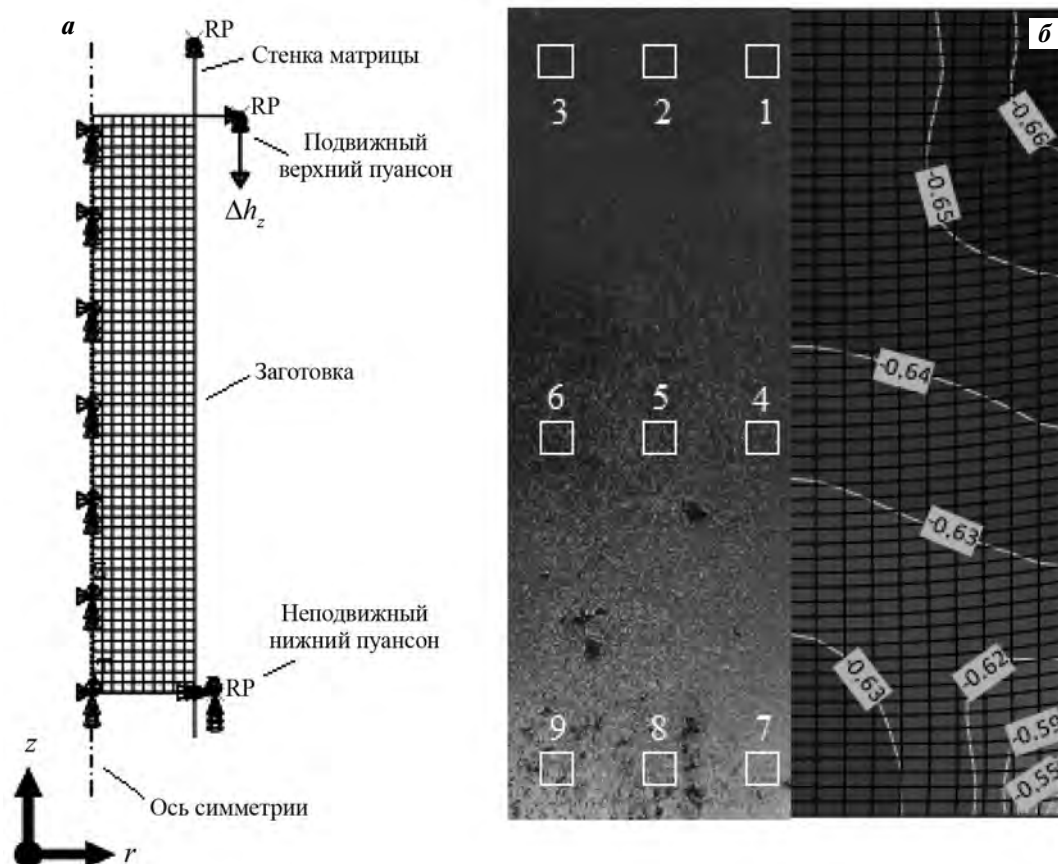


Рис. 2. Конечно-элементная модель процесса компактирования (а) и схема расположения участков поверхности осевого сечения заготовок для измерения параметров напряженно-деформированного состояния (б)

жения участков поверхности осевого сечения заготовок для определения локальной поверхностной пористости методом количественной металлографии. Фактические размеры (высота и ширина) представительных участков (1–9) составили по 1 мм.

Напряженно-деформированное состояние этих областей определяли путем моделирования в системе конечно-элементного анализа *Simulia/Abaqus SE* [33]. Задачу решали в осесимметричной постановке. Уплотняемый порошковый материал рассматривали как деформируемое тело с упругопластическими свойствами. Описание методики идентификации принятого условия текучести приведено в работе [34]. В зонах осевого сечения, соответствующих областям экспериментального определения пористости, вычислили значения объемной пластической деформации (ϵ_v^p) (см. рис. 2, б, справа), интенсивности касательных напряжений (T) и среднего нормального напряжения (σ).

Обсуждение результатов

На рис. 3 показаны результаты определения величины пористости исследуемого материала для случая компактирования в закрытой пресс-форме с усредненным значением коэффициента напряженного состояния ($k = -1,15$).

Для оценки адекватности уравнения регрессии (1), полученного на основе использования точек пересечения семейства кривых, соответствующих образующим поверхностей текучести на плоскости σ – T , и радиальных прямых, отвечающих постоянным значениям коэффициента напряженного состояния k (см. рис. 1), определили коэффициент детерминации модели ($k = -1,15$), значение которого составило $R^2 = 0,9$, следовательно, используемая математическая модель приемлема.

Сравнение абсолютных значений величины пористости (θ , %) для представительных участков 1–9 (см. рис. 2, б), вычисленных по формуле

Параметры напряженно-деформированного состояния в представительных участках поверхности осевого сечения заготовок, полученных компактированием в закрытой пресс-форме

№ участка на рис. 2, б	k	$\bar{\sigma}$	$\theta_{\text{см}}, \%$	$\theta_{\text{exp}}, \%$	$\theta, \%$
1	-1,15	-1,92	0,80	1,32	0,48
2	-1,16	-2,07	0,59	0,82	0,15
3	-1,15	-2,63	0,18	0,60	0
4	-1,16	-1,74	1,18	1,96	1,04
5	-1,14	-1,78	1,08	1,73	0,90
6	-1,13	-1,84	0,95	1,34	0,71
7	-1,14	-1,62	1,50	2,18	1,53
8	-1,13	-1,45	2,14	2,84	2,44
9	-1,16	-0,86	7,47	5,90	9,28

Обозначения: θ_{exp} — пористость, определенная методом количественной металлографии; $\theta_{\text{см}}$ — пористость, вычисленная в результате компьютерного моделирования, θ — пористость, полученная по уравнению (1).

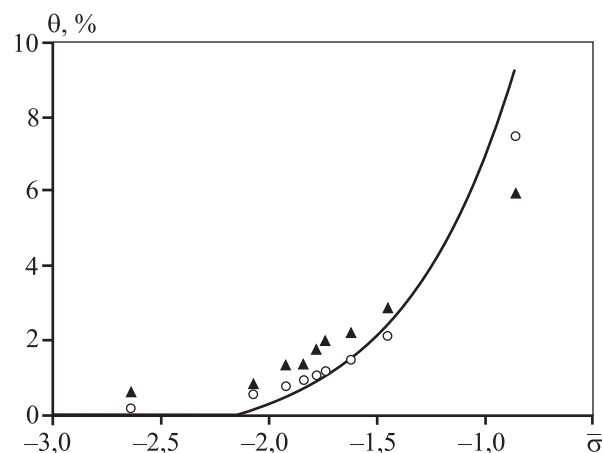


Рис. 3. Зависимость пористости материала от величины среднего нормального напряжения в безразмерном виде

Сплошная кривая — расчет по уравнению (1); $\circ$ — результаты компьютерного моделирования; $\blacktriangle$ — экспериментальные точки, полученные методом количественной металлографии

(1), с аналогичными данными ($\theta_{\text{exp}}, \%$), полученными методом количественной металлографии (см. табл. 1), показывает удовлетворительную степень точности. Так, в диапазоне $\bar{\sigma}$ от -2,63 до -1,45 максимальное отклонение абсолютного значения пористости составило менее 1 %, а при $\bar{\sigma} = -0,86$ — 3,4 %, что является приемлемым для технологических расчетов в инженерной практике.

В таблице приведены параметры напряженно-деформированного состояния представительных участков поверхности осевого сечения заготовок (1–9 на рис. 2, б), полученных компактирова-

нием в закрытой пресс-форме. На основании этих результатов сделаны следующие выводы:

— распределение пористости в осевом сечении спрессованных заготовок, полученное в ходе компьютерного моделирования и методом количественной металлографии, подчиняется общим закономерностям;

— минимальная пористость наблюдается в слоях порошкового материала (1–3 на рис. 2, б), прилегающих к поверхности пуансона; при этом увеличение значений пористости наблюдается от периферии (обл. 3) к центру (обл. 1) заготовки;

— максимальная пористость обнаружена в слоях порошкового материала, расположенных в донной части пресс-формы (7–9 на рис. 2, б); при этом увеличение значений θ зафиксировано от центра (обл. 7) к периферии (обл. 9) заготовки;

— в центральных слоях заготовки (4–6 на рис. 2, б) имеем результат, который можно рассматривать как средний относительно приведенных выше.

Заключение

Получено уравнение связи пористости, среднего нормального напряжения и коэффициента напряженного состояния для порошкового материала на основе губчатого титана. Показано, что изменение коэффициента напряженного состояния в рассматриваемом диапазоне значений ($k = -10 \dots -0,86$) слабо влияет на механизм уплотнения деформируемого материала.

Результаты экспериментальных исследований

и компьютерного моделирования показывают возможность применения предлагаемого подхода для оценки пористости заготовок в процессах уплотнения некомпактных металлических материалов при пластическом деформировании.

Литература/References

1. Нестеренко А.В., Новожинов В.И., Залазинский А.Г., Скрипов А.В. Влияние температуры на компактируемость брикетов из титановой губки, легированной водородом. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2015. No. 2. С. 52—57.
Nesterenko A.V., Novozhonov V.I., Zalazinskii A.G., Skripov A.V. Influence of temperature on compactibility of briquettes of titanium sponge alloyed with hydrogen. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 56. No. 3. P. 287—292.
2. Helle A.S., Easterling K.E., Ashby M.F. Hot-isostatic pressing diagrams: New developments. *Acta Metal.* 1985. Vol. 33. No. 12. P. 2163—2174.
3. Swinklers F.B., Wilkinson D.S., Arzt E., Ashby M.F. Mechanisms of hot isostatic pressing. *Acta Metal.* 1983. Vol. 31. No. 11. P. 1829—1840.
4. Nissel C. HIP diffusion bonding. *Powder Metal. Inter.* 1984. Vol. 16. No. 3. P. 113—116.
5. Hartong B., Jerier J.F., Doremus P., Imbault D., Donze F.V. Modeling of high-density compaction of granular materials by the discrete element method. *Int. J. Sol. Struct.* 2009. Vol. 46. No. 18-19. P. 3357—3364.
6. Максименко А.Л. Моделирование деформационного упрочнения пористых и порошковых материалов в процессах прессования. *Порошк. металлургия*. 2014. No. 11/12. С. 3—14.
Maksimenko A.L. Simulation of strain hardening of porous and powder materials in the extrusion processes. *Poroshk. metallurgiya*. 2014. No. 11/12. P. 3—14 (In Russ.).
7. Мартынова И.Ф., Штерн М.Б. Уравнения пластичности пористого тела, учитывающие истинные деформации материала основы. *Порошк. металлургия*. 1978. No. 1. С. 23—29.
Martynova I.F., Shtern M.B. Porous solids plasticity equations considering true strain of the base material. *Poroshk. metallurgiya*. 1978. No. 1. P. 23—29 (In Russ.).
8. Xin X.J., Jayaraman P., Daehn G.S., Wagoner R.H. Investigation of yield surface of monolithic and composite powders by explicit finite element simulation. *Int. J. Mech. Sci.* 2003. Vol. 45. No. 4. P. 707—723.
9. Loginov Yu.N., Stepanov S.I., Khanykova E.V. Effect of pore architecture of titanium implants on stress-strain state upon compression. *Solid State Phenomena*. 2017. Vol. 265. P. 606—610.
10. Maksimenko A.L., Mikhailov O.V., Shtern M.B. Effect of the morphology of pores on the regularities of plastic deformation of porous bodies. 2. Evolution of the shape of pores in the process of plastic deformation. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 1992. Vol. 31. No. 5. P. 381—385.
11. Орлова Е.В., Панова И.М. Анализ уплотнения дискретных материалов при всестороннем давлении. *Кузн.-штамп. пр-во. Обработ. матер. давлением*. 2016. No. 6. С. 10—15.
Orlova E.V., Panova I.M. Analysis of the discrete materials densification process under hydrostatic pressure. *Kuzn.-shtamp. pr-vo. Obrabotka materialov davleniem*. 2016. No. 6. P. 10—15 (In Russ.).
12. Залазинский А.Г., Поляков А.П. Модель пластически-сжимаемого материала и ее применение к исследованию процесса прессования пористой заготовки. *Прикл. механика и техн. физика*. 2002. No. 3. С. 140—151.
Zalazinskii A.G., Polyakov A.P. Model of plastically compressed material and its application to the study of the process of a porous billet extrusion. *Prikl. mekhanika i tekhn. fizika*. 2002. No. 3. P. 140—151 (In Russ.).
13. Kushch V.I., Podoba Ya. O., Shtern M.B. Effect of microstructure on yield strength of porous solid: A comparative study of two simple cell models. *Comput. Mater. Sci.* 2008. Vol. 42. No. 1. P. 113—121.
14. Григорьев А.К., Рудской А.И., Колесников А.В. Математическая модель упругопластического механизма деформирования пористых спеченных материалов. *Порошк. металлургия*. 1992. No. 12. С. 1—10.
Grigor'ev A.K., Rudskoi A.I., Kolesnikov A.V. Mathematical model of the elastoplastic deformation process of porous sintered materials. *Poroshk. metallurgiya*. 1992. No. 12. P. 1—10 (In Russ.).
15. Перельман В.Е. Анализ уплотнения порошковых материалов в условиях всестороннего равномерного нагружения. *Порошк. металлургия*. 1977. No. 9. С. 15—21.
Perel'man V.E. Analysis of powder materials compaction under hydrostatic loading. *Poroshk. metallurgiya*. 1977. No. 9. P. 15—21 (In Russ.).
16. Ogbonna N., Fleck N.A. Compaction of an array of spherical particles. *Acta Metal. Mater.* 1995. Vol. 43. No. 2. P. 603—620.
17. Логинов Ю.Н., Бабайлов Н.А., Первухина Д.Н. Моделирование в программном комплексе Abaqus процесса компактирования пористого материала. *Кузн.-штамп. пр-во. Обработ. матер. давлением*. 2015. No. 6. С. 45—48.
Loginov Yu.N., Babailov N.A., Pervuhina D.N. Simulation

- of porous material compaction process using Abaqus software. *Kuzn.-shtamp. pr-vo. Obrabotka materialov davleniem*. 2015. No. 6., P. 45—48 (In Russ.).
18. Zhou M., Huang S., Hu J., Lei Y., Zou F., Yan S., Yang M. Experiment and finite element analysis of compaction densification mechanism of Ag—Cu—Sn—In mixed metal powder. *Powder Technology*. 2017. Vol. 313. P. 68—81.
 19. Друянов Б.А. Прикладная теория пластичности пористых тел. М.: Машиностроение, 1989. *Druyanov B.A. Applicable theory of porous solids plasticity*. Moscow: Mashinostroenie, 1989 (In Russ.).
 20. Лантев А.М. Критерии пластичности пористых материалов. *Порошк. металлургия*. 1982. No. 7. С. 12—17. *Laptev A.M. Criteria for porous materials plasticity*. *Poroshk. metallurgiya*. 1982. No. 7. P. 12—17 (In Russ.).
 21. DorMohammedi H., Khoei A.R. A three-invariant cap model with isotropic-kinematic hardening rule and associated plasticity for granular materials. *Int. J. Sol. Struct.* 2008. Vol. 45. No. 2. P. 631—656.
 22. DiMaggio F.L., Sandler I.S. Material model for granular soils. *J. Eng. Mechan. Division*. 1971. Vol. 97. No. 3. P. 935—950.
 23. Gurson A.L. Continuum theory of ductile rupture by void nucleation and growth: Part 1. Yield criteria and flow rules for porous ductile media. *J. Eng. Mater. Technol. Trans. ASME*. 1977. Vol. 99. No. 1. P. 2—15.
 24. Shima S., Oyane M. Plasticity theory for porous metals. *Int. J. Mech. Sci.* 1976. Vol. 18. No. 6. P. 285—291.
 25. Doraivelu S.M., Gegel H.L., Gunasekera J.S., Malas J.C., Morgan J.T., Thomas J.F. A new yield function for compressible P/M materials. *Int. J. Mech. Sci.* 1984. Vol. 26. No. 9-10. P. 527—535.
 26. Lee D.N., Kim H.S. Plastic yield behavior of porous metals. *Powder Metal*. 1999. Vol. 41. No. 2. P. 121—141.
 27. Park S.J., Han H.N., Oh K.H., Lee D.N. Model for compaction of metal powders. *Int. J. Mech. Sci.* 1976. Vol. 18. No. 6. P. 285—291.
 28. Biswas K. Comparison of various plasticity models for metal powder compaction processes. *J. Mater. Proc. Technol.* 2005. Vol. 166. No. 1. P. 107—115.
 29. Drucker D.C., Prager W. Soil mechanics and plastic analysis for limit design. *Quart. Appl. Math.* 1952. Vol. 10. No. 2. P. 157—165.
 30. Resende L., Martin J.B. Formulation of Drucker—Prager Cap Model. *J. Eng. Mech. ASCE*. 1985. Vol. 111. No. 7. P. 855—881.
 31. Dassult Systemes Simulia Corp., Abaqus Theory Manual 6.13, 2013.
 32. Колмогоров В.Л., Логинов Ю.Н., Паршаков С.И., Шилов С.В. О гипотезе единой кривой для некомпактных сред. В сб.: *Обработка металлов давлением*. Свердловск: УПИ им. С.М. Кирова, 1981. С. 47—50. *Kolmogorov V.L., Loginov Yu.N., Parshakov S.I., Shilov S.V.* On the hypothesis of a single curve for powder materials. In: *Obrabotka metallov davleniem*. Sverdlovsk: UPI named after the S.M. Kirov, 1981. P. 47—50 (In Russ.).
 33. Berezin I., Nesterenko A., Zalazinskii A., Kovacs G. Influence of stress state conditions on densification behavior of titanium sponge. *Acta Polytech. Hungar.* 2017. Vol. 14. No. 6. P. 153—168.
 34. Березин И.М., Нестеренко А.В., Залазинский А.Г. Идентификация модифицированного условия текучести Друкера—Прагера и моделирование процесса уплотнения пластифицированного титансодержащего сырья. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия*. 2016. No. 2. С. 22—29. *Berezin I.M., Nesterenko A.V., Zalazinskii A.G.* Identification of the modified Drucker—Prager yield condition and modelling of compaction of the plasticized titanium feedstock. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2017. Vol. 58. No. 3. P. 297—302.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СПЛАВА МЛ5 ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБАХ МОДИФИЦИРОВАНИЯ

© 2019 г. Б.Л. Бобрышев, В.С. Моисеев, И.А. Кипин, И.А. Петров

Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет) (МАИ НИУ)

Статья поступила в редакцию 03.12.18 г., доработана 10.03.19 г., подписана в печать 21.03.19 г.

При производстве отливок из широкоинтервальных магниевых сплавов фактором, имеющим решающее влияние на комплекс механических, технологических и эксплуатационных свойств, является их структура. Получение заданной структуры сплавов системы Mg–Al–Zn невозможно без использования в технологическом процессе плавки операции модифицирования расплава. В настоящей работе приведены результаты исследования процесса модифицирования магниевого сплава МЛ5 различными веществами. Изучалось влияние введения магнезита в расплав в количестве 0,4–0,45 мас.% при температуре 720–740 °С, а также влияние продувки расплава бескислородными углеродсодержащими газами при той же температуре на структуру получаемого сплава и длительность сохранения эффекта модифицирования. Последнее особенно важно при крупносерийном и массовом производстве небольших отливок из сплавов системы Mg–Al–Zn–Mn, когда процесс разлива расплава по формам занимает значительное время. Показано, что использование бескислородных углеродсодержащих газов для модифицирования сплава МЛ5 обеспечивает получение повышенного на 15–20 % уровня механических свойств отливок по сравнению со стандартным по ГОСТ 2856-79. Выполнено сравнение эффективности сохранения длительности эффекта модифицирования традиционным способом (магнезит) и с применением бескислородных углеродсодержащих газов. Показано, что эффект модифицирования магнезитом сохраняется в течение не более 30–40 мин, а при использовании бескислородного углеродсодержащего газа — не менее 4 ч, что позволяет производить длительную разливку сплава по формам.

Ключевые слова: модифицирование, механические свойства, магнезит, бескислородный углеродсодержащий газ, эффект модифицирования.

Бобрышев Б.Л. — канд. техн. наук, доцент кафедры «Технологии и системы автоматизированного проектирования металлургического производства» (ТиСАПР МП) МАИ (НИУ) (125993, г. Москва, А-80, Волоколамское шоссе, 4). E-mail: superbober@mail.ru.

Моисеев В.С. — докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой ТиСАПР МП МАИ (НИУ). E-mail: moiseevvs@mail.ru.

Кипин И.А. — аспирант кафедры ТиСАПРМП МАИ (НИУ). E-mail: smallville.hi@mail.ru.

Петров И.А. — канд. техн. наук, зав. лабораторией кафедры ТиСАПР МП МАИ (НИУ). E-mail: lumen-2007g@mail.ru.

Для цитирования: Бобрышев Б.Л., Моисеев В.С., Кипин И.А., Петров И.А. Структура и свойства сплава МЛ5 при различных способах модифицирования. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2019. No. 4. С. 23–29. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-4-23-29.

Bobryshev B.L., Moiseev V.S., Kipin I.A., Petrov I.A.

ML5 alloy structure and properties at different modification methods

A factor exerting a decisive influence on the complex of mechanical, technological and operational properties when making castings of magnesium alloys with a wide crystallization range is the casting structure. It is impossible to obtain a required structure of Mg–Al–Zn alloys without melt modification in the melting process. The paper provides the results obtained when studying the process of ML5 magnesium alloy modification with various substances. The influence of 0,4–0,45 wt.% magnesite introduced in the melt at a temperature of 720–740 °C was studied, as well as the influence of melt purging with oxygen-free carboniferous gases at the same temperature on the structure of the obtained alloy and the time of modification effect retention. The latter is especially important in large-lot and mass production of small Mg–Al–Zn–Mn alloy castings for a long time when melt pouring into molds takes considerable time. It is shown that oxygen-free carboniferous gases used for ML5 alloy modification ensure mechanical properties of castings 15–20 % higher than the standard level according to GOST 2856-79. The efficiency of retaining the effect of modification using the standard method (magnesite) and with oxygen-free carboniferous gases is compared. It is shown that the effect of modification with magnesite remains within no more than 30–40 minutes, while the effect of modification with oxygen-free carboniferous gas remains not less than 4 hours that enables long pouring of alloy into molds.

Keywords: modification, mechanical properties, magnesite, oxygen-free carboniferous gas, modification effect.

Bobryshev B.L. — Cand. Sci. (Tech.), Associate prof., Department of technologies and computer-aided design of metallurgical production (TCAD MP), MAI (National Research University) (125993, Russia, Moscow, A-80, Volokolamskoye shosse, 4). E-mail: superbober@mail.ru.

Moiseev V.S. — Dr. Sci. (Tech.), Prof., Head of the Department TCAD MP, MAI (NRU). E-mail: moiseevvs@mail.ru.

Kipin I.A. — Postgraduate student, Department TCADMP, MAI (NRU). E-mail: smallville.hi@mail.ru.

Petrov I.A. — Cand. Sci. (Tech.), Head of laboratory, Department TCAD MP, MAI (NRU). E-mail: lumen-2007g@mail.ru.

Citation: Bobryshev B.L., Moiseev V.S., Kipin I.A., Petrov I.A. ML5 alloy structure and properties at different modification methods. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2019. No. 4. P. 23–29 (In Russ.).
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-4-23-29.

Введение

Широкое применение в цветной металлургии получили самые легкие металлические конструкционные материалы — литейные магниевые сплавы системы Mg—Al—Zn—Mn. Благодаря малой плотности, высокой прочности, способности поглощения энергии удара и вибрационных колебаний, отличной обрабатываемости резанием, они широко используются в авиа-, ракето- и автомобилестроении [1–4]. В связи с возрастающими требованиями к эксплуатационным свойствам изделий из магниевых сплавов особо актуальной становится разработка технологий, повышающих уровень механических свойств фасонных отливок. Одним из таких методов является модифицирование.

Для повышения технологичности процесса литья магниевых сплавов необходимо обеспечить сохранение эффекта модифицирования в течение длительного времени. Поэтому определение гарантированного времени выдержки расплава с сохранением эффекта модифицирования весьма актуально.

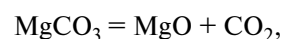
Цель настоящей работы состояла в исследовании длительности сохранения модифицирующей способности магниевых расплава после обработки углеродсодержащими материалами.

Теоретическое обоснование

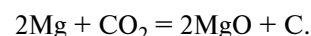
Анализ многочисленных экспериментальных работ по измельчению зерна сплавов системы Mg—Al—Zn—Mn с помощью обработки углеродсодержащими добавками показал, что все теории и предположения о природе измельчения зерна базируются на затравочном или прививочном действии углеродных соединений [5–8].

В производстве для модифицирования магниевых сплавов широко используется легирование некоторыми элементами (например, Ca, Y, Ce) [9–11]

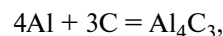
или введение в расплав углеродсодержащих материалов, в частности мела или магнезита [12]. При этом происходит его диссоциация с образованием оксида магния и углекислого газа:



и взаимодействие магния с углекислым газом с формированием дополнительного оксида магния и чистого углерода:



Взаимодействие чистого углерода в расплаве МЛ5 (состав сплава соответствует ГОСТ 2856-79) с алюминием приводит к образованию карбида алюминия:



структурно соответствующего гексагональной плоскости металлического магния и являющегося источником дополнительных центров кристаллизации [13–15].

Количество магнезита, при котором происходит максимальное измельчение зерна, составляет 0,4–0,45 % от массы плавки. Однако в производственных условиях эффект модифицирования магнезитом сохраняется не более 40 мин, после чего при продолжительной разливке расплава в формы необходимо повторное модифицирование.

Образование значительного количества оксида магния является основной причиной необходимости проведения флюсового рафинирования, что, в свою очередь, не только усложняет технологический процесс, но и может стать причиной флюсовой коррозии. В процессе модифицирования магнезитом также происходит сильное бурление расплава, приводящее к его повышенной окисляемости и дополнительному загрязнению оксидами [5].

В настоящее время известны два способа модифицирования магниевых сплавов системы Mg—Al—Zn: с помощью углеродсодержащих газов [5,16] или, что более эффективно, — смесью газов (бескислородный углеродсодержащий газ + нейтральный газ) [17]. При использовании фреона в качестве углеродсодержащего газа происходит его взаимодействие с расплавом по реакции



В результате образуется фторид магния, который, адсорбируясь на поверхности оксидных включений, осаждает их, а хлорид магния, смачивая неметаллические включения, увеличивает их размеры и способствует осаждению или всплыванию включений на поверхность расплава, что облегчает выделение водорода из жидкого металла. Результаты работы [18] свидетельствуют о высокой рафинирующей способности этого газа. Также образуется свободный углерод, необходимый для создания множества дополнительных центров кристаллизации.

Материалы и методика эксперимента

В результате изучения литературных источников [5, 16, 17] для проведения исследований по определению длительности сохранения эффекта модифицирования был выбран фреон R12 и для сравнения — магнезит.

Расчетное количество углерода, вводимого в сплав МЛ5 с использованием магнезита, составляет 0,04–0,07 %, а с помощью фреона R12 — 0,02–0,07 % от массы плавки.

Экспериментальные плавки проводили в электрической печи сопротивления без применения флюса в газовой защитной среде (воздух — 3 % элегаз) [19, 20]. Магнезит сушили при температуре 150–200 °С в течение 10–20 мин, затем вводили в расплав при 720–740 °С с помощью колокольчика. После обработки магнезитом расплав выдерживали 70 мин при $t = 735 \div 740$ °С.

Обработку расплава фреоном R12 проводили также при $t = 720 \div 740$ °С в течение 8 мин с расходом газа 30–40 л/ч [17], после чего расплав выдерживали при 735–740 °С в атмосфере смеси воздуха с 3 % элегаза до 240 мин. Использовали традиционную методику продувки, применяемую при дегазации расплавов инертными газами. В процессе выдержки расплава через 40, 70, 100, 160 и 240 мин

после обработки осуществляли заливку образцов для механических испытаний.

Механические свойства определяли с помощью испытательной машины Inspekt 250 kN на отдельно отлитых образцах по ГОСТ 2856-79 после термической обработки (ТО) по режимам Т4 и Т6. Микроструктуру изучали на микроскопе Olympus GX-41 после травления образцов реактивами № 1 и 2 согласно ОСТ 1 90360-85.

Результаты исследований

Результаты механических испытаний сплава МЛ5 после ТО по режимам Т4 и Т6, модифицированного магнезитом, показали, что по мере увеличения времени выдержки расплава в атмосфере смеси воздуха с 3 % элегаза его механические свойства непрерывно понижаются. Из рис. 1 видно, что предел прочности уменьшается до уровня литого сплава после выдержки $\tau = 70$ мин, а относитель-

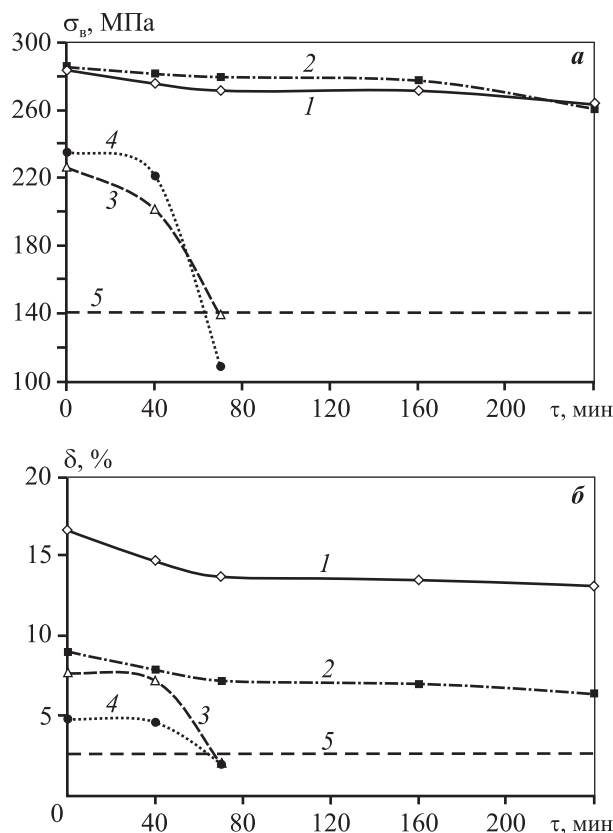


Рис. 1. Влияние времени выдержки расплава после модифицирования сплава МЛ5 на предел прочности (а) и относительное удлинение (б)
1 — термообработка по режиму Т4, фреон; 2 — режим Т6, фреон; 3 — режим Т4, магнезит; 4 — режим Т6, магнезит; 5 — литое состояние

ное удлинение при $\tau > 40$ мин. Наиболее резкое снижение обоих показателей происходит после 40 мин выстаивания расплава. Эти данные свидетельствуют о том, что эффект модифицирования сохраняется не более 40 мин и согласуются с ранее выполненными исследованиями [12].

Обработка расплава фреоном приводит также к увеличению продолжительности сохранения эффекта модифицирования сплава. В течение первых 70 мин после обработки значения предела прочности близки к первоначальным показателям: 272 и 280 МПа соответственно для режимов Т4 и Т6, оставаясь на уровне, превосходящем требования ГОСТ, и, тем более, аналогичные значения σ_b сплава МЛ5, модифицированного магнезитом.

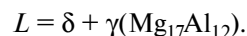
Предел прочности сплава МЛ5 в интервале $\tau = 70 \div 160$ мин практически не меняется, а последующая выдержка расплава до 240 мин приводит к его плавному незначительному понижению.

За счет более равномерного распределения дополнительных центров кристаллизации по всему объему при обработке расплава фреоном с одновременным рафинированием относительное удлинение сплава более чем в 2 раза превышает соответствующие показатели при модифицировании магнезитом. В течение первых 70 мин после обработки расплава фреоном пластичность падает с 16,7 до 13,8 % и с 9,1 до 7,3 % по режимам Т4 и Т6 соответственно. При последующей выдержке расплава значения относительного удлинения стабилизируются и незначительно снижаются вплоть до выдержки 240 мин.

Структура сплава МЛ5 состоит из δ -твердого раствора с наличием эвтектики типа $\delta + \gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$, располагающейся по границам зерен, интерметаллида $\gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ и марганцовистой фазы. Зерна δ -твердого раствора в литом состоянии не имеют четких границ (рис. 2, а) [21].

Термообработка образцов по режиму Т4 приводит к растворению алюминия и цинка в твердом растворе; выделения интерметаллического соединения $\gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ по границам зерен почти полностью исчезают; границы между зернами δ -твердого раствора становятся четкими (рис. 2, б).

При использовании ТО по режиму Т6 размер зерен увеличивается, а по их границам наблюдается выделение фазы $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, образовавшейся по эвтектической реакции



Она не полностью растворяется при термической обработке и расположена по границам зерен δ -твердого раствора (рис. 2, в). Интерметаллидная γ -фаза выделялась в виде частиц глобулярной формы [22].

Изменение числа структурных составляющих связано с тем, что при измельчении зерна увеличивается количество выделений $\gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ без изменения содержания этой фазы в структуре. Расчетное уменьшение концентрации алюминия после модифицирования не превышает 0,015–0,02 мас.%, что позволяет считать химический состав сплава неизменным.

Модифицирование магнезитом приводит к измельчению зерна δ -твердого раствора (рис. 3). При выдержке расплава в течение 40 мин происходит незначительное укрупнение зерна, а дальнейшее увеличение τ приводит к росту зерна, сопоставимому с немодифицированной структурой, и резко к снижению механических свойств.

Модифицирование магнезитом и термообработка сплава по режиму Т6 приводят к измельчению зерна δ -твердого раствора и уменьшению объема структурных составляющих фаз. При $\tau > 40$ мин наблюдается увеличение зерна и количества структурных составляющих $\delta + \gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ и

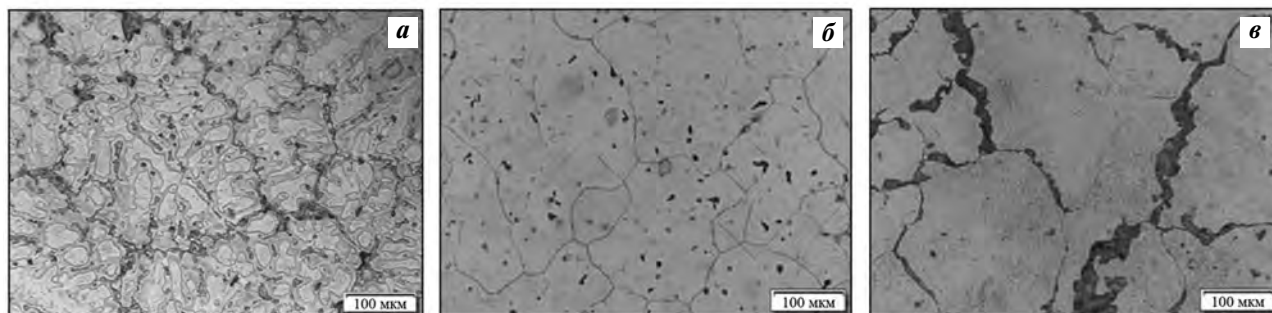


Рис. 2. Микроструктура сплава МЛ5 без обработки модификатором ($\times 200$)

а – литое состояние, б – термообработка по режиму Т4, в – по режиму Т6

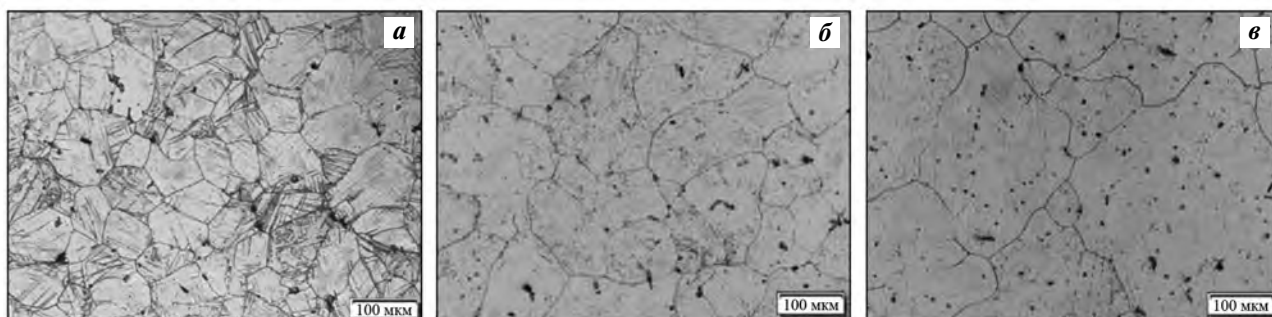


Рис. 3. Микроструктура сплава МЛ5 ($\times 200$)

Модифицирование магнезитом, ТО по режиму Т4

a – $\tau = 0$, *б* – 40 мин, *в* – 70 мин

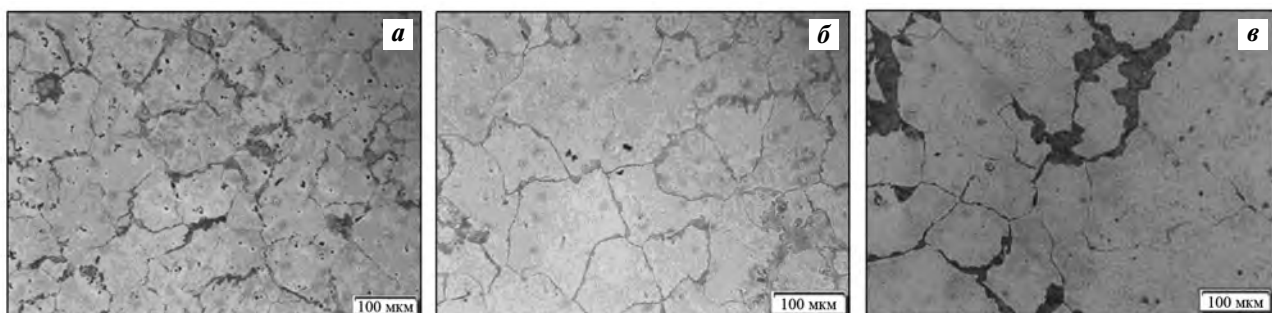


Рис. 4. Микроструктура сплава МЛ5 ($\times 200$)

Модифицирование магнезитом, ТО по режиму Т6

a – $\tau = 0$, *б* – 40 мин, *в* – 70 мин

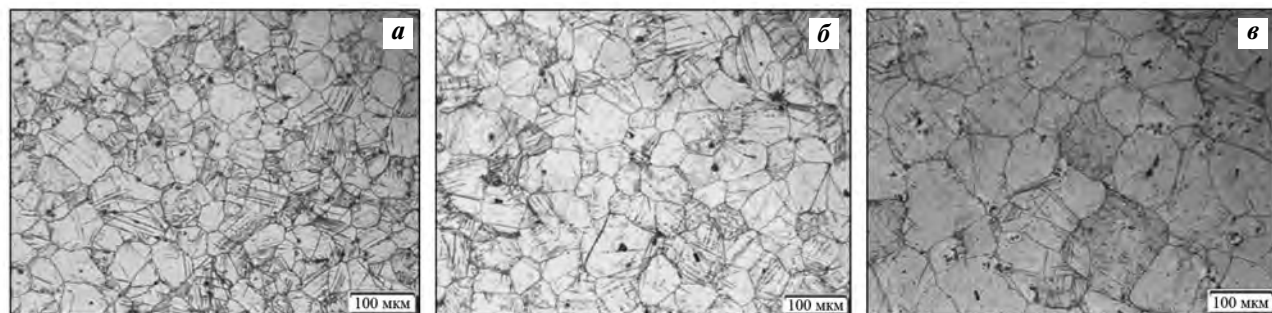


Рис. 5. Микроструктура сплава МЛ5 ($\times 200$)

Модифицирование фреоном R12, ТО по режиму Т4

a – $\tau = 0$, *б* – 70 мин, *в* – 240 мин

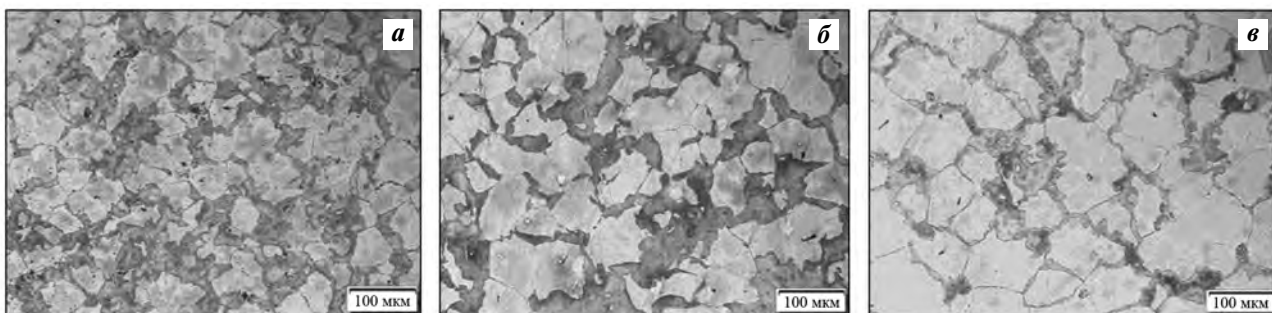


Рис. 6. Микроструктура сплава МЛ5 ($\times 200$)

Модифицирование фреоном R12, ТО по режиму Т6

a – $\tau = 0$, *б* – 70 мин, *в* – 240 мин

$\gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$, а структура приобретает немодифицированный вид с негативными последствиями для механических свойств.

В результате модифицирования сплава фреоном (ТО по режиму Т4) зерно δ -твердого раствора измельчается (см. рис. 5, а) по сравнению со структурой сплава, формирующейся при использовании магнетита. После выдержки 240 мин происходят незначительное укрупнение и огрубление зерна (см. рис. 5, в).

При обработке фреоном и ТО по режиму Т6 наблюдается измельчение зерна δ -твердого раствора и более равномерное распределение структурных составляющих $\delta + \gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ и $\gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ (см. рис. 6, а). При $\tau = 240$ мин размер зерна увеличивается незначительно (см. рис. 6, в).

Таким образом, даже при столь большом времени выдержки расплава полученную структуру можно охарактеризовать как модифицированную, и механические свойства сплава остаются на уровне, значительно превышающем требования ГОСТ 2856-79.

Выводы

1. При обработке расплава МЛ5 фреоном R12 модифицирующий эффект сохраняется как минимум 4 ч. В течение всего этого времени сплав сохраняет стабильно высокие механические свойства, существенно превышающие требования ГОСТ.

2. Воздействие фреона R12 на расплав приводит к более равномерному распределению дополнительных центров кристаллизации с одновременным рафинированием расплава по всему объему и медленной дезактивацией дополнительных центров кристаллизации.

3. Полученные результаты позволяют рекомендовать способ модифицирования бескислородными углеродсодержащими газами к использованию при литье магниевых сплавов системы Mg—Al—Zn, особенно при ручной заливке мелких и средних по массе отливок из одной плавки.

Литература/References

1. Blawert C., Hort N., Kainer K.V. Automotive applications of magnesium and its alloys. *Trans Indian Inst. Met.* 2004. Vol. 57(4). P. 397—408.
2. Garmo E., Black J.T., Kohser R.A. Magnesium and magnesium alloys. In: *Materials and processes in manufacturing* (8-th ed). USA, Wiley. P. 182—184.
3. Polmear I.J. Magnesium alloys and applications. *Mater. Sci. Technol.* 1994. Vol. 10. No. 1. P. 1—14.
4. Kulekci M.K. Magnesium and its alloys applications in automotive industry. *Inter. J. Adv. Manufactur. Technol.* 2008. Vol. 39. No. 9-10. P. 851—865.
5. Чухров М.В. Модифицирование магниевых сплавов. М.: Металлургия, 1972.
Chukhrov M.V. Modification of magnesium alloys. Moscow: Metallurgiya, 1972 (In Russ.).
6. Huang Z.H., Guo X.F., Zhang Z.M. Effects of alloying on microstructure and mechanical property of AZ91D magnesium alloy. *Rare Met. Mater. Eng.* 2006. Vol. 35(3). P. 363—366.
7. Haflinger U., Hartig C., Hort N., Günther R. Modification of magnesium alloys by ceramic particles in gravity die casting. *Inter. J. Metal.* 2014. Vol. 2014. Article ID 748595.
8. Tang B., Wang Xs., Li S.S., Zeng D.B., Wu R. Effects of Ca combined with Sr additions on microstructure and mechanical properties of AZ91D. *Mater. Sci. Technol.* 2005. Vol. 21. No. 5. P. 574—578.
9. Колтыгин А.В., Плисецкая И.В. О поведении кальция в литейных магниевых сплавах системы Mg—Al—Zn—Mn. *Литейное пр-во.* 2010. No. 8. С. 2—6.
Koltygin A.V., Plisetskaya I.V. On the behavior of calcium in magnesium casting alloys of Mg—Al—Zn—Mn system. *Liteinoe proizvodstvo.* 2010. No. 8. P. 2—6 (In Russ.).
10. Belov V.D., Koltygin A.V., Belov N. A., Plisetskaya I.V. Innovations in cast magnesium alloys. *Metallurgist.* 2010. Vol. 54. No. 5—6. P. 317—321.
11. Fusheng Pan, Mingbo Yang, Xianhua Chen. A Review on casting magnesium alloys: modification of commercial alloys and development of new alloys. *J. Mater. Sci. Technol.* 2016. Vol. 32. No. 12. P. 1211—1221.
12. Альтман М.Б., Лебедев А.А., Чухров М.В. Плавка и литье легких сплавов. М.: Металлургия, 1969.
Al'tman M.B., Lebedev A.A., Chukhrov M.V. Melting and casting of light alloys. Moscow: Metallurgiya, 1969 (In Russ.).
13. Qinglin Jin, Jeong-Pil Eom, Su-Gun Lim, Won-Wook Park, Bong-Sun You. Grain refining mechanism of a carbon addition method in a Mg—Al magnesium alloy. *Scripta Mater.* 2003. Vol. 49. No. 11. P.1129—1132.
14. Воронов С.М. Избранные труды по легким сплавам. М.: Оборонгиз, 1957.
Voronov S.M. Selected works on light alloys. Moscow: Oborongiz, 1957 (In Russ.).
15. Lichy P., Cagala M. Microstructure and thermomechanical properties of magnesium alloys castings. *Arch. Foundry Eng.* 2012. Vol. 12. No. 2. P. 49—54.
16. Сарычихин Н.А., Альтман Н.Б., Лебедев А.А., Мухом

- на И.Ю., Нейфак Е.В., Гончаров В.В., Табунов С.А., Чистякова Е.И. Способ получения отливок из магниевых-алюминиевых сплавов: А.с. 624701 (СССР). 1978.
- Sarychikhin N.A., Al'tman N.B., Lebedev A.A., Mukhina I.Yu., Neifak E.V., Goncharov V.B., Tabunov S.A., Chistyakova E.I. Method for producing castings from magnesium-aluminum alloys: Authors certificate. 624701 (SSSR). 1978 (In Russ.).
17. Бобрышев Б.Л., Моисеев В.С., Ряховский А.П., Попков Д.В. Способ модифицирования магниевых сплавов системы Mg—Al—Zn—Mn: Пат. 2623965 (РФ). 2017.
Bobryshev B.L., Moiseev V.S., Ryakhovskii A.P., Popkov D.V. Method for modifying magnesium alloys of Mg—Al—Zn—Mn system: Pat. 2623965 (RF). 2017 (In Russ.).
 18. Fruelling J.W. Protective atmospheres for molten magnesium: Abstr. diss. of PhD. University of Michigan, 1970.
 19. Бобрышев Б.Л. О некоторых аспектах плавки сплавов системы Mg—Zn—Zr. *Технология машиностроения*. 2006. No. 11. С. 5—10.
Bobryshev B.L. On some aspects of melting of Mg—Zn—Zr alloys. *Tekhnologiya mashinostroeniya*. 2006. No. 11. P. 5—10 (In Russ.).
 20. Бобрышев Б.Л., Моисеев В.С., Конторович И.В. Защита магниевых сплавов от окисления при заполнении литейных форм. *Технология легких сплавов*. 2010. No. 4. С. 49—54.
Bobryshev B.L., Moiseev V.S., Kontorovich I.V. Protection of magnesium alloys from oxidation when filling molds. *Tekhnologiya legkikh splavov*. 2010. No. 4. P. 49—54 (In Russ.).
 21. Velikiy V.I., Yares'ko K.I., Shalomayev V.A., Tsivirko E.I., Vnukov Y.N. Perspective magnesium alloys with elevated level of properties for the aircraft engine industry. *Met. Sci. Heat Treatment*. 2014. Vol. 55. No. 9-10. P. 492—498.
 22. Шаломеев В.А., Лысенко Н.А., Цивирко Э.И., Лукинов В.В., Клочихин В.В. Структура и свойства магниевых сплавов со скандием. *MuTOM*. 2008. No. 1. С. 37—40.
Shalomayev V.A., Lysenko N.A., Tsivirko E.I., Lukinov V.V., Klochikhin V.V. Structure and properties of magnesium alloys with scandium. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*. 2008. No. 1. P. 37—40 (In Russ.).

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ИОННОЕ АЗОТИРОВАНИЕ ТВЕРДОСПЛАВНЫХ НЕПЕРЕТАЧИВАЕМЫХ ПЛАСТИН МАРКИ T15K6

© 2019 г. С.И. Богодухов, Е.С. Козик, Е.В. Свиденко

Оренбургский государственный университет (ОГУ)

Статья поступила в редакцию 04.02.19 г., доработана 15.03.19 г., подписана в печать 18.03.19 г.

Выполнено высокотемпературное ($t = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$) ионное азотирование (ИА) твердосплавных неперетачиваемых пластин марки T15K6 с учетом формирования структуры, фазового состава и толщины поверхностного покрытия, обеспечивающее повышение их стойкости при испытании резанием. Выявлено, что после такой обработки значения твердости и микротвердости увеличиваются до 15 %, однако с повышением температуры более $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ они постепенно уменьшаются до исходных. Предел прочности при изгибе после ИА возрастает на 27 %. Фрактографии изломов поверхностных слоев твердого сплава T15K6 после ионного азотирования в течение 1 и 2 ч при различных температурах свидетельствуют, что по краям излом характеризуется сильно разветвленной линейчатой структурой, а внутри материала наблюдается картина хрупкого излома. Результаты анализа микроструктур поверхностного слоя твердого сплава T15K6 после ИА показали, что с повышением температуры ионного азотирования размеры карбидов-конгломератов в поверхностном слое уменьшаются. Глубина азотированного слоя сплава T15K6 составляет от 1 до 7 мкм. Определены закономерности влияния различных временных и температурных режимов ионного азотирования на эксплуатационные характеристики изделий из титановольфрамовых твердых сплавов группы ТК. При температурах ионного азотирования 600, 700, $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ и длительности изотермической выдержки от 1 до 8 ч установлено повышение твердости, микротвердости и предела прочности при уменьшении износа в ходе резания твердосплавных неперетачиваемых пластин марки T15K6. Установлено, что с увеличением длительности ионного азотирования площади участков межзеренного разрушения увеличиваются, а внутризеренного уменьшаются. Показано, что при ионном азотировании происходят формирование пересыщенного вольфрамом твердого раствора $(\text{Ti}_x\text{W}_x)(\text{C}_{1-y}\text{N}_y)$ и $(\text{Co}_{1-x}\text{W}_x)(\text{C}_{1-y}\text{N}_y)$ и выделение трех- и четырехкомпонентных соединений в поверхностном слое.

Ключевые слова: твердосплавные неперетачиваемые пластины марки T15K6, высокотемпературное ионное азотирование, образование новых фаз, износ при резании, рентгеноструктурный анализ.

Богодухов С.И. — докт. техн. наук, профессор кафедры материаловедения и технологии материалов ОГУ (460018, г. Оренбург, пр. Победы, 13). E-mail: ogu@mailgate.ru.

Козик Е.С. — канд. техн. наук, доцент кафедры материаловедения и технологии материалов ОГУ. E-mail: ele57670823@yandex.ru.

Свиденко Е.В. — канд. техн. наук, преподаватель кафедры материаловедения и технологии материалов ОГУ. E-mail: tzvetkova.katia2016@yandex.ru.

Для цитирования: Богодухов С.И., Козик Е.С., Свиденко Е.В. Высокотемпературное ионное азотирование твердосплавных неперетачиваемых пластин марки T15K6. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2019. No. 4. С. 30–39.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-4-30-39.

Bogodukhov S.I., Kozik E.S., Svidenko E.V.

High-temperature ion nitriding of T15K6 indexable carbide inserts

High-temperature ($t = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$) ion nitriding of T15K6 indexable carbide inserts was carried out with regard to the structure formation, phase composition, surface coating thickness ensuring an increase in their durability during the cutting test. It was found that hardness and microhardness values increase to 15 % after ion nitriding, however, with a temperature increase of more than $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ they gradually decrease to their initial values. Flexural strength after ion nitriding increases by 27 %. The fractography of fractures in the T15K6 carbide surface layers after ion nitriding for 1 and 2 hours at different temperatures showed a very branched fracture structure on edges with a fragile pattern inside the material. The analysis of T15K6 carbide surface layer microstructures after ion nitriding showed that as the ion nitriding temperature increases, the size of conglomerate carbides in the surface layer decreases. The depth of the T15K6 nitrided layer is 1 to 7 μm . Certain regularities of the effect of various ion nitriding time and temperature conditions on the performance

characteristics of products made of TK group titanium-tungsten alloys are determined. At 600, 700, 800 °C ion nitriding temperatures and 1 to 8 hours isothermal exposure time, the increase in hardness, microhardness and tensile strength with lower wear was found when cutting T15K6 indexable carbide inserts. It is determined that as the ion nitriding time increases, intergranular destruction areas expand, while the intragranular areas shrink. In case of ion nitriding, a solid solution $(Ti_xW_x)(C_{1-y}N_y)$ and $(Co_{1-x}W_x)(C_{1-y}N_y)$ supersaturated with tungsten is formed and three and four component compounds are released in the surface layer.

Keywords: T15K6 indexable carbide inserts, high-temperature ion nitriding, formation of new phases, wear during cutting, X-ray analysis.

Bogoduhov S.I. — Dr. Sci. (Tech.), Prof., Department of materials science and technology materials, Orenburg State University (OSU) (460018, Russia, Orenburg, Pobeda ave., 13). E-mail: ogu@mailgate.ru.

Kozik E.S. — Cand. Sci. (Tech.), Associate professor, Department of materials science and technology materials, OSU. E-mail: ele57670823@yandex.ru.

Shvidenko E.V. — Cand. Sci. (Tech.), Lecturer, Department of materials science and technology materials, OSU. E-mail: tzvetkova.katia2016@yandex.

Citation: Bogodukhov S.I., Kozik E.S., Svidenko E.V. High-temperature ion nitriding of T15K6 indexable carbide inserts. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2019. No. 4. P. 30–39 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-4-30-39.

Введение

Твердые титановольфрамовые сплавы обладают рядом ценных свойств:

- высокие значения пределов прочности (при сжатии до 6000 Н/мм², при изгибе от 1000 до 2000 Н/мм²);
- повышенные твердость (от 80 до 92 HRA) и сопротивление изнашиванию;
- теплостойкость в пределах от 800 до 1000 °C;
- устойчивость к воздействию кислот и щелочей.

Эксплуатационные характеристики твердосплавных пластин зависят от технологии их производства, используемой изготовителями, и варьируются в широких пределах. Вопросам химико-термической обработки (цементации, азотирования, карбонитрации, нитроцементации, цианирования) твердых сплавов в научно-технической литературе уделено много внимания [1–21], однако есть вопросы и сложности в их техническом решении. Повышение прочности и износостойкости твердосплавного инструмента может быть обеспечено нанесением покрытий из нитридов, полученных осаждением из газовой фазы, физическим осаждением в вакууме и диффузионным насыщением. Градиентное изменение концентрации элементов покрытия ведет к изменению структуры и эксплуатационных свойств поверхности двухкарбидных твердых сплавов. Актуальными остаются вопросы формирования диффузионных слоев и их влияния на интенсивность изнашивания твердых сплавов.

Целью работы являлось определение влияния температуры и длительности ионного азотирования

твердого сплава марки T15K6 на элементный и фазовый составы, а также физико-механические и режущие свойства поверхностного слоя.

Методика исследований

В качестве объекта изучения выбраны 4-гранные неперетачиваемые пластины и штабики из сплава T15K6 состава, мас. %: 15TiC–79WC–6Co. Ионное азотирование (ИА) проводили в вакуумной печи НГВ 6/6-1. Температуру диссоциатора аммиака 850 ± 10 °C контролировали хромель-алюмелевой термопарой. Для очистки детали подавали напряжение 300–400 В, вызывая тлеющий разряд, и по мере очистки постепенно увеличивали его до 500 В. Время очистки составляло 1 ч. Детали нагревали до температуры изотермической выдержки в течение 3–4 ч, затем их охлаждали, не снимая разряд, до 280 °C в течение 1 ч. Ориентировочно время цикла (без изотермической выдержки) составляло 8 ч.

Схема процесса ионного азотирования приведена на рис. 1. При протекании процесса ИА более 3 ч, для исключения формирования обезуглероженной зоны, на подложку перед установкой твердосплавных пластин насыпали слой древесного угля толщиной от 1 до 2 мм.

Ионное азотирование твердосплавных пластин осуществляли при температурах газовой фазы 600 °C ($\tau = 1$ ч), 650 °C (1 ч), 700 °C (1 и 2 ч), 800 °C (2–8 ч).

Глубину азотированного слоя твердого сплава T15K6 определяли с использованием электронного микроскопа JEOL JCM-6000.

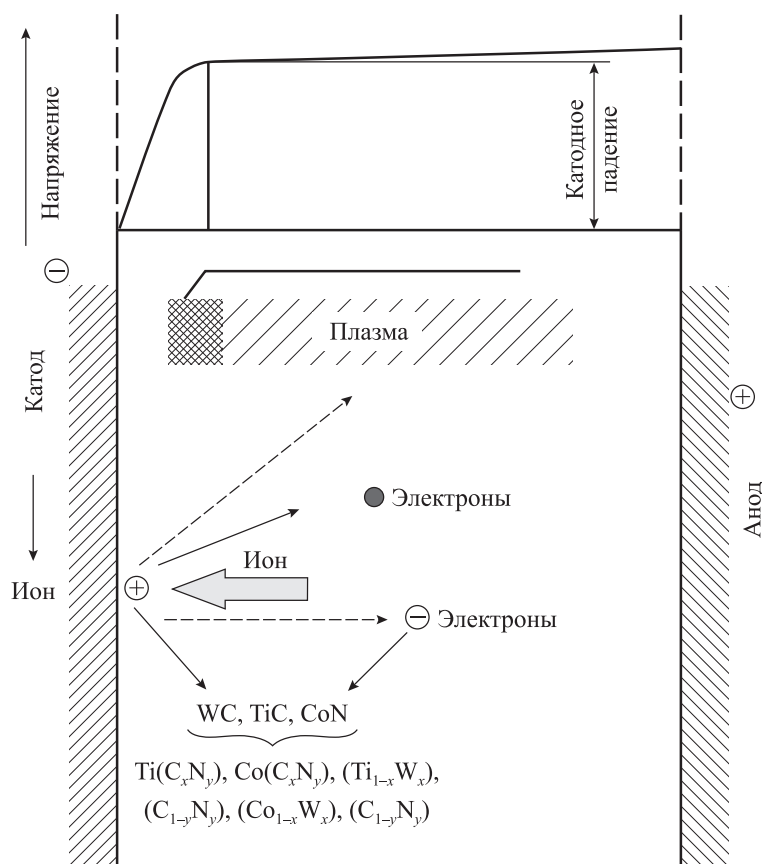


Рис. 1. Схема процессов на поверхности катода и анода при ионном азотировании

Твердость измеряли по методу Виккерса на твердомере HVS-10 с погрешностью ± 5 Н/мм². Определение микротвердости приповерхностного слоя до и после упрочнения проводили с помощью микротвердомера ПМТ-3 при нагрузке 100 г с погрешностью ± 5 Н/мм², а предел прочности — с погрешностью ± 2 %. Структуру исходных материалов до и после термообработки изучали на металлографическом микровизоре μ VIZO-MET-221 при увеличениях $500\times$ и $1000\times$, а также на растровом электронном микроскопе Jeol JCM-6000 ($1000\times$ — $3000\times$).

Пластины в исходном состоянии и после ионного азотирования подвергали испытаниям на износ при резании на токарно-винторезном станке модели 1А616 путем торцевого точения заготовок из сталей марок Ст 45 и 40ХН с феррит-перлитной структурой и твердостью 156—197 НВ и 167—207 НВ соответственно, имеющих наружный диаметр 160 мм и отверстие $\varnothing 20$ мм. Параметры режима резания были следующими: частота вращения заготовки $n = 355$ об/мин; глубина резания $t = 1$ мм; подача $S = 0,1$ мм/об. Результат изнашивания оп-

ределяли по изменению высоты пластин. После проведения цикла испытаний резанием (5 и 10 проходов) проводили измерения износа по передней ($h_{пп}$) и задней ($h_{зп}$) поверхностям.

Послойный рентгеноструктурный анализ (РСА) осуществляли с помощью рентгеновских дифрактометров ДРОН-4-07 и ДРОН-8 с большими возможностями разрешения (CoK_α -излучение). Подготовка поверхности образцов для исследования заключалась в следующем. Для удаления поверхностного слоя, полученного при спекании, образцы шлифовали на абразивном круге из зеленого карбида кремния и на шлифовальном круге из карбида кремния марки 62С 315СМ1К. Затем подготовленную поверхность шлифа подвергали электролитической полировке в смеси ортофосфорной (60 мл) и серной (10 мл) кислот. Для сплава Т15К6 применяли травление раствором красной кровяной соли ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), едкого калия (КОН) в дистиллированной воде в соотношении 1:1:10. Время травления составляло от 10 до 30 с. При этом также выявляли карбидную фазу.

Результаты и их обсуждение

Механические характеристики приповерхностного слоя после ионного азотирования приведены в табл. 1. Видно, что значения твердости и микротвердости увеличиваются после ИА до 15 %, однако с повышением температуры более 600 °С они постепенно уменьшаются до исходных. Предел прочности при изгибе после ИА возрастает на 27 %.

Результаты испытаний при резании твердого сплава Т15К6 представлены в табл. 2. Наименьший износ наблюдался при резании по передней поверхности после ИА длительностью 2 ч при $t = 800$ °С: его величина была в 3 раза меньше по сравнению с исходным состоянием твердого сплава.

Фрактографии изломов поверхностных слоев твердого сплава Т15К6 после ионного азотирования в течение 1 и 2 ч при различных температурах (рис. 2) показали, что по краям излом характери-

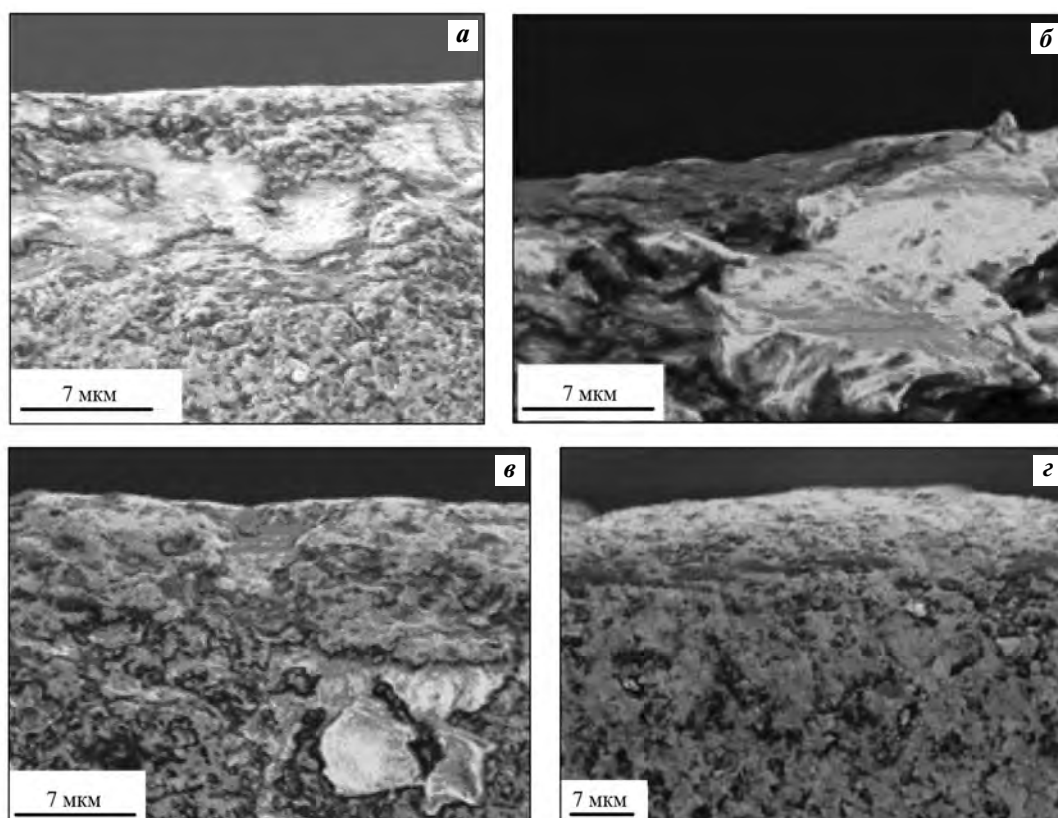


Рис. 2. Фрактография изломов в поверхностном слое твердого сплава Т15К6 после ионного азотирования в течение 1 ч при $t = 600$ °С (а), 650 °С (б) и 700 °С (в), а также 2 ч при 800 °С (г)

Таблица 1

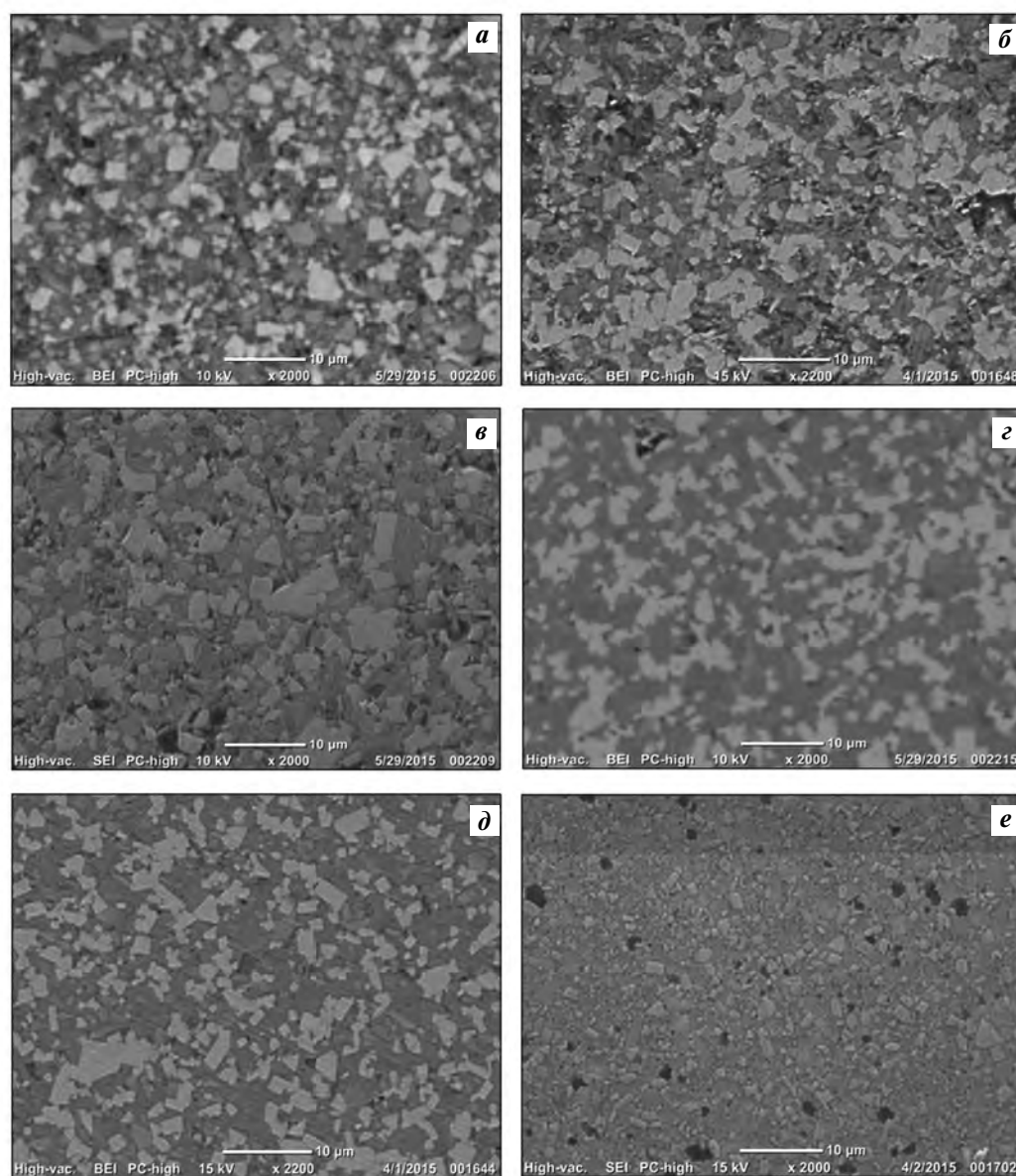
Механические свойства сплава Т15К6 в зависимости от температуры ионного азотирования

$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$	$HV_{30}, \text{Н/мм}^2$	$HV_{0,1}, \text{Н/мм}^2$	$\sigma_{\text{изг}}, \text{Н/мм}^2$
Исх.	—	1350–1400	15500	1270
600	1	1620	16400	1400
650	1	1620	16700	1420
700	1	1570	16100	1510
700	2	1520	15800	1550
800	2	1500	15500	1540
	4	1480	15300	1510
	8	1460	15000	1480

Таблица 2

Величина износа твердого сплава Т15К6 в зависимости от температуры ионного азотирования

Образец	$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$	Число проходов по Ст 45/40ХН			
			5		10	
			$h_{\text{пп}}, \text{мм}$	$h_{\text{зп}}, \text{мм}$	$h_{\text{пп}}, \text{мм}$	$h_{\text{зп}}, \text{мм}$
Исходный	—	—	0,5/0,6	0,16/0,18	0,6/0,7	0,2/0,25
После ионного азотирования	600	1	0,3/0,4	0,12/0,15	0,58/0,6	0,18/0,2
	650	1	0,28/0,3	0,1/0,13	0,3/0,33	0,12/0,16
	700	1	0,22/0,25	0,08/0,1	0,26/0,3	0,1/0,14
	700	2	0,18/0,2	0,04/0,06	0,2/0,3	0,08/0,1
	800	2	0,14/0,16	0,02/0,22	0,18/0,2	0,06/0,08

**Рис. 3.** Микроструктуры твердого сплава Т15К6 после ионного азотирования в различных режимах (×2000)*a* – исходный; *б* – $t = 600 ^\circ\text{C}$, $\tau = 1 \text{ ч}$; *в* – $650 ^\circ\text{C}$, 1 ч ; *г* – $700 ^\circ\text{C}$, 1 ч ; *д* – $700 ^\circ\text{C}$, 2 ч ; *е* – $800 ^\circ\text{C}$, 2 ч

зуется сильно разветвленной линейчатой структурой, а внутри материала наблюдается картина хрупкого излома. С увеличением длительности ИА площади участков межзеренного разрушения увеличиваются, а внутризеренного уменьшаются.

Микроструктуры поверхностного слоя твердого сплава Т15К6 после ИА, полученные на микроскопе JEOL JCM-6000, представлены на рис. 3.

Видно, что с повышением температуры ионного азотирования размеры карбидов-конгломератов в поверхностном слое уменьшаются. Глубина азотированного слоя сплава Т15К6 составляет от 1 до 7 мкм (рис. 4).

Определение фазового состава проводили с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-8 с большими возможностями разрешения. Рентге-

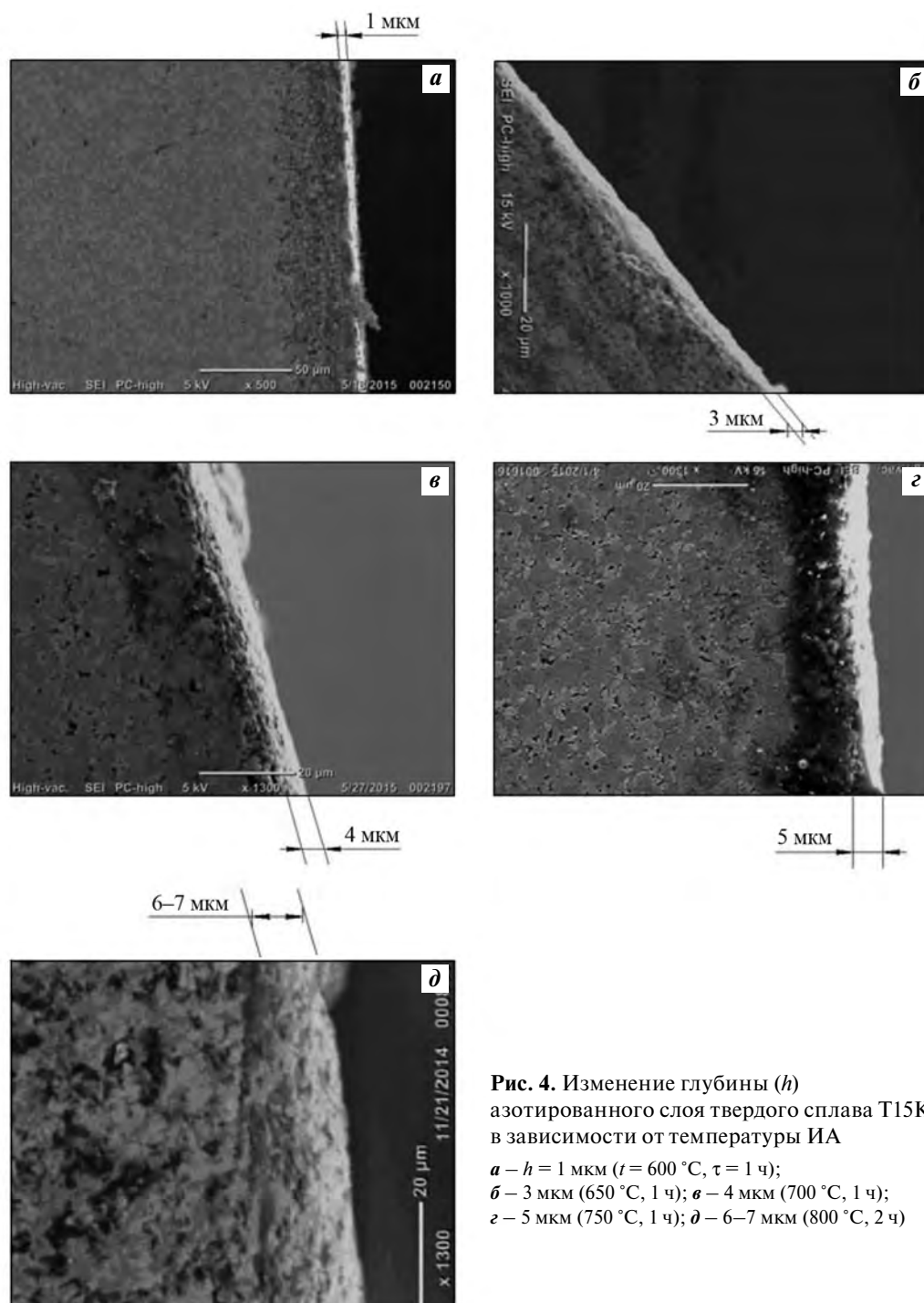


Рис. 4. Изменение глубины (h) азотированного слоя твердого сплава Т15К6 в зависимости от температуры ИА

a – $h = 1$ мкм ($t = 600$ °C, $\tau = 1$ ч);
б – 3 мкм (650 °C, 1 ч); **в** – 4 мкм (700 °C, 1 ч);
г – 5 мкм (750 °C, 1 ч); **д** – 6–7 мкм (800 °C, 2 ч)

Таблица 3

Фазовый состав твердого сплава T15K6 после различных режимов ионного азотирования

Режим ИА	Ti(C _x N _y)	Co(C _x N _y)	(Ti _{1-x} W _x)(C _{1-y} N _y)	(Co _{1-x} W _x)(C _{1-y} N _y)
600 °С, 1 ч	Ti(C _{0,6} N _{0,4})	Co(C _{0,6} N _{0,4})	(Ti _{0,4} W _{0,6})(C _{0,6} N _{0,4})	(Co _{0,55} W _{0,45})(C _{0,6} N _{0,4})
650 °С, 1 ч	Ti(C _{0,6} N _{0,4})	Co(C _{0,4} N _{0,6})	—	(Co _{0,5} W _{0,5})(C _{0,5} N _{0,5})
700 °С, 1 ч	Ti(C _{0,9} N _{0,1})	Co(C _{0,1} N _{0,9})	—	(Co _{0,6} W _{0,4})(C _{0,3} N _{0,7})
700 °С, 2 ч	Ti(C _{0,6} N _{0,4})	Co(C _{0,9} N _{0,1})	—	(Co _{0,7} W _{0,3})(C _{0,2} N _{0,8})
800 °С, 2 ч	Ti(C _{0,6} N _{0,4})	Co(C _{0,8} N _{0,2})	—	(Co _{0,8} W _{0,2})(C _{0,1} N _{0,9})
800 °С, 4 ч	Ti(C _{0,6} N _{0,4})	Co(C _{0,8} N _{0,2})	—	(Co _{0,9} W _{0,1})(C _{0,2} N _{0,8})
800 °С, 8 ч	Ti(C _{0,9} N _{0,1})	Co(C _{0,6} N _{0,4})	(Ti _{0,4} W _{0,6})(C _{0,6} N _{0,4})	—
	0,6 ≤ x ≤ 0,9	0,1 ≤ x ≤ 0,9	x = 0,6	0,1 ≤ x ≤ 0,5
	0,1 ≤ y ≤ 0,4	0,1 ≤ y ≤ 0,9	y = 0,4	0,4 ≤ y ≤ 0,9

Таблица 4

Периоды, размеры блоков и микродеформации кристаллической решетки различных фаз твердого сплава T15K6

Режим ИА	a, нм			$\Delta a/a \cdot 10^{-3}$	D, нм
	Ti(CN)	WC	Co ₂ (C)		
Исх.	0,4124	0,2656	0,3354	0,07	14
600 °С, 1 ч	0,4158	0,2791	0,3376	0,08	15
650 °С, 1 ч	0,4146	0,2798	0,3375	0,12	22
700 °С, 1 ч	0,4144	0,2764	0,3478	0,11	22
700 °С, 2 ч	0,4096	0,2799	0,3526	0,12	22
800 °С, 2 ч	0,4145	0,2759	0,3474	0,12	11
800 °С, 4 ч	0,4147	0,2706	0,3386	0,12	11
800 °С, 8 ч	0,4164	0,2785	0,3473	0,12	13

ноструктурным анализом азотированного сплава T15K6 установлено, что диффузионная зона состоит из внешних слоев Ti(CN) и (TiW)(CN) и слоев (CoW)(CN), Co(CN), примыкающих к основе (табл. 3). С повышением температуры и длительности ИА происходят образование фаз тройного состава и изменение индексов элементов.

Результаты расчета периода (a), микродеформаций ($\Delta a/a$) и размеров блоков (D) кристаллической решетки различных фаз твердого сплава T15K6 после ионного азотирования по различным режимам приведены в табл. 4. Видно, что с ростом температуры и длительности ИА значения периода кристаллической решетки фаз Ti(CN), WC и Co₂(C) увеличиваются, а размеры блоков уменьшаются.

Проведенный рентгеноструктурный анализ (РСА) поверхностного слоя твердого сплава T15K6 после ионного азотирования показал увеличение фазы WC, период кристаллической решетки которой составил $a = 0,2706 \pm 0,01$ нм, а также изменение содержания фазы TiC (~15 %) с $a = 0,4146 \pm 0,05$ нм. Таким образом, период кристаллической решетки для T15K6 незначительно растет. При этом дифракционные пики у WC почти в 2 раза шире, чем у TiC, что может быть вызвано неравномерным распределением азота в решетке или ее высокой насыщенностью дефектами. Формирование соединения TiC_xN_y рентгенографически выглядит как постепенное слияние парных пиков TiC и TiN в тройные карбиды (рис. 5).

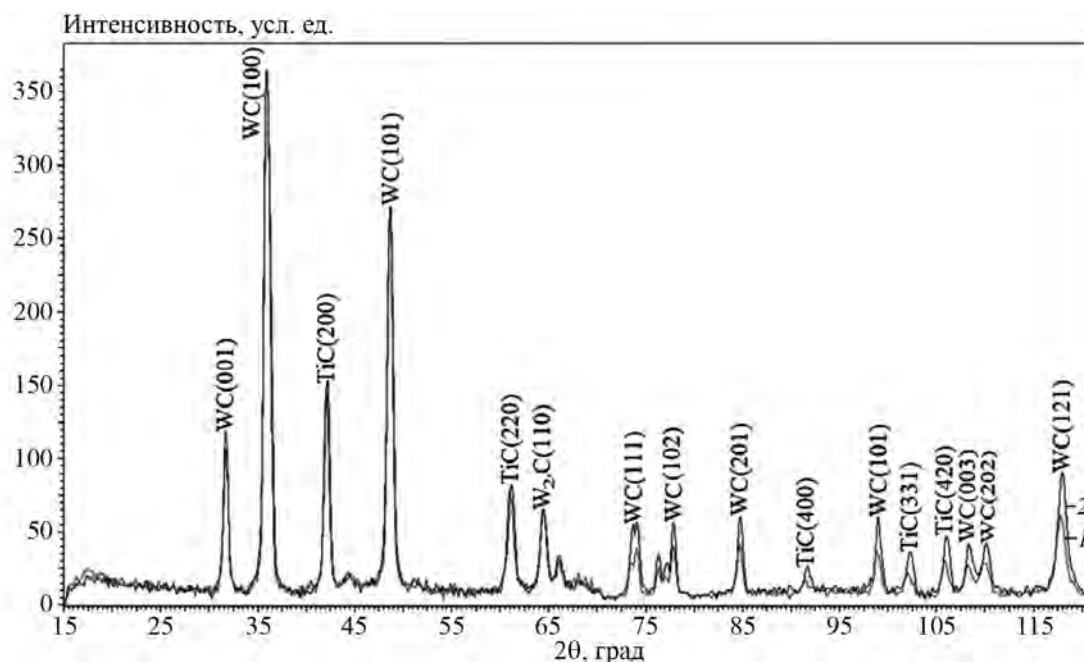


Рис. 5. Рентгенограммы твердого сплава Т14К8, полученные на дифрактометре ДРОН-4-07

1 – исходный образец, 2 – после ионного азотирования

Результаты рентгенофазового анализа твердых сплавов после ионного азотирования показали наличие триплетных пиков, что связано с образованием нескольких систем твердых растворов с одним типом кристаллической решетки, но с различными параметрами, вследствие различного содержания легирующего элемента (N).

Таким образом, при ионном азотировании происходит формирование пересыщенного вольфрамом твердого раствора $(\text{Ti}_{1-x}\text{W}_x)(\text{C}_{1-y}\text{N}_y)$ и $(\text{Co}_{1-x}\text{W}_x)(\text{C}_{1-y}\text{N}_y)$, что приводит к образованию фаз тройного и двойного составов повышенной твердости в поверхностном слое сплава Т15К6. Это обеспечивает увеличение микротвердости до 13 % и уменьшение износа при резании в 2–3 раза.

Выводы

1. Установлено, что с повышением температуры ионного азотирования с 600 до 800 °С происходит незначительное увеличение твердости и микротвердости, но при этом износ при резании снижается до 3 раз за счет активации процесса насыщения атомарным азотом и образования карбонитридов.

2. Фрактография изломов поверхностных слоев твердого сплава Т15К6 после ИА при различных температурах свидетельствует о сильно раз-

ветвленной линейчатой структуре по краям, а внутри материала наблюдается картина хрупкого излома. С увеличением длительности ионного азотирования площади участков межзеренного разрушения увеличиваются, а внутризеренного уменьшаются.

3. Исследовано влияние режимов ионного азотирования на особенности формирования структуры с образованием поверхностного слоя толщиной от 1 до 7 мкм, в котором формируется пересыщенный вольфрамом твердый раствор из 3- и 4-компонентных соединений $(\text{Ti}_{1-x}\text{W}_x)(\text{C}_{1-y}\text{N}_y)$ и $(\text{Co}_{1-x}\text{W}_x)(\text{C}_{1-y}\text{N}_y)$, обеспечивающий понижение износа в 3 раза при высокотемпературном (800 °С) ионноазотировании твердых сплавов группы ТК.

Литература/References

1. Zhang Li., Wang Yuan-Jie., Yu Xian-Wang., Chen Shu., Xiong Xiang-Jin. Crack propagation characteristic and toughness of functionally graded WC—CO cemented carbide. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2008. Vol. 26. No. 4. P. 295–300.
2. Шишковский И.В. Расчет тепловых полей при обработке материалов КПЭ в среде MATHCAD: Метод. указания к лаб. работам. Самара: СГУ, 2003. С. 28–35.

- Chichkovskii I.V.* Calculation of heat fields during processing of KPI materials in the MATHCAD environment. Samara: SGY, 2003. P. 28—35 (In Russ.).
3. *Colovcan V.T.* Some analytical consequences of experiment data on properties of WC—Co hard metals. *Int J. Refract. Met. Hard Mater.* 2008. Vol. 26. No. 4. P. 301—305.
4. *Guo Zhixing, Xiong Ji, Yang Mei, Jiang Cijin.* WC—TiC—Ni cemented carbide with enhanced properties. *J. Alloys and Compnd.* 2008. Vol. 465. No. 1-2. P. 157—162.
5. *Купарисов С.С., Левинский Ю.В.* Азотирование тугоплавких металлов. М.: Металлургия, 1972.
Kiparisov S.S., Levinskii Yu.V. Nitriding of refractory metals. Moscow: Metallurgiya, 1972 (In Russ.).
6. *Панов В.С., Чувиллин А.М.* Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них: Учеб. пос. для вузов. М.: МИСиС, 2001.
Panov V.S., Chyvilin A.M. Technology and properties of sintered hard alloys and their products. Moscow: MISIS, 2001 (In Russ.).
7. *Lakhotkin Yu.V.* Chemical deposition of nanostructured tungsten and tungsten-alloy coatings from gas phase. *Prot. Met. Phys. Chem.* 2008. Vol. 44. P. 319—332.
8. *Berov Z.Zh., Karamurзов B.S., Tlibekov A.Kh., Yakhutlov M.M.* Selection of a coating material for diamond grits and optimization of its thickness. *J. Superhard Mater.* 1998. Vol. 5. P. 55—61.
9. *Endler I., Leonhardt A., Scheibe H.-J., Born R.* Interlayers for diamond deposition on tool materials. *Diamond Relat. Mater.* 1996. Vol. 5. P. 299—303.
10. *De Oliveira L.J., Cabral S.C., Filgueira M.* Study hot pressed Fe-diamond composites graphitization. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2012. Vol. 35. P. 228—234.
11. *Hell J., Chirtoc M., Eisenmenger-Sittner C., Hutter H., Kornfeind N., Kijamnajsuk P., Kitzmantel M., Neubauer E., Zellhofer K.* Characterisation of sputter deposited niobium and boron interlayer in the copper—diamond system. *Surf. Coat. Technol.* 2012. Vol. 208. P. 24—31.
12. *Qiu W.Q., Liu Z.W., He L.X., Zeng D.C., Mai Y.-W.* Improved interfacial adhesion between diamond film and copper substrate using a Cu(Cr)—diamond composite interlayer. *Mater. Lett.* 2012. Vol. 81. P. 155—157.
13. *Ma Zh., Wang J., Wu Q., Wang Ch.* Preparation of flat adherent diamond films on thin copper substrates using a nickel interlayer. *Surf. Coat. Technol.* 2002. Vol. 155. P. 96—101.
14. *Huang Y., Xiao H., Ma Zh., Wang J., Pengzhao Gao.* Effects of Cu and Cu/Ti interlayer on adhesion of diamond film. *Surf. Coat. Technol.* 2007. Vol. 202. P. 180—184.
15. *Zhang Z., Chen D.L.* Contribution of Orowan strengthening effect in particulate-reinforced metal matrix nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. A.* 2008. Vol. 483. P. 148—152.
16. *Zaitsev A.A., Kurbatkina V.V., Levashov E.A.* Features of the effect of nanodispersed additives on the sintering process and properties of powdered cobalt alloys. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2008. Vol. 49. No. 2. P. 120—126.
17. *Zaitsev A.A., Kurbatkina V.V., Levashov E.A.* Features of the influence of nanodispersed additions on the process of and properties of the Fe—Co—Cu—Sn sintered alloy. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2008. Vol. 49. No. 5. P. 414—419.
18. *Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Zaitsev A.A.* Improved mechanical and tribological properties of metal-matrix composites dispersion-strengthened by nanoparticles. *Materials.* 2010. No. 3. P. 97—109.
19. *Zaitsev A.A., Sidorenko D.A., Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Andreev V.A., Rupasov S.I., Sevast'yanov P.V.* Diamond tolls in metal bonds dispersion-strengthened with nanosized particles for cutting highly reinforced concrete. *J. Superhard Mater.* 2010. Vol. 34. No. 6. P. 423—431.
20. *Zaitsev A.A., Sidorenko D.A., Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Rupasov S.I., Andreev V.A., Sevast'yanov P.V.* Designing and application of a dispersion-reinforced binder based on Cu—Ni—Fe—Sn alloy for cutting tools made of ultra-hard materials. *J. Superhard Mater.* 2012. Vol. 34. No. 4. P. 270—280.
21. *Tokova L.V., Zaitsev A.A., Kurbatkina V.V., Levashov E.A., Sidorenko D.A., Andreev V.A.* Features of the influence of ZrO₂ and WC nanodispersed additives on the properties of metal matrix composite. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2014. Vol. 55. No. 2. P. 186—190.
22. *Богодухов С.И.* Материаловедение. М.: Машиностроение, 2015.
Bohodukhiv S.I. Materials Science. Moscow: Mashinostroenie, 2015 (In Russ.).
23. *Бондаренко В.А.* Обеспечение качества и улучшение характеристик режущих инструментов. М.: Машиностроение, 2000.
Bondarenko V.A. Quality assurance and improvement of characteristics of cutting tools. Moscow: Masinostroenie, 2000 (In Russ.).
24. *Либенсон Г.А.* Процессы порошковой металлургии. М.: Изд-во МИСиС, 2001. Т. 1.
Libenson G.A. Powder metallurgy processes. Moscow: MISIS, 2001. Vol. 1 (In Russ.).

25. Реченко Д.С., Попов А.Ю. Способ обработки сверхтвердых материалов: Пат. 2440229 (РФ). 2012.
Redchenko D.S., Popov A.Yu. Method for processing superhard materials: Pat. 2440229 (RF). 2012 (In Russ.).
26. Соколов А.Г. Способ обработки твердосплавного инструмента: Пат. 2509173 (РФ). 2014.
Sokolov A.G. Method for machining carbide tools: Pat. 2509173 (RF). 2014 (In Russ.).
27. Чеховой А.Н., Бельков О.В., Прокопова Т.И. Способ химико-термической обработки изделий из твердого сплава и стали: Пат. 2231573 (РФ). 2004.
Chexovoi A.N., Belkov O.V., Prokopova T.I. Method of chemical-thermal treatment of products from hard alloy and steel: Pat. 2231573 (RF). 2004 (In Russ.).
28. Осколкова Т.Н., Будовских Е.А. Способ поверхностного упрочнения вольфрамокобальтового твердосплавного инструмента: Пат. 2398046 (РФ). 2010.
Oskolkova T.N., Budovskikh E.A. The method of surface hardening of tungsten-cobalt carbide tools: Pat. 2398046 (RF). 2010 (In Russ.).
29. Хиндрик Э. Пластина с покрытием для режущего инструмента для обточки сталей: Пат. 2536014 (РФ). 2014.
Hindrik E. Plate with a coating for cutting tools for turning steels: Pat. 2536014 (RF). 2014 (In Russ.).
30. Кабанов А.В., Федоров С.В., Вислагузов А.А., Павлов М.Д. Способ упрочнения изделий из твердых сплавов: Пат. 2501865 (РФ). 2013.
Kabanov A.V., Fedotov S.V., Vislagysov A.A., Pavlov M.D. Method of hardening of products from hard alloys: Pat. 2501865 (RF). 2013 (In Russ.).
31. Савостиков В.М., Сергеев С.М., Пинжин Ю.П. Способ комбинированной ионно-плазменной обработки изделий из сталей и твердых сплавов: Пат. 2370570 (РФ). 2009.
Savostikov V.M., Sergeyev S.M., Pingzhin Yu.P. The method of combined ion-plasma treatment of products from steels and hard alloys: Pat. 2370570 (RF). 2009 (In Russ.).

ИЗУЧЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В СУБМИКРООБЪЕМАХ ЛАТУНИ ЛС59-1А

© 2019 г. Г.А. Ткачук, В.А. Мальцев, О.А. Чикова

Уральский федеральный университет (УрФУ)
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 14.11.18 г., доработана 05.03.19 г., подписана в печать 09.03.19 г.

Изучены микроструктура и механические свойства в субмикрообъемах свинцовой латуни марки ЛС59-1А. С использованием растровой электронной микроскопии (EDS) проведен металлографический анализ микроструктуры исследуемых образцов. Выявлено, что в микроструктуре латуни ЛС 59-1А наряду с основными фазами (α -твердый раствор легирующих элементов в меди и β -фаза – твердый раствор на основе электронного соединения CuZn) также содержатся глобулярные включения свободного свинца (1–2 об.%), которые локализируются по границам зерен и в междендритных областях. Кроме того, в микроструктуре обнаружены экзогенные неметаллические включения CuO + ZnO и поры. Оксидные включения и соединения, содержащие железо и марганец, локализованы по границам раздела α - и β -фаз. Методом наноиндентирования измерены твердость (H) и модуль Юнга α - и β -фаз. Обнаружено несущественное различие значений H для дендритов α -фазы по отношению к междендритному пространству β -фазы, что свидетельствует о высокой степени однородности механических свойств слитка ЛС59-1А. Расчет дополнительного давления, которое возникает на границе α - и β -фаз при нагружении материала внешней силой из-за различия модулей Юнга, показал, что оно в 23 раза превышает внешнее усилие, что может служить причиной разрушения слитков латуни ЛС59-1А при механической обработке. Полученные результаты обсуждаются с позиций современных представлений о металлографическом методе контроля качества слитков латуни в условиях промышленного производства.

Ключевые слова: латунь, слиток, механические свойства в субмикрообъемах, микроструктура, электронная растровая микроскопия, EDS-анализ, наноиндентирование.

Ткачук Г. А. — ст. преподаватель кафедры метрологии, стандартизации и сертификации УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: g.tkachuk@urfu.ru.

Мальцев В. А. — докт. техн. наук, проф., директор УПЦ «Проектный институт» УрФУ. E-mail: v.a.maltsev@urfu.ru.

Чикова О.А. — докт. физ.-мат. наук, профессор кафедры физики УрФУ. E-mail: chik63@mail.ru; o.a.chikova@urfu.ru.

Для цитирования: Ткачук Г.А., Мальцев В.А., Чикова О.А. Изучение микроструктуры и механических свойств в субмикрообъемах латуни ЛС59-1А. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2019. No. 4. С. 40–47.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-4-40-47.

Tkachuk G.A., Maltsev V.A., Chikova O.A.

Research of microstructure and mechanical properties in LS59-1A brass submicrovolumes

The study covers the microstructure and mechanical properties in submicrovolumes of LS59-1A lead brass. Scanning electron microscopy (EDS) was used for metallographic analysis of the studied sample microstructures. It was found that the LS 59-1A brass microstructure along with the main phases (α phase – solid solution of alloying elements in copper and β phase – solid solution based on the CuZn electronic compound) also contains globular inclusions of free lead (1–2 vol.%) localized on grain boundaries and in interdendritic regions. In addition, exogenous nonmetallic inclusions of CuO + ZnO and pores were found in the microstructure. Oxide inclusions and compounds containing iron and manganese are localized at the boundaries of α and β phases. A nanoindentation method was used to study hardness (H) and Young's modulus of α and β phases. An insignificant difference was found between H values for α phase dendrites with respect to the β phase interdendritic space indicating higher homogeneity of LS59-1A ingot mechanical properties. Calculation of additional pressure that occurs at the interface of α and β phases when external force is applied to the material due to a difference in Young's moduli showed that it is 23 times higher than external force, which can cause destruction of LS59-1A brass ingots during machining. The results obtained are discussed from the standpoint of modern ideas about the metallographic method used to control brass ingot quality under industrial production conditions.

Keywords: brass, ingot, mechanical properties in submicrovolumes, microstructure, scanning electron microscopy, EDS analysis, nanoindentation.

Tkachuk G.A. — Senior lecturer, Department of metrology, standardization and certification, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Eltsin (UrFU) (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 19).
E-mail: g.tkachuk@urfu.ru.

Maltsev V.A. — Dr. Sci. (Tech.), Prof., Director of Design Institute, UrFU. E-mail: v.a.maltsev@urfu.ru.

Chikova O.A. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Department of physics, UrFU.
E-mail: chik63@mail.ru; o.a.chikova@urfu.ru.

Citation: Tkachuk G.A., Maltsev V.A., Chikova O.A. Research of microstructure and mechanical properties in LS59-1A brass submicrovolumes. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2019. No. 4. P. 40–47 (In Russ.).
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-4-40-47.

Введение

Согласно ГОСТ 15527-2004 латунь ЛС59-1 содержит 57–60 % Cu, 37,05–42,2 % Zn и 0,8–1,9 % Pb, а также не более 0,75 % примесей. В ее микроструктуре наряду с основными фазами (α -твердый раствор легирующих элементов в меди и β -фаза — твердый раствор на основе электронного соединения CuZn) содержатся частицы свободного свинца (1–2 об.%) [1–5], которые локализуются главным образом на границах зерен или в междендритных областях, так как свинец практически не растворим в твердой меди и всегда присутствует в литых и деформируемых материалах в виде темных вкраплений овальной формы. Латунь ЛС59-1 хорошо обрабатывается давлением и резанием. Эти характеристики определяет свинец, входящий в ее состав в качестве легирующего элемента. На обрабатываемость латуни ЛС59-1 резанием влияет распределение включений Pb в микроструктуре [6]. При уменьшении количества свинца наблюдается снижение обрабатываемости, повышение силы резания и увеличение длины стружки [7]. Показано [8], что ухудшение трения при резании обусловлено присутствием на границе раздела пленки, богатой свинцом, с низкой прочностью на сдвиг. Предполагается [8], что значительное снижение пластичности связано с малой когезионной энергией раздела свинец—латунь.

Влияние примесей таких элементов, как кремний, железо, марганец, олово и висмут, на микроструктуру и обрабатываемость свинцовистых латуней исследовано в [9–12], особенно в контексте требований экологов о производстве латуней без свинца [13, 14]. Например, в работе [12] показано, что степень обрабатываемости латуни Cu—Zn—Pb возрастает с добавлением Mn. Изучение микроструктуры и твердости образцов $\alpha + \beta$ -латуней, полученных методом равноканального углового

прессования, выявило неоднородность кристаллического строения: повышенную плотность дислокаций в α -фазе по сравнению с β -фазой, а также более высокую твердость β -фазы, что обусловлено упорядочением, которое препятствует ее деформации [15].

В настоящей работе предложено оценивать обрабатываемость двухфазного слитка на основании опытных данных о модуле Юнга (E , ГПа) и твердости (H , ГПа), измеренных путем наноиндентирования. Метод оценки обрабатываемости двухфазного слитка основан на расчете величины дополнительного давления (P_r) [16, 17], которое возникает на границе α - и β -фаз при нагружении материала внешней силой. Давление P_r возникает из-за разницы в модулях упругости α - и β -фаз и может служить причиной разрушения слитков латуни при механической обработке. В работе [18] предложена модель, представляющая латунь как композит α - и β -фаз с разными деформационными свойствами, а в [19] с ее помощью описаны условия развития трещин междендритного скола при незначительной деформации металла, отличных от трещин, появляющихся в результате коррозии. Авторы [20–22] использовали наноиндентирование как эффективный метод для точного измерения механических свойств отдельных фаз в многофазных сплавах, а в [23, 24] описан опыт изучения этим способом механических свойств различных микроструктурных зон латуней.

Цель настоящей работы состояла в металлографическом исследовании микроструктуры слитков латуни ЛС 59-1А средствами растровой электронной микроскопии, в том числе микрорентгено-спектрального анализа, для обнаружения дефектов технологического происхождения и контроля качества в условиях ПАО «Ревдинский завод по обработке цветных металлов» (РЗОЦМ, Свердлов-

ловская обл.). Ранее [25, 26] такое исследование было выполнено с помощью оптической микроскопии и обнаружены дефекты технологического происхождения трех типов: экзогенные неметаллические включения, включения ликвационного происхождения, несплошности и поры. В настоящее время качество промышленных заготовок из латуни ЛС59-1А на РЗОЦМ оценивается методом визуального осмотра для выявления поверхностных дефектов по требованиям ГОСТ 32597-2013 и с использованием вихретокового дефектоскопа фирмы «Foerster» [27].

С целью выявления возможных причин разрушения слитков латуни ЛС59-1А при механической обработке авторы настоящей работы, используя метод наноиндентирования, определили твердость и модуль Юнга основных фазовых составляющих: α -твердого раствора легирующих элементов в меди и β -фазы на основе электронного соединения CuZn, что позволило провести оценку механической обрабатываемости слитка.

Материалы и методика эксперимента

Объектами исследования были образцы латуни ЛС59-1А, отобранные от промышленных заготовок в условиях РЗОЦМ. Морфологию поверхности образцов изучали с помощью аналитического автоэмиссионного растрового электронного микроскопа Merlin («Carl Zeiss», Германия). Визуализацию морфологии поверхности осуществляли с использованием детектора вторичных электронов

Эвернхарта—Торнли. Обработку и анализ полученных данных проводили с помощью программного средства SmartSEM («Carl Zeiss»).

Механические свойства — модуль Юнга и твердость — основных фаз (α -твердый раствор легирующих элементов в меди и β -фаза — твердый раствор на основе электронного соединения CuZn) определяли методом наноиндентирования с помощью НаноСкан-4Д («ТИСНУМ», Россия) в соответствии с требованиями ГОСТ Р8.748-2011 (ISO 14577). В экспериментах применяли зондовый датчик, в качестве рабочей части которого используется алмазная призма Берковича. Для управления работой НаноСкан-4Д использовали ПО NanoScan Device, а для получения, хранения и статистической обработки результатов измерений — ПО NanoScan Viewer.

Измерения проводили в условиях непрерывного нагружения линейно нарастающей во времени нагрузкой до 50 мН при комнатной температуре. Нагружение и разгрузка индентора, а также запись диаграммы $P-h$ (прикладываемая нагрузка — глубина внедрения индентора) осуществлялись автоматически. Нанотвердость и модуль Юнга дендритов определяли в результате 50 измерений для каждой из фаз. Размер отпечатка индентора измеряли при наибольшей глубине погружения индентора. Максимальная глубина отпечатка при нагрузке 10 мН составляла 300 нм (рис. 1).

Для обработки результатов механических испытаний материала в субмикрорежимах использовали метод Оливера и Фара [28]. Значения твердо-

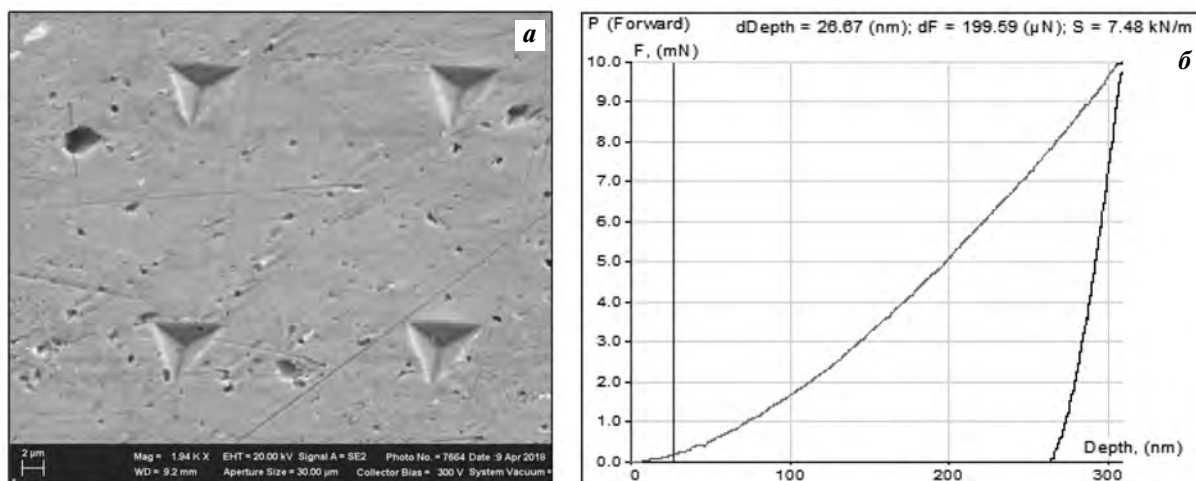


Рис. 1. Микроструктура латуни ЛС59-1А с изображениями индентов (а) и типичный протокол измерений для α -фазы (б)

сти рассчитывали как отношение максимальной нагрузки к площади проекции невосстановленного отпечатка:

$$H = \frac{P}{F},$$

где P — нагрузка на индентор, мН; F — площадь поверхности отпечатка твердости на поверхности образца, мм².

Определенная таким способом величина H равна среднему давлению на контактную поверхность индентор—образец. Для каждой выбранной области поверхности образца получали оптическое изображение, по цвету идентифицировали две основные фазы (α -твердый раствор легирующих элементов в меди и β -фаза на основе CuZn) и намечали области идентификации.

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты исследования микроструктуры латуни ЛС59-1А средствами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и микроанализа (EDS) представлены на рис. 2 и 3. В микроструктуре слитка наряду с основными фазами (α -твердый раствор легирующих элементов в меди и β -фаза на основе CuZn) обнаружены частицы свободного свинца (1–2 об.%) (см. рис. 2) [10–14]. Они локализуются главным образом на границах зерен или в междендритных областях, так как свинец практически не растворим в твердой меди и всегда присутствует в литых и деформируемых материалах в виде темных вкраплений овальной формы.

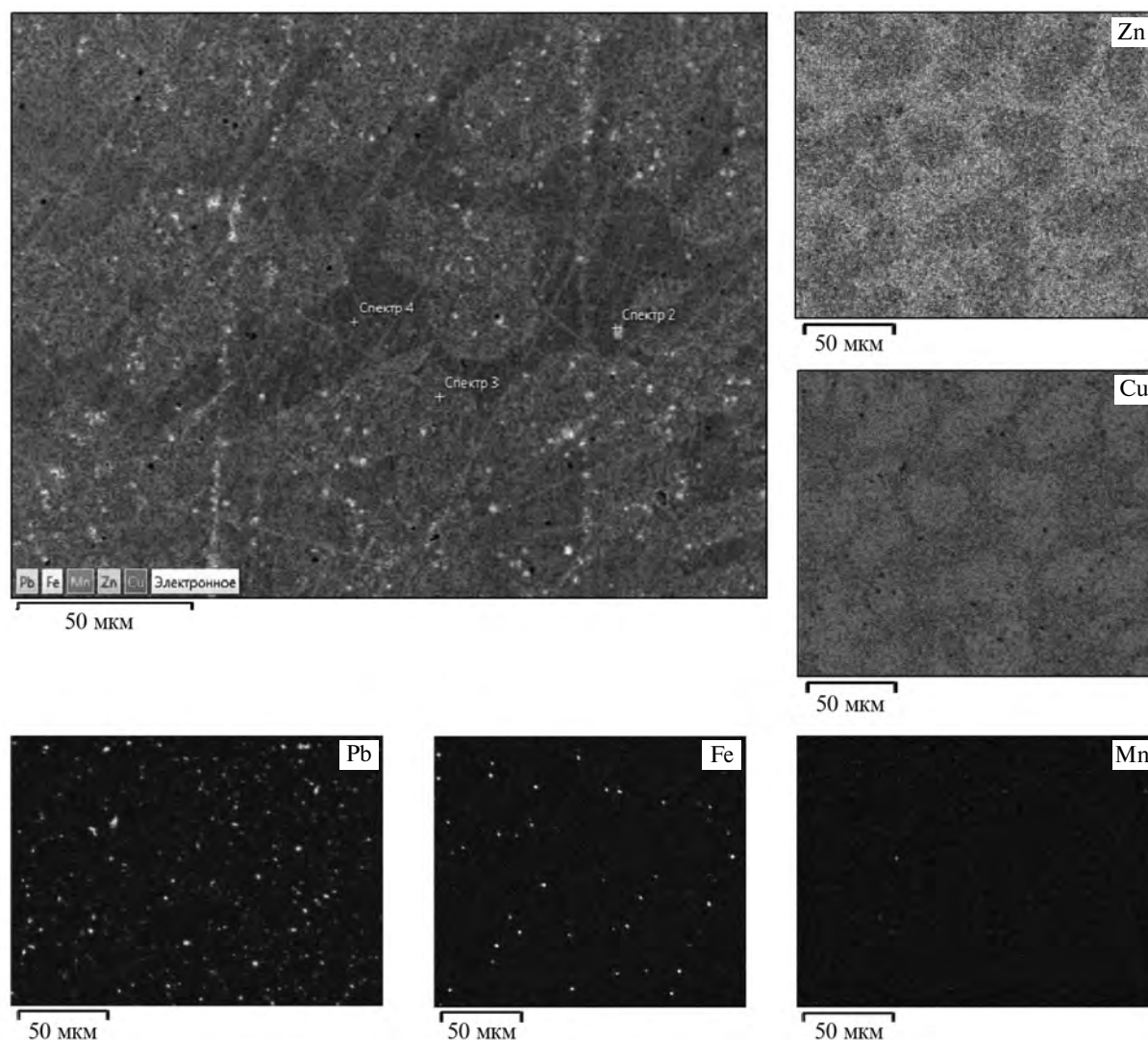


Рис. 2. Микроструктура слитка латуни ЛС59-1А и результаты EDS-анализа в виде карт распределения элементов

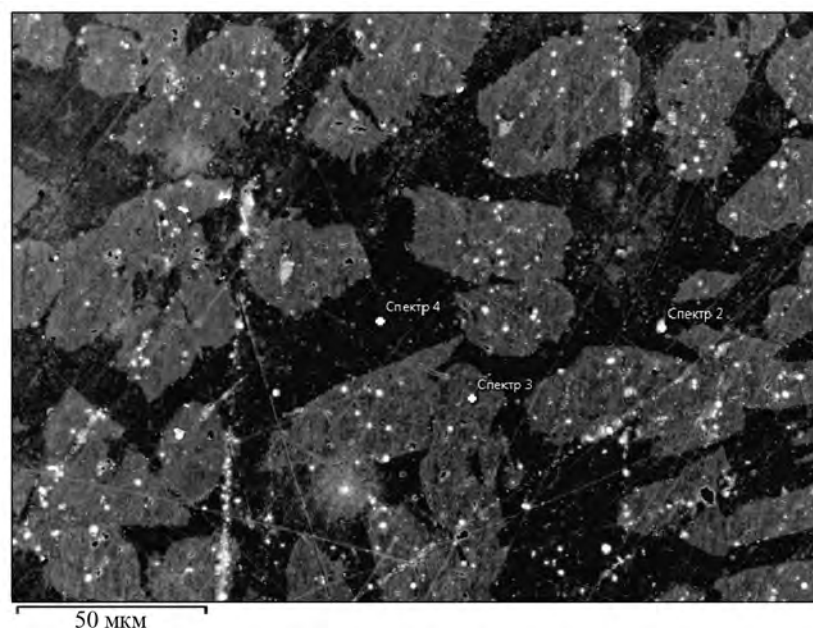


Рис. 3. РЭМ-изображение микроструктуры латуни ЛС59-1А в обратнорассеянных электронах и идентификация фаз по химическому составу

Наименование	Содержание, ат.%			
	Zn	Cu	Pb	O
α -фаза (спектр 3)	36,8	63,2	—	—
β -фаза (спектр 4)	40,8	54,2	5,0	—
Оксидные включения (спектр 2)	36,2	46,3	—	17,5

В микроструктуре слитка латуни ЛС59-1А также обнаружены поры и экзогенные неметаллические включения сложного комплексного состава $\text{CuO} + \text{ZnO}$. Оксидные включения и соединения, содержащие железо и марганец, локализованы по границам раздела α - и β -фаз. Экзогенные неметаллические включения и поры в латунях резко ухудшают их механические свойства, снижают прочность и пластичность. В местах их локализации возникают очаги коррозии [25, 26].

Таким образом, в условиях РЗОЦМ без применения металлографического метода контроля невозможно обеспечить гарантию высокого качества слитков латуни ЛС 59-1А.

Результаты определения механических свойств дендритов α -твердого раствора легирующих элементов в меди, а также междендритного пространства β -фазы на основе CuZn представлены на рис. 4 и в таблице. Учитывая, что максимальный размер отпечатка при нагрузке до 50 мН, равный 5 мкм,

сопоставим с масштабом дендритов (см. рис. 1), можно считать, что результат измерений для каждого отпечатка относится к объему, заключенному внутри одного дендрита, и не учитывает вклад от границ. Экспериментальные данные получены при наноиндентировании слитка латуни ЛС59-1А.

На рис. 4 наблюдается существенно большее относительное количество элементов выборки, соответствующее средним значениям модуля Юнга (E). Такой вид гистограмм свидетельствует о перераспределении дефектов кристаллической решетки (дислокаций) внутри кристаллитов α - и β -фаз. Отсутствие существенного различия случайного разброса значений H (при доверительной вероятности 95 %) для α - и β -фаз позволяет заключить об одинаковой степени однородности механических свойств дендритов и междендритного пространства [16, 17].

Согласно выводам работы [17] можно предположить наличие дополнительного давления (P_r), которое возникает на границе фаз α -твердого раствора легирующих элементов в меди и β -фазы на основе CuZn из-за нагружения материала внешней силой и из-за разницы значений модуля Юнга α - и β -фаз (см. таблицу). Это может служить дополнительной причиной разрушения латунных слитков при механической обработке. Несущественное различие значений H для дендритов α -фазы по отношению междендритному пространству β -фазы свидетельствует о высокой степени однородности механических свойств слитка ЛС59-1А.

Твердость и модуль Юнга основных фаз латуни ЛС59-1А

Фаза	H , ГПа	E , ГПа
α -твердый раствор легирующих элементов в меди	$2,01 \pm 0,11$	$112,31 \pm 4,81$
β -фаза — твердый раствор на основе электронного соединения CuZn	$2,21 \pm 0,12$	$123,69 \pm 4,79$

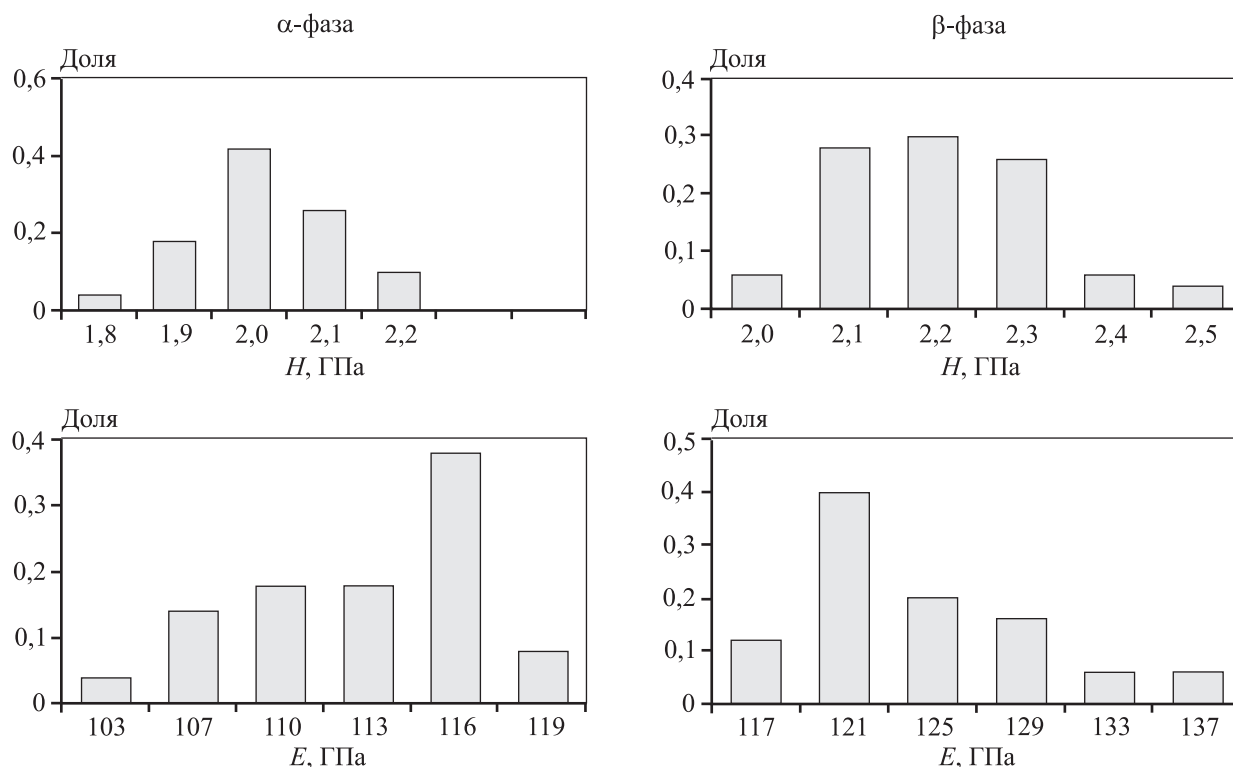


Рис. 4. Частотные диаграммы распределения модуля Юнга и твердости

На основе данных о среднем значении модуля Юнга дендритов α-фазы и междендритного пространства β-фазы был проведен расчет дополнительного давления (P_r), которое возникает на границе этих фаз при нагружении материала внешней силой (F) по алгоритму, описанному в работе [16]. Полученные результаты показали, что дополнительное давление, обусловленное различием модулей Юнга α-фазы и β-фазы, в 23 раза превышает внешнее усилие, что может служить причиной разрушения слитка ЛС59-1А при механической обработке.

Анализ диаграммы непрерывного нагружения материала при индентировании позволяет не только получить информацию о твердости материала, но и оценить доли упругой и пластической деформации в общей деформации под индентором [29]. Доля упругой составляющей в полной деформации характеризуется упругим восстановлением:

$$R = h_{\max} - h_{\text{res}}/h_{\max},$$

где $h_{\max}$ — максимальная глубина отступов, нм; h_{res} — остаточная глубина, или глубина отпечатка при разгрузке, нм. Анализ соотношения между характеристиками кривой нагружения и механиче-

скими свойствами материала, которое представлено в виде уравнения

$$H \approx \frac{1}{R} - 1,$$

показал, что чем больше упругое восстановление (R), тем ниже твердость (см. таблицу) [30, 31]. При переходе от α-твердого раствора легирующих элементов в меди к β-фазе на основе CuZn величина R изменяется незначительно (в 1,1 раза).

Выводы

1. Металлографическое исследование микроструктуры слитков латуни ЛС59-1А методами растровой электронной микроскопии показало наличие кроме основных фаз (α-твердый раствор легирующих элементов в меди и β-фаза — твердый раствор на основе электронного соединения CuZn), глобулярных включений свободного свинца (1–2 об.%), а также дефектов технологического происхождения: экзогенных неметаллических включений ($\text{CuO} + \text{ZnO}$), пор и включений, содержащих Fe и Mn. Они локализованы по границам раздела основных фаз: α-твердого раствора легирующих элементов в

меди и β -фазы на основе электронного соединения CuZn.

2. Определение методом наноиндентирования твердости (H , ГПа) и модуля Юнга (E , ГПа) основных фаз (α -твердого раствора легирующих элементов в меди и β -фазы на основе электронного соединения CuZn) позволило оценить упругое восстановление материала и дополнительное давление, которое возникает из-за разницы значений E отдельных фаз при внешнем нагружении. Дополнительное давление в 23 раза превышает внешнее усилие и может служить причиной разрушения слитков латуни ЛС59-1А при механической обработке. Переход от α -твердого раствора легирующих элементов в меди к β -фазе на основе электронного соединения CuZn практически не изменяет упругое восстановление материала (всего в 1,1 раза).

Литература/References

1. Pugacheva N.B., Pankratov A.A., Frolova N.Yu., Kotlyarov I.V. Structural and phase transformations in $\alpha + \beta$ brasses. *Russ. Metal. (Metally)*. 2006. No. 3. P. 239–248.
2. Hameed A.H., Abed A.T. Effect of secondary cooling configuration on microstructure of cast in semi-continuous casting of copper and brass. *Appl. Mech. Mater.* 2014. Vol. 575. P. 8–12.
3. Bagherian E.-R., Fan Y., Abdolvand A., Cooper M., Frame B. Investigation of the distribution of lead in three different combinations of brass feedstock. *Inter. J. Metalcast.* 2016. Vol. 3. P. 338–341.
4. Momeni A., Ebrahimi G.R., Faridi H.R. Effect of chemical composition and processing variables on the hot flow behavior of leaded brass alloys. *Mater. Sci. Eng. A*. 2015. Vol. 626. P. 1–8.
5. Muikku A., Hartikainen J., Vapalahti S., Tiainen T. Experimental work on possibilities to predict casting defects in LPDC brass castings. *Mater. Sci. Forum.* 2006. Vol. 508. P. 561–566.
6. García P., Rivera S., Palacios M., Belzunce J. Comparative study of the parameters influencing the machinability of leaded brasses. *Eng. Fail. Anal.* 2010. Vol. 17. No. 4. P. 771–776.
7. Amaral L., Quinta R., Silva T.E., Soares R.M.B., Castellanos S.D., de Jesus A.M.P. Effect of lead on the machinability of brass alloys using polycrystalline diamond cutting tools. *J. Strain Anal. Eng. Design.* 2018. Vol. 53. No. 8. P. 602–615.
8. Gane N. The effect of lead on the friction and machining of brass. *Philosophical Magazine A: Physics of Condensed Matter, Structure, Defects and Mechanical Properties*. 1981. Vol. 43. No. 3. P. 545–566.
9. Vilarinho C., Davim J.P., Soares D., Castro F., Barbosa J. Influence of the chemical composition on the machinability of brasses. *J. Mater. Proc. Technol.* 2005. Vol. 170. No. 1-2. P. 441–447.
10. Waheed A., Ridley N. Microstructure and wear of some high-tensile brasses. *J. Mater. Sci.* 1994. Vol. 29. No. 6. P. 1692–1699.
11. Han H., Huang X., Wu Y., Qin Y., Cao J. Microstructure and properties of a bismuth-brass. *Adv. Mater. Res.* 2012. Vol. 486. P. 270–273.
12. Lukac I.J., Bures R., Michalansky F., Lubiscak J. Effect of Mn on machinability of free-cutting brass. *Metalurgija*. 1993. Vol. 32. No. 4. P. 183–184.
13. Tam P.L., Schultheiss F., Ståhl J.E., Nyborg L. Residual stress analysis of machined lead-free and lead-containing brasses. *Mater. Sci. Technol. (U.K.)*. 2016. Vol. 32. No. 17. P. 1789–1793.
14. Schultheiss F., Windmark C., Sjöstrand S., Rasmusson M., Ståhl J.-E. Machinability and manufacturing cost in low-lead brass. *Int. J. Adv. Manufact. Technol.* 2018. Vol. 99. No. 9-12. P. 2101–2110.
15. Dutkiewicz J., Masdeu F., Malczewski P., Kukuła A. Microstructure and properties of $\alpha + \beta$ brass after ECAP processing. *Arch. Mater. Sci. Eng.* 2009. Vol. 39. No. 2. P. 80–83.
16. Chikova O.A., Reznik P.L., Ovsyannikov B.V. Structure and nanomechanical characteristics of Al–Cu–Mg–Si alloy with partly liquated grain boundaries upon heat treatment. *Phys. Met. Metallograph.* 2016. Vol. 117. No. 12. P. 1245–1250.
17. Чикова О.А., Константинов А.Н., Шишкина Е.В., Чезганов Д.С. Влияние микрогетерогенности и условий кристаллизации расплава Al–50%Sn на механические свойства фазовых составляющих слитка. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2014. No. 5. С. 3–7.
18. Chikova O.A., Konstantinov A.N., Shishkina E.V., Chezganov D.S. Influence of the microheterogeneity and crystallization conditions of the Al–50%Sn alloy on the mechanical properties of phase components of the ingot. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2014. Vol. 55. No. 6. P. 505–508.
19. Hofmann U. Model for calculation the mean high temperature flow stress of leaded brasses. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. 2003. Bd. 34. No. 8. S. 746–755.
20. Hofmann U. A failure analysis on the causes of intercrystalline cracks in components made of leaded brass. *Pract. Metallograph.* 2010. Vol. 47. No. 10. P. 571–593.
21. Lan X., Li K., Wang F., Su Y., Yang M., Liu S., Wang J., Du Y. Preparation of millimeter scale second phase particles in aluminum alloys and determination of their me-

- chanical properties. *J. Alloys and Compd.* 2019. Vol. 784. P. 68–75.
21. Chen C.-L., Richter A., Thomson R.C. Investigation of mechanical properties of intermetallic phases in multi-component Al–Si alloys using hot-stage nanoindentation. *Intermetallics*. 2010. Vol. 18. No.4. P. 499–508.
 22. Kossman S., Iost A., Chicot D., Mercier D., Serrano-Muñoz I., Roudet F., Dufrénoy P., Magnier V., Cristol A.-L. Mechanical characterization by multiscale instrumented indentation of highly heterogeneous materials for braking applications. *J. Mater. Sci.* 2019. Vol. 54. No. 6. P. 4647–4670.
 23. Heidarzadeh A., Saeid T., Klemm V., Chabok A., Pei Y. Effect of stacking fault energy on the restoration mechanisms and mechanical properties of friction stir welded copper alloys. *Mater. Design*. 2019. Vol. 162. P. 185–197.
 24. Mesbah M., Fadaeifard F., Karimzadeh A., Nasiri-Tabrizi B., Rafieerad A., Faraji G., Bushroa A.R. Nano-mechanical properties and microstructure of UFG brass tubes processed by parallel tubular channel angular pressing. *Met. Mater. Inter.* 2016. Vol. 22. No. 6. P. 1098–1107.
 25. Tkachuk G.A., Chikova O.A., Maltsev V.A. Examining microstructure of industrial brass blanks with purpose for quality control in respect of defects of technological origin. *IOP Conf. Ser. Earth and Environmental Science*. 2017. Vol. 87(9). No. 092027.
 26. Tkachuk G.A., Shimov V.V., Chikova O.A. Examining the microstructure of industrial leaded brass blanks for quality control. *Solid State Phenomena*. 2017. Vol. 265. P. 348–351.
 27. Пугачева Н.Б., Овчинников А.С., Лебедь А.В. Анализ дефектов промышленных заготовок из латуней. *Цвет. металлы*. 2014. No. 10. P. 71–77.
Pugacheva N.B., Ovchinnikov A.S., Lebed A.V. Analysis of defects of industrial brass blanks. *Tsvetnye Metally*. 2014. No. 10. P. 71–77 (In Russ.).
 28. Oliver W.C., Pharr G.M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *J. Mater. Res.* 2004. Vol. 19. No. 1. P. 3–20.
 29. Golovin Yu.I. Nanoindentation and mechanical properties of solids in submicrovolumes, thin near-surface layers, and films: A Review. *Phys. Solid State*. 2008. Vol. 50. No. 12. P. 2205–2236.
 30. Chikova O.A., Shishkina E.V., Petrova A.N., Brodova I.G. Measuring the nanohardness of commercial submicrocrystalline aluminum alloys produced by dynamic pressing. *Phys. Met. Metallograph.* 2014. Vol. 115. No. 5. P. 523–528.
 31. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Печковский Э.П. Установление предельных значений твердости, упругой деформации и соответствующего напряжения материалов методом автоматического индентирования. *Материаловедение*. 2008. No. 8. С. 15–21.
Firstov S.A., Gorban' V.F., Pechkovskii E.P. Measurement of ultimate values of hardness, elastic strain and stress of materials by an automatic indentation method. *Materialovedenie*. 2008. No. 8. P. 15–21 (In Russ.).

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ СТРУКТУРЫ И МИКРОТВЕРДОСТИ НАНОКОМПОЗИТА $\text{Al}-0,05\text{об.}\%\text{Al}_2\text{O}_3$, ПОЛУЧЕННОГО МНОГОКРАТНОЙ ПРОКАТКОЙ С СОПРЯЖЕНИЕМ СЛОЕВ

© 2019 г. К.В. Иванов, Е.А. Глазкова, С.В. Фортунa, Т.А. Калашникова

Институт физики прочности и материаловедения (ИФПМ) СО РАН, г. Томск

Статья поступила в редакцию 11.01.19 г., доработана 14.03.19 г., подписана в печать 21.03.19 г.

Исследована эволюция микроструктуры и микротвердости нанокompозита $\text{Al}-0,05\text{об.}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ (где $n\text{Al}_2\text{O}_3$ – наночастицы оксида алюминия) и алюминия без наночастиц, полученных методом многократной прокатки с сопряжением слоев, при отжигах в интервале температур 373–573 К. Для получения нанокompозита шарообразные наночастицы Al_2O_3 со средним диаметром 50 нм вводили между прокатываемыми пластинами технически чистого алюминия с 1-го по 4-й циклы прокатки, а 5–10-е циклы прокатки проводили без наночастиц. Методом просвечивающей электронной микроскопии измерены средний размер элементов зеренно-субзеренной структуры и их средний коэффициент неравноосности в исходном состоянии и после отжига при 473 К. Показано, что микротвердость нанокompозита на 5–13 % превышает соответствующее значение HV для алюминия во всем исследованном интервале температур отжига. Основным фактором более высокой микротвердости нанокompозита служит дисперсное упрочнение за счет наночастиц Al_2O_3 . При этом вклад субструктурного и зернограничного упрочнения в обоих материалах одинаковый. Термическая стабильность микротвердости нанокompозита лишь на ~25 К выше, чем у алюминия, что обусловлено неоднородным распределением наночастиц в матрице и их малой объемной долей. Также играет роль сама по себе высокая термическая стабильность ультрамелкозернистой структуры, сформированной путем многократной прокатки с сопряжением слоев, по сравнению с другими методами интенсивной пластической деформации. Установлено, что большинство наночастиц Al_2O_3 остаются на границах зерен нанокompозита после отжига при 473 К, поэтому способность закреплять границу наночастицами Al_2O_3 в исследованных условиях сохраняется по крайней мере до 473 К.

Ключевые слова: многократная прокатка с сопряжением слоев, нанокompозит, микроструктура, микротвердость, термическая стабильность.

Иванов К.В. — докт. физ.-мат. наук., вед. науч. сотрудник лаборатории композиционных материалов ИФПМ СО РАН (634055, г. Томск, пр-т Академический, 2/4). E-mail: ikv@ispms.tsc.ru.

Глазкова Е.А. — канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории физикохимии высокодисперсных материалов ИФПМ СО РАН. E-mail: eagl@ispms.tsc.ru.

Фортунa С.В. — канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории физики упрочнения поверхности ИФПМ СО РАН. E-mail: s_fortuna@ispms.tsc.ru.

Калашникова Т.А. — инженер лаборатории контроля качества материалов и конструкций ИФПМ СО РАН. E-mail: gelombang@ispms.tsc.ru.

Для цитирования: Иванов К.В., Глазкова Е.А., Фортунa С.В., Калашникова Т.А. Термическая стабильность структуры и микротвердости нанокompозита $\text{Al}-0,05\text{ об.}\%\text{Al}_2\text{O}_3$, полученного многократной прокаткой с сопряжением слоев. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2019. No. 4. С. 48–56. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-4-48-56.

Ivanov K.V., Glazkova E.A., Fortuna S.V., Kalashnikova T.A.

Thermal stability of $\text{Al}-0,05\text{ vol.}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocomposite fabricated by accumulative roll bonding

The paper studies the microstructure and microhardness evolution of the $\text{Al}-0,05\text{vol.}\%\text{nAl}_2\text{O}_3$ nanocomposite (where $n\text{Al}_2\text{O}_3$ are alumina nanoparticles) and aluminum without nanoparticles fabricated by accumulative roll bonding as a result of annealing at 373–573 K. Ball-shaped Al_2O_3 nanoparticles (average diameter of 50 nm) were introduced between the rolled sheets of commercially pure aluminium during the first to fourth rolling cycles to obtain the nanocomposite. The fifth to tenth rolling cycles were carried out without nanoparticles. The average size and aspect ratio of elements with grain-subgrain structures in the as-processed state and after annealing at 473 K were measured using transmission electron microscopy. It is shown that the nanocomposite microhardness is 50–13 % higher than the respective HV value for aluminum at all studied annealing temperatures. The main factor of the higher nanocomposite microhardness is dispersed hardening by Al_2O_3 nanoparticles. The contribution of substructure and grain boundary

hardening is the same for both materials. The thermal stability of nanocomposite microhardness is only ~25 K higher than that of aluminum due to the heterogeneous distribution of nanoparticles in the matrix and their small volume fraction. An additional factor is an inherently high thermal stability of an ultrafine-grained structure formed by accumulative roll bonding with respect to other methods of severe plastic deformation. It was found that most of Al_2O_3 nanoparticles remain at nanocomposite grain boundaries after annealing at 473 K, so Al_2O_3 nanoparticles can fix the boundary up to at least 473 K under the studied conditions.

Keywords: accumulative roll bonding, nanocomposite, microstructure, microhardness, thermal stability.

Ivanov K.V. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Leading research scientist, Laboratory of composite materials, Institute of Strength Physics and Materials Science (ISPMS) SB RAS (634055, Russia, Tomsk, Akademicheskyy pr., 2/4). E-mail: ikv@ispms.tsc.ru.

Glazkova E.A. — Cand. Sci. (Chem.), Senior research scientist, Laboratory of physical chemistry of ultrafine materials, ISPMS SB RAS. E-mail: eagl@ispms.tsc.ru.

Fortuna S.V. — Cand. Sci. (Tech.), Senior research scientist, Laboratory of physics of surface hardening, ISPMS SB RAS. E-mail: s_fortuna@ispms.tsc.ru.

Kalashnikova T.A. — Engineer, Laboratory of quality control for materials and structures, ISPMS SB RAS. E-mail: gelombang@ispms.tsc.ru.

Citation: Ivanov K.V., Glazkova E.A., Fortuna S.V., Kalashnikova T.A. Thermal stability of Al–0.05 vol.% Al_2O_3 nanocomposite fabricated by accumulative roll bonding. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2019. No. 4. P. 48–56 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-4-48-56.

Введение

Композиционные материалы с металлической матрицей широко используются в автомобиле- и авиастроении, космонавтике, оборонной промышленности, электроэнергетике и электротехнике [1–3]. В последнее время наблюдается тенденция к снижению размера частиц упрочняющей фазы вплоть до наноуровня в связи с ожидаемым улучшением свойств и снижением стоимости производства композитов [4–6]. Композиционные материалы с упрочнением наночастицами принято называть «нанокompозитами» [7, 8].

Наряду с традиционными технологиями формирования нанокompозитов методами порошковой металлургии [9] и кристаллизацией из расплава [10] в последние годы широкое распространение получил способ интенсивной пластической деформации, в частности путем многократной прокатки с сопряжением слоев [11, 12]. Были получены нанокompозиты с матрицей из алюминия и его сплавов [13, 14], стали [15, 16], магниевых сплавов [17] и др. с упрочнением наночастицами Al_2O_3 [13], TiO_2 [14] и SiC [16, 17]. Было обнаружено, что введение наночастиц в металлическую матрицу увеличивает прочность, твердость, сопротивление износу и демпфирующую способность материала [8].

Известно, что низкая термическая стабильность ультрамелкозернистой структуры является одной из основных проблем, препятствующих широкому применению материалов, сформированных методами интенсивной пластической деформации. Можно ожидать, что наличие наночастиц в ультрамелкозернистой металлической матрице

будет увеличивать сопротивление рекристаллизации из-за закрепления границ зерен. Действительно, в работе [18] было показано, что температура начала рекристаллизации в ультрамелкозернистом композите Cu– Al_2O_3 , подвергнутом кручению с одновременным приложением давления, на 200 K превышает соответствующую температуру меди без наночастиц после аналогичной обработки. Однако данные о термической стабильности нанокompозитов, полученных способом многократной прокатки с сопряжением слоев, в литературе отсутствуют.

В связи с этим в работе была поставлена задача исследовать термическую стабильность ультрамелкозернистой структуры и микротвердости нанокompозита Al– $n\text{Al}_2\text{O}_3$ (где $n\text{Al}_2\text{O}_3$ — наночастицы оксида алюминия), полученного методом многократной прокатки с сопряжением слоев, в сравнении с алюминием без наночастиц.

Материалы и методика эксперимента

В качестве исходных материалов для получения нанокompозита использовали технически чистый алюминий и наночастицы оксида алюминия ($n\text{Al}_2\text{O}_3$). Состав Al-материала, определенный методом рентгеновского волнового микроанализа, был следующим, мас. %:

Al.....	99,4
Si.....	0,3
Fe.....	0,2
Σ остальных примесей.....	<0,1

Пластины алюминия размером $250 \times 40 \times 1$ мм перед прокаткой отжигали при 593 К в течение 2 ч. Наночастицы оксида алюминия шарообразной формы получали в лаборатории физикохимии высокодисперсных материалов ИФПМ СО РАН методом электрического взрыва проволоки в смеси аргона и кислорода в соотношении 4:1 [19]. Согласно прямым измерениям 3000 наночастиц с помощью просвечивающего электронного микроскопа, их средний диаметр составлял 50 нм.

Для многократной прокатки использовали лабораторный прокатный стан ВЭМ-3 с усилием 5 т. Диаметр валков составлял 80 мм, скорость прокатки — 0,1 м/с. Перед прокаткой поверхность пластин промывали ацетоном, затем подвергали поверхностной обработке металлической щеткой. Необходимое количество наночастиц наносили на поверхность пластин из суспензии в ацетоне. После полного испарения ацетона пластины подвергали чистке в плазме аргона, формировали пакет, скрепляли на концах тонкой проволокой, выдерживали при температуре 423 К ($0,45T_{\text{пл}}$, где $T_{\text{пл}}$ — температура плавления алюминия) в течение 5 мин и немедленно прокатывали на 50 %. Так как после каждой прокатки площадь сопрягающихся поверхностей возрастает в 2 раза, на каждом последующем цикле прокатки количество наносимых наночастиц уменьшали в 2 раза. При первой прокатке вводили 0,026 об.% $n\text{Al}_2\text{O}_3$ — это максимальное количество, которое может быть внесено при степени деформации 50 %, так как при превышении этой концентрации происходит расслоение вдоль поверхности сопряжения. На 2-м, 3-м и 4-м циклах прокатки вводилось 0,014, 0,007 и 0,003 об.% $n\text{Al}_2\text{O}_3$ соответственно. Суммарно было внесено 0,05 об.% наночастиц. Следующие 6 циклов процесса осуществляли при комнатной температуре ($0,31T_{\text{пл}}$) без добавления наночастиц и без плазменной чистки. Всего материал был прокатан 10 раз, накопленная степень эквивалентной деформации составила 8,0. В целях сравнения по приведенной процедуре была получена заготовка материала без введения наночастиц.

Часть образцов отжигали в интервале температур 373—573 К на воздухе в течение 2 ч. Микроструктуру исследовали в центре полосы в продольном вертикальном сечении методом просвечивающей электронной микроскопии. Фольги готовили методом ионного утонения на установке ЕМ-091001S фирмы «Jeol» при ускоряющем напряжении 6 кВ и угле падения ионного пучка 4° . Свет-

ло- и темнопольные изображения микроструктуры получали с использованием микроскопа JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ.

В качестве структурной характеристики использовали элемент зеренно-субзеренной структуры, визуализируемый на темнопольном изображении. Его размер рассчитывался программой обработки изображений iTEM как среднее из 360 диаметров, проведенных через центр масс элемента с угловым интервалом в 1° . С помощью этой же программы определяли коэффициент неравномерности как отношение большей оси эллипса, описанного вокруг элемента зеренно-субзеренной структуры, к малой оси. Элемент структуры выделяли вручную.

Внесенные наночастицы Al_2O_3 и вторичные выделения в алюминии имеют различный элементный состав, поэтому идентификацию фаз при электронно-микроскопическом исследовании на просвет проводили на основании качественного элементного состава фазы, который оценивали методом микрорентгеноспектрального (энергодисперсионного) анализа с использованием детектора X-Max и программного пакета Inca фирмы «Oxford Instruments». Выявленное наличие пиков меди (8,04 кэВ) и углерода обусловлено инструментальной особенностью системы, поэтому их из рассмотрения исключили.

Микротвердость материала по методу Виккерса (HV) измеряли на приборе Duramin-5 при нагрузке на индентор 0,25 Н в течение 15 с. Для каждого образца измеряли 10 отпечатков, полученных в середине продольного вертикального сечения, затем рассчитывали среднее арифметическое значение и стандартное отклонение.

Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 приведены зависимости микротвердости от температуры отжига, полученные для нанокompозита $\text{Al}-n\text{Al}_2\text{O}_3$ и алюминия без добавок. Видно, что в первом случае величина HV выше во всем интервале исследованных температур отжига. Максимальное различие микротвердости нанокompозита и алюминия

$$\delta = (HV_{\text{Al}-n\text{Al}_2\text{O}_3} - HV_{\text{Al}}) / HV_{\text{Al}-n\text{Al}_2\text{O}_3}$$

имеет место в образцах без отжига и после него в интервале $T_{\text{отж}} = 423\div 473$ К (рис. 2). После термообработки при $T_{\text{отж}} \leq 373$ К на обеих зави-

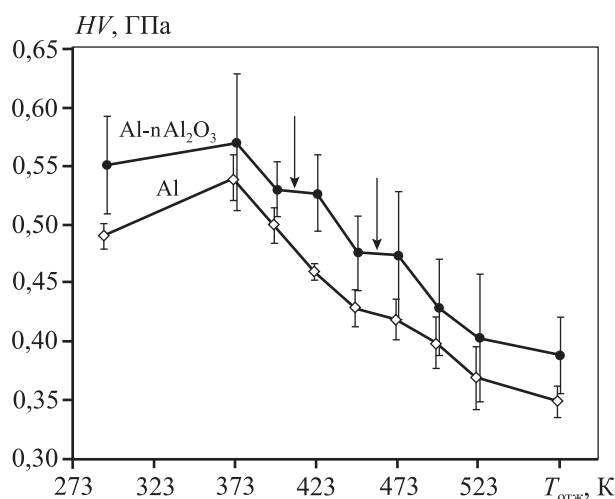


Рис. 1. Зависимость микротвердости нанокompозита и алюминия без наночастиц от температуры предварительного отжига

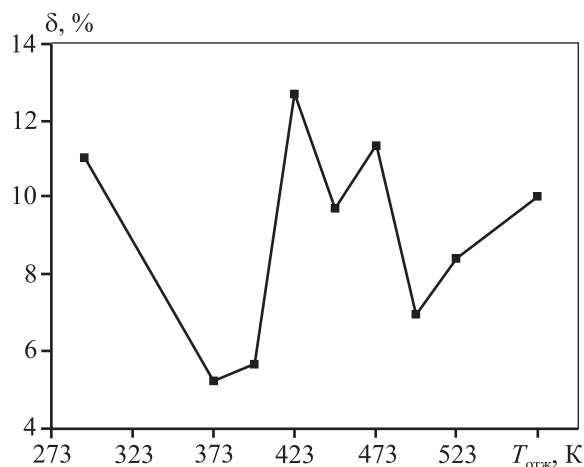


Рис. 2. Зависимость параметра δ , характеризующего разницу значений микротвердости материалов, от температуры отжига

симостях микротвердости наблюдается ее рост, а при $T_{отж} > 373$ К она снижается (см. рис. 1). На кривой, соответствующей нанокompозиту, наблюдаются ступеньки (на рис. 1 указаны стрелками), в то время как для алюминия она монотонная. Также из рис. 1 следует, что резкое падение HV нанокompозита (по сравнению с неотожженным образцом) имеет место после отжига при температуре 448 К, в то время как для алюминия — при 423 К.

Таким образом, термическая стабильность микротвердости нанокompозита на ~25 К выше, чем алюминия. Это существенно ниже значения 200 К, полученного в нанокompозите $Cu-Al_2O_3$, подвергнутом интенсивной пластической деформации

кручением с одновременным приложением давления [18]. Особенностью нанокompозита $Al-nAl_2O_3$ является большее стандартное отклонение микротвердости по сравнению с алюминием без наночастиц для большинства исследованных температур отжига.

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии образцов нанокompозита и алюминия без добавок nAl_2O_3 в исходном состоянии (без отжига) показали наличие в матрицах обоих материалов вторичных фаз в виде частиц размером несколько нанометров, содержащих помимо алюминия железо или одновременно железо и кремний (рис. 3, б, в). Согласно фазовой диаграмме $Al-Fe$ выделения без Si соответствуют интерметаллидной фазе $FeAl_3$, а кремнийсодержащие могут представлять достаточно широкий набор фаз как с наличием алюминия, так и без него [20]. Вторичных фаз с содержанием кремния без железа не обнаружено. Вероятно, в результате интенсивной пластической деформации кремний, не связанный с железом, полностью переходит в твердый раствор, в то время как железо сосредоточено в интерметаллидных фазах. Энергодисперсионный спектр матрицы приведен на рис. 3, г.

В результате 10 прокаток в нанокompозите и алюминии без добавок наночастиц формируется ультрамелкозернистая структура с небольшой плотностью дислокаций, что свидетельствует о протекании в ходе процесса динамической рекристаллизации (см. рис. 3, а, б). Количественные характеристики микроструктуры представлены в таблице. Наночастицы Al_2O_3 в нанокompозите расположены на поверхностях раздела, расстояние между ними составляет несколько десятых долей микрометра.

На рис. 4 представлены микроструктуры образцов нанокompозита и алюминия без наночастиц после отжига при температуре 473 К и энергодисперсионные спектры от областей с внесенными и выделившимися наночастицами. Структура материалов остается ультрамелкозернистой (см. таблицу), причем ее количественные характеристики для обоих образцов становятся схожими. В большинстве случаев наночастицы Al_2O_3 остаются на поверхностях раздела, что подтверждается картиной при наклоне образца в колонне электронного микроскопа.

Как в нанокompозите, так и в алюминии без nAl_2O_3 обнаружено выделение наночастиц вторичной фазы размером ~20 нм. С использованием микрорентгеноспектрального анализа было определе-

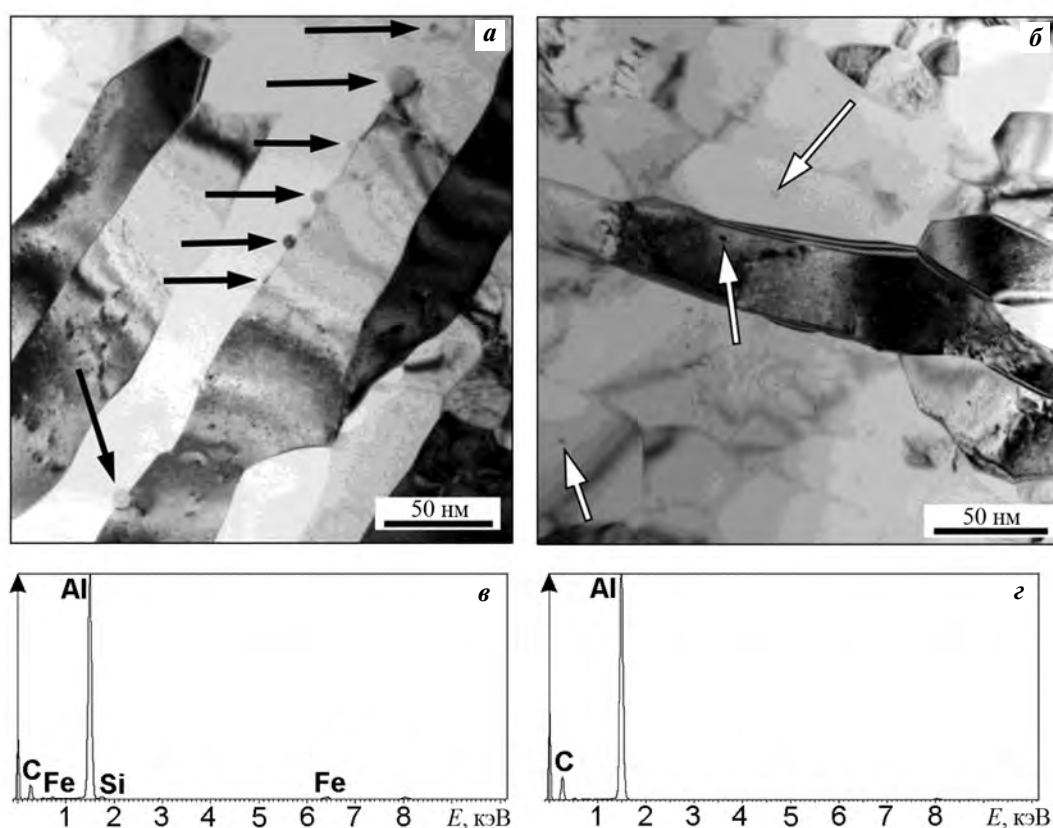


Рис. 3. Микроструктуры нанокompозита (*а*) и алюминия без добавок (*б*), не подвергнутых отжигу, и типичные энергетические спектры, полученные от выделений (*в*) и матрицы (*г*)

Черные стрелки показывают наночастицы Al_2O_3 , белые — частицы выделений

но, что это наночастицы кремния (рис. 4, *в*). Они отличаются от введенных при прокатке наночастиц Al_2O_3 неправильной формой и меньшим размером, поэтому на электронно-микроскопических изображениях их легко идентифицировать (на рис. 4 они показаны белыми стрелками). Наночастицы кремния располагаются вдоль границ зерен, ориентированных параллельно направлению прокатки. Большинство из этих границ образовалось из поверхностей сопряжения пластин при прокатке. Кроме того, на них имеет место повышенная концентрация примесных элементов, главным образом кислорода, так как на поверхности алюминия всегда присутствует оксидная пленка.

Повышенное содержание примесей на границах может служить центрами зарождения второй фазы. Выделение кремния соответствует диаграмме состояния системы Al—Si при концентрации 0,3 мас.% Si. Очевидно, что выделившиеся наночастицы кремния закрепляют границы зерен и увеличивают сопротивление рекристаллизации материала. Распределение и размер железосодер-

жащих интерметаллидных частиц в результате отжига не изменяются.

После отжига при 573 К в нанокompозите и алюминии без добавок происходит рекристаллизация, размер зерна в основном объеме материала возрастает до нескольких десятков микрометров. Наночастицы Al_2O_3 оказываются в теле зерен, а наночастицы кремния коагулируют, их число резко уменьшается, а размер увеличивается вплоть до субмикронного (рис. 5). При этом их вклад в упрочнение значительно снижается.

Полученные данные об эволюции структуры нанокompозита и алюминия в результате отжигов позволяют проанализировать соответствующее изменение микротвердости. Без отжига величина HV нанокompозита на 60 МПа превышает соответствующее значение для алюминия. Указанное различие может быть обусловлено дисперсным упрочнением из-за наличия наночастиц Al_2O_3 , структурным упрочнением из-за различной плотности дислокаций и более мелким размером зерна. Для выяснения вклада каждого из этих факторов

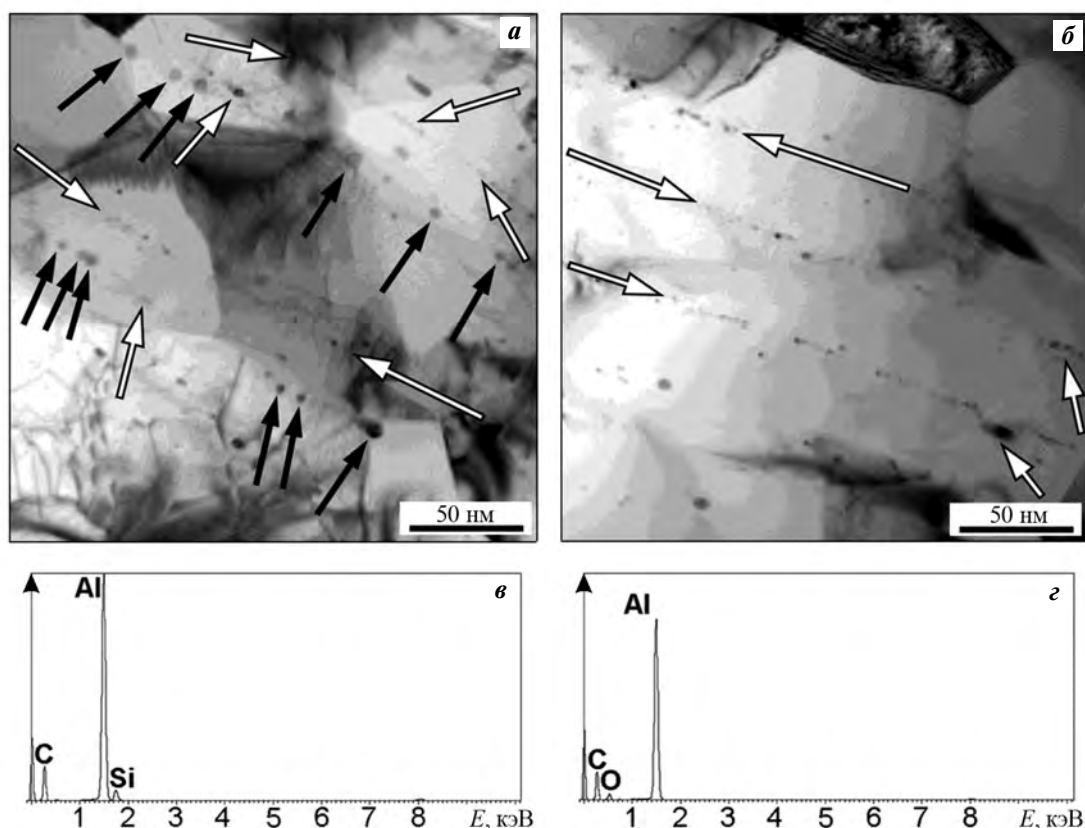


Рис. 4. Микроструктуры нанокompозита (а) и алюминия (б) после отжига при 473 К и энергетические спектры, полученные от наночастиц кремния (в) и Al_2O_3 (г)

Черные стрелки указывают наночастицы Al_2O_3 , белые — наночастицы кремния

сравним микротвердость нанокompозита и алюминия после отжига при 473 К, когда размер элементов зеренно-субзеренной структуры в обоих материалах становится одинаковым (см. таблицу). В этом случае различие микротвердости составляет 54 МПа, причем вклад дисперсного и дисперсионного упрочнения в общее упрочнение остается одинаковым для нанокompозита и алюминия, так как распределение наночастиц Al_2O_3 в нанокompозите не изменилось, а выделение наночастиц Si произошло в обоих материалах.

Таким образом, вклад субструктурного и зерно-границного упрочнения в увеличение микротвердости нанокompозита по сравнению с алюминием может составлять ~6 МПа, что находится ниже точности измерений HV , поэтому вкладом указанных факторов в упрочнение можно пренебречь.

После отжига при 373 К в нанокompозите и алюминии микротвердость возрастает на 4 и 10 % соответственно. На основании результатов структурных исследований можно заключить, что основной причиной повышения HV в этом случае яв-

ляется выделение наночастиц Si на границах зерен обоих материалов. Дополнительным возможным фактором большего увеличения микротвердости в алюминии без наночастиц по сравнению с нанокompозитом является перераспределение дислокаций, плотность которых, как было показано в работе [21], в первом случае выше. Для алюминия, полученного многократной прокаткой с сопряжением слоев, рост микротвердости при низкотемпературном отжиге ранее был обнаружен авторами [22].

Как было показано выше, термическая стабильность микротвердости композита лишь немного (~25 К) больше, чем у алюминия. В то же время в литературе известен эффект значительного увеличения термической стабильности механических свойств, например, для нанокompозита $\text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3$, полученного кручением с одновременным приложением давления, он составляет ~200 К [18]. В алюминии, изготовленном методом порошковой металлургии и содержащем на границах зерен наночастицы Al_2O_3 , размер зерна сохраняет-

Размер выборки (N), средние значения размера (d) и коэффициента неравноосности (k) элемента зеренно-субзеренной структуры, микротвердость (HV) нанокompозита и алюминия

Показатель	Al–nAl ₂ O ₃		Al	
$T_{отж}$, К	—	473	—	473
N	99	174	103	116
d , мкм	$0,9 \pm 0,5$	$1,8 \pm 0,8$	$1,6 \pm 1,1$	$1,8 \pm 0,9$
k	$2,5 \pm 0,9$	$2,0 \pm 0,6$	$3,5 \pm 1,7$	$2,0 \pm 0,7$
HV , ГПа	$0,55 \pm 0,04$	$0,47 \pm 0,05$	$0,49 \pm 0,01$	$0,42 \pm 0,02$

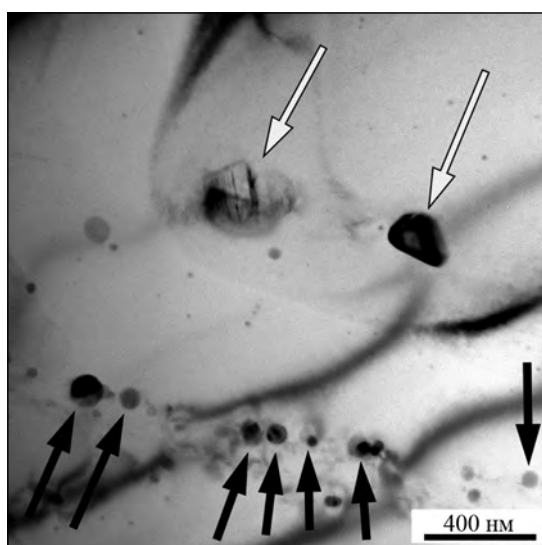


Рис. 5. Микроструктура нанокompозита после отжига при 573 К

Черные стрелки показывают наночастицы Al₂O₃, белые — крупные частицы кремния

ся вплоть до температуры отжига 873 К в течение 24 ч [9].

Слабое влияние наночастиц Al₂O₃ на термическую стабильность микротвердости исследованного в настоящей работе нанокompозита может быть обусловлено двумя причинами: одной из них являются малая объемная доля наночастиц Al₂O₃ и их неоднородное распределение в материале с локализацией на границах зерен; вторая — может заключаться в используемой технологии получения материала. Термическая стабильность алюминия, полученного методом многократной прокатки с сопряжением слоев, сама по себе может быть повышенной по сравнению с алюминием, деформированным другими способами, так как в первом случае внутрь материала вносится оксид алюминия, всегда находящийся на поверхности сопрягаемых пластин. Указанные примеси могут оказывать сопротивление миграции границ зерен, а также слу-

жить центрами выделения вторичных фаз из элементов, присутствующих в металлах технической чистоты. В исследованном образце алюминия обнаружены выделения наночастиц кремния.

Ярким примером высокой термической стабильности материала, подвергнутого многократной прокатке с сопряжением слоев, может быть стабильность структуры меди вплоть до $0,85 T_{пл}$ в наноламинате Cu—Nb [23].

Большую величину стандартного отклонения величины микротвердости нанокompозита по сравнению с алюминием можно объяснить неоднородностью распределения наночастиц Al₂O₃ не только в направлении, нормальном направлению прокатки, но и в направлении прокатки. В случае попадания отпечатка индентора в область с высокой концентрацией наночастиц наблюдается повышенное значение HV , в противном случае оно будет близко к микротвердости алюминия. В среднем микротвердость нанокompозита оказывается выше, чем чистого алюминия.

Выводы

1. Микротвердость нанокompозита состава Al–0,05об.%nAl₂O₃, полученного методом многократной прокатки с сопряжением слоев, на 5–13 % превышает соответствующую величину алюминия, не содержащего наночастицы Al₂O₃, во всем исследованном интервале температур предварительного отжига (373–573 К). Основным фактором, обеспечивающим более высокую микротвердость нанокompозита, является дисперсное упрочнение наночастицами Al₂O₃. Факторы субструктурного, зернограницного и дисперсионного упрочнения из-за выделения вторичных наночастиц кремния вносят одинаковый вклад в величину HV в обоих исследованных материалах.

2. Термическая стабильность микротвердости нанокompозита незначительно (на ~25 К) превы-

шает соответствующий показатель для алюминия. Отсутствие значительного эффекта увеличения термической стабильности в результате введения наночастиц Al_2O_3 связано с их малой объемной долей, неоднородным распределением и высокой самой по себе термической стабильностью структуры и свойств ультрамелкозернистых материалов на основе алюминия, полученных многократной прокаткой с сопряжением слоев.

3. После отжига при температуре 473 К наночастицы Al_2O_3 находятся в границах зерен нанокompозита, поэтому способность закреплять ими границу сохраняется по крайней мере до 473 К.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Томской области в рамках научного проекта №16-43-700440.

Структурные исследования методом просвечивающей электронной микроскопии проведены на оборудовании центра коллективного пользования «Нанотех» в ИФПМ СО РАН, измерение микротвердости — на оборудовании Томского материаловедческого центра коллективного пользования Национального исследовательского Томского государственного университета.

Литература/References

1. *Miracle D.B.* Metal matrix composites — From science to technological significance. *Composites Sci. Technol.* 2005. Vol. 65. P. 2526—2540. DOI: 10.1016/j.compscitech.2005.05.027.
2. *Bodunrin M.O., Alaneme K.K., Chown L.H.* Aluminium matrix hybrid composites: A review of reinforcement philosophies; mechanical, corrosion and tribological characteristics. *J. Mater. Res. Technol.* 2015. Vol. 4. P. 434—445. DOI: 10.1016/j.jmrt.2015.05.003.
3. *Березовский В.В.* Применение дисперсно-упрочненных металлических композиционных материалов на основе алюминиевого сплава, армированного частицами SiC, в авиационной промышленности. *Новости материаловедения. Наука и техника.* 2013. No. 4. С. 1—11.
Berezovsky V.V. Application of dispersion strengthened metal composite materials based on aluminum alloy reinforced with SiC particles in aviation industry. *Novosti materialovedeniya. Nauka i tekhnika.* 2013. No. 4. P. 1—11 (In Russ.).
4. *Suryanarayana C., Nasser A.* Mechanically alloyed nanocomposites. *Progr. Mater. Sci.* 2013. Vol. 58. P. 383—502. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2012.10.001.
5. *Mousavian R.T., Khosroshahi R.A., Yazdani S., Brabazon D., Boostani A.F.* Fabrication of aluminum matrix composites reinforced with nano- to micrometer-sized SiC particles. *Mater. Des.* 2016. Vol. 89. P. 58—70. DOI: 10.1016/j.matdes.2015.09.130.
6. *Behm N., Yang H., Shen J., Ma K., Kecskes L.J., Lavernia E.J., Schoenung J.M., Wei Q.* Quasi-static and high-rate mechanical behavior of aluminum-based MMC reinforced with boron carbide of various length scales. *Mater. Sci. Eng. A.* 2016. Vol. 650. P. 305—316. DOI: 10.1016/j.msea.2015.10.064.
7. *Tjong S.C.* Novel nanoparticle-reinforced metal matrix composites with enhanced mechanical properties. *Adv. Eng. Mater.* 2007. Vol. 9. P. 639—652. DOI: 10.1002/adem.200700106.
8. *Casati R., Vedani M.* Metal matrix composites reinforced by nano-particles — A review. *Metals.* 2014. Vol. 4. P. 65—83. DOI: 10.3390/met4010065.
9. *Balog M., Hu T., Krizik P., Riglos M.V.C., Saller B.D., Yang H., Schoenung J.M., Lavernia E.J.* On the thermal stability of ultrafine-grained Al stabilized by in-situ amorphous Al_2O_3 network. *Mater. Sci. Eng. A.* 2015. Vol. 648. P. 61—71. DOI: 10.1016/j.msea.2015.09.037.
10. *Sree Manu K.M., Arun Kumar S., Rajan T.P.D., Riyas Mohammed M., Pai B.C.* Effect of alumina nanoparticle on strengthening of Al—Si alloy through dendrite refinement, interfacial bonding and dislocation bowing. *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 712. P. 394—405. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.04.104.
11. *Islamgaliev R.K., Buchgraber W., Kolobov Yu.R., Amirkhanov N.M., Sergueeva A.V., Ivanov K.V., Grabovetskaya G.P.* Deformation behavior of Cu-based nanocomposite processed by severe plastic deformation. *Mater. Sci. Eng. A.* 2001. Vol. 319-321. P. 872—876.
12. *Bachmaier A., Pippan R.* Generation of metallic nanocomposites by severe plastic deformation. *Int. Mater. Rev.* 2013. Vol. 58. P. 41—62. DOI: 10.1179/1743280412Y.0000000003.
13. *Schmidt C.W., Knieke C., Maier V., Höppel H.W., Peukert W., Göken M.* Accelerated grain refinement during accumulative roll bonding by nanoparticle reinforcement. *Scripta Mater.* 2011. Vol. 64. P. 245—248. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2010.10.013.
14. *Soltani M.A., Jamaati R., Toroghinejad M.R.* The influence of TiO_2 nano-particles on bond strength of cold roll bonded aluminum strips. *Mater. Sci. Eng. A.* 2012. Vol. 550. P. 367—374. DOI: 10.1016/j.msea.2012.04.089.
15. *Jamaati R., Toroghinejad M.R., Edris H.* Fabrication of nanoparticle strengthened IF steel via ARB process. *Mater. Sci. Eng. A.* 2013. Vol. 583. P. 20—24. DOI: 10.1016/j.msea.2013.06.068.
16. *Jamaati R., Toroghinejad M.R., Edris H.* Effect of SiC nanoparticles on the mechanical properties of steel-based nanocomposite produced by accumulative roll bonding

- process. *Mater. Des.* 2014. Vol. 54. P. 168—173. DOI: 10.1016/j.matdes.2013.08.033.
17. Wang X., Liu W., Hu X., Wu K. Microstructural modification and strength enhancement by SiC nanoparticles in AZ31 magnesium alloy during hot rolling. *Mater. Sci. Eng. A.* 2018. Vol. 715. P. 49—61. DOI: 10.1016/j.msea.2017.12.075.
18. Колобов Ю.Р., Грабовецкая Г.П., Иванов К.В., Иванов М.Б. Диффузионная проницаемость и механические свойства объемных наноструктурных материалов, полученных воздействием интенсивной пластической деформации. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2002. Т. 10. С. 111—118.
Kolobov Yu.R., Grabovetsaya G.P., Ivanov K.V., Ivanov M.B. Diffusivity and mechanical properties of bulk nanostructured materials obtained by severe plastic deformation. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*. 2002. Vol. 10. P. 111—118 (In Russ.).
19. Лернер М.И., Сваровская Н.В., Псахье С.Г., Бакина О.В. Технология получения, характеристики и некоторые области применения электровзрывных нанопорошков металлов. *Российские нанотехнологии*. 2009. No. 11-12. С. 56—68.
Lerner M.I., Svarovskaya N.V., Psakhie S.G., Bakina O.V. Production technology, characteristics, and some applications of electric-explosion nanopowders of metals. *Nanotechnol. in Russia*. 2009. Vol. 4. P. 741—757.
20. Liu Z.-K., Chang Y.A. Thermodynamic assessment of the Al—Fe—Si system. *Metall. Mater. Trans. A.* 1999. Vol. 30A. P. 1081—1095. DOI: 10.1007/s11661-999-0160-3.
21. Ivanov K.V., Fortuna S.V., Kalashnikova T.A., Glazkova E.A. Effect of alumina nanoparticles on the microstructure, texture, and mechanical properties of ultrafine-grained aluminum processed by accumulative roll bonding. *Adv. Eng. Mater.* 2019. Vol. 21. P. 1701135 (1—6). DOI: 10.1002/adem.201701135.
22. Su L., Lu C., Tieu K., Deng G. Annealing behavior of accumulative roll bonding processed aluminum composites. *Steel Res. Int.* 2013. Vol. 84. P. 1241—1245. DOI: 10.1002/srin.201300032.
23. Carpenter J.S., Zheng S.J., Zhang R.F., Vogel S.C., Beyerlein I.J., Mara N.A. Thermal stability of Cu—Nb nanolamellar composites fabricated via accumulative roll bonding. *Phil. Mag.* 2013. Vol. 93. P. 718—735. DOI: 10.1080/14786435.2012.731527.

АЛЮМОМАТРИЧНЫЙ ЕСТЕСТВЕННЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Al–Ca–Ni–La–Fe

© 2019 г. Т.К. Акопян, Н.В. Лetyагин, М.Е. Самошина

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 12.02.19 г., доработана 18.03.19 г., подписана в печать 22.03.19 г.

С использованием расчетного анализа в программе Thermo-Calc, включая построение поверхностей ликвидуса и поли-термических разрезов системы Al–Ca–Ni–La–Fe, а также экспериментального анализа микроструктуры методом сканирующей электронной микроскопии уточнена концентрационная область первичной кристаллизации алюминиевого твердого раствора (Al), которая может рассматриваться в качестве перспективной для получения новых алюмоматричных естественных композиционных материалов эвтектического типа, содержащих в структуре свыше 20 об.% интерметаллидных частиц. Исследование микроструктуры перспективной композиции состава, мас. %: Al–4Ca–2Ni–1La–0,6Fe выявило, что согласно расчету она содержит до 23 об.% интерметаллидных фаз Al_4Ca и Al_9FeNi эвтектического происхождения, отдельные кристаллы которых в составе эвтектики имеют субмикронные размеры: длину 250–400 нм и толщину 100–200 нм. Также установлено, что предсказанная термодинамическим расчетом интерметаллидная фаза Al_4La не образуется, а сам лантан полностью растворяется в кальцийсодержащей фазе Al_4Ca . Анализ микроструктуры и твердости в процессе ступенчатого отжига показал, что совместное легирование сплава Al–4Ca–2Ni–1La–0,6Fe цирконием и скандием (0,2 % Zr и 0,1 % Sc) ведет к дисперсионному твердению за счет распада твердого раствора (Al) и дальнейшего формирования когерентных наночастиц фазы $L1_2 - Al_3(Zr, Sc)$ размером до 20 нм. Результаты исследования механических свойств при испытаниях на одноосное растяжение цилиндрических отливок из сплава Al–4Ca–2Ni–1La–0,6Fe–0,2Zr–0,1Sc показали относительно высокий уровень прочностных характеристик ($\sigma_b = 265$ МПа, $\sigma_{0,2} = 177$ МПа) при сохранении приемлемого для композиционного материала удлинения (~2 %). Таким образом, на основе полученных данных показана перспективность применения системы Al–Ca–Ni–La–Fe для получения новых алюмоматричных естественных композиционных материалов.

Ключевые слова: Al-сплавы, эвтектика, композиты, термодинамические расчеты, фазовые равновесия, интерметаллиды, микроструктура.

Акопян Т.К. – канд. техн. наук, науч. сотрудник кафедры «Обработка металлов давлением» (ОМД) НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: nemiroffandtor@yandex.ru.

Лetyагин Н.В. – аспирант кафедры ОМД НИТУ «МИСиС». E-mail: n.v.letyagin@gmail.com.

Самошина М.Е. – канд.техн. наук, ст. науч. сотрудник кафедры ОМД НИТУ «МИСиС». E-mail: samoshina@list.ru.

Для цитирования: Акопян Т.К., Лetyагин Н.В., Самошина М.Е. Алюмоматричный естественный композиционный материал на основе системы Al–Ca–Ni–La–Fe. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2019. No. 4. С. 57–69. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-4-57-69.

Akopyan T.K., Letyagin N.V., Samoshina M.E.

Al–Ca–Ni–La–Fe in-situ aluminum-matrix eutectic composites

Computational analysis in the Thermo-Calc program (including construction of liquidus surfaces and polythermal sections of the Al–Ca–Ni–La–Fe system) and experimental analysis of the microstructure (by scanning electron microscopy (SEM)) were used to specify the concentration region of the primary crystallization of the aluminum solid solution (Al). This region can be considered promising for the preparation of new in-situ aluminum-matrix eutectic composites containing over 20 vol.% intermetallics in the structure. An analysis of the promising Al–4Ca–2Ni–1La–0,6Fe (wt.%) composition microstructure revealed that it contains up to 23 vol.% (by calculation) Al_4Ca and Al_9FeNi eutectic intermetallic phases with individual crystals of eutectics having sub-micron sizes: length of about 250–400 nm and thickness of 100–200 nm. It was also found that the Al_4La intermetallic phase predicted by thermodynamic calculations is not formed, and La completely dissolves in the calcium-containing Al_4Ca phase. The microstructure and hardness analysis during the staged annealing showed that the simultaneous alloying of the Al–4Ca–2Ni–1La–0,6Fe alloy with zirconium and scandium (0,2 wt.% Zr and 0,1 wt.% Sc) leads to precipitation hardening due to the decomposition of (Al) solid solution and further formation of $L1_2 - Al_3(Zr, Sc)$ phase coherent nanoparticles up to 20 nm in size. The analysis of mechanical properties obtained in uniaxial tensile tests of Al–4Ca–2Ni–1La–0,6Fe–0,2Zr–0,1Sc cylindrical castings showed a relatively high

level of strength properties ($\sigma_t = 265$ MPa, $\sigma_{0.2} = 177$ MPa), while maintaining an elongation acceptable for the composite (~2 %). Thus, the obtained data demonstrates the possibility of Al–Ca–Ni–La–Fe system applicability for preparing new in-situ aluminum-matrix composites.

Keywords: Al alloys, eutectic, composites, thermodynamic calculations, phase equilibria, intermetallics, microstructure.

Akopyan T.K. — Cand. Sci. (Tech.), Research fellow, Department of metal forming, National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskiy pr., 4). E-mail: nemiroffandtor@yandex.ru.

Letyagin N.V. — Postgraduate student, Department of metal forming, NUST «MISIS». E-mail: n.v.letyagin@gmail.com.

Samoshina M.E. — Cand. Sci. (Tech.), Senior research fellow, Department of metal forming, NUST «MISIS». E-mail: samoshina@list.ru.

Citation: Akopyan T.K., Letyagin N.V., Samoshina M.E. Al–Ca–Ni–La–Fe in-situ aluminum-matrix eutectic composites. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2019. No. 4. P. 57–69 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-4-57-69.

Введение

Последние несколько десятилетий ведутся активные разработки новых алюмоматричных композиционных материалов (КМ), совмещающих пластичную алюминиевую матрицу с равномерно распределенными в ней твердыми армирующими частицами вторых фаз в количестве 10–40 об.% [1]. В зависимости от конкретного состава (SiC, TiB₂, B₄C и т.д.) и количества этих фаз для таких материалов удается достичь сочетания высоких свойств — прочности, пластичности, термостойкости, упругости, сопротивляемости к истиранию при низком коэффициенте термического расширения. Благодаря этому алюмоматричные КМ находят широкое применение в машиностроении (из них изготавливаются шатуны, приводные валы, корпуса насосов, тормозные суппорты, роторы и т.д.) взамен более тяжелой стали. Однако введение армирующих частиц требует специальных технологий [2–4] и оборудования, отличного от серийного производства алюминиевых сплавов, что обуславливает высокую стоимость композитов.

Альтернативным является принцип производства так называемых естественных алюмоматричных КМ, который строится на получении тонких интерметаллических фаз эвтектического происхождения в алюминиевой матрице [5]. Причем прочность и пластичность таких материалов связаны с объемной долей, морфологией и размерами эвтектических фазовых составляющих [6–9]. В частности, известны сплавы на базе системы Al–Ni [10, 11], которые благодаря дисперсности и равномерности распределения твердой и жаропрочной интерметаллидной фазы Al₃Ni обладают относительно высокими прочностью и термической стабильностью. Однако увеличение доли эв-

тектики приводит к характерному для двойных КМ хрупкому разрушению.

Решением данной проблемы может явиться переход к тройным и более сложным системам легирования, обеспечивающим кристаллизацию более дисперсной эвтектики [12, 13]. В частности, в работе [14] показано, что совместное легирование Ni и La позволяет сформировать ультрадисперсную эвтектическую структуру, содержащую более 16 об.% интерметаллидных фаз Al₃Ni и Al₄La толщиной 30–70 нм. Однако ввиду высокой плотности и стоимости Ni и La их суммарную концентрацию в сплаве целесообразно поддерживать на уровне 2–5 мас.%, что не обеспечит формирование требуемого для композиционного материала количества вторых фаз.

В этой связи представляется целесообразным дополнительное легирование кальцием. Плотность Ca составляет 1,542 г/см³, поэтому он способен облегчить вес изделий из алюминиевых сплавов. Кальций, как Ni и La, образует с алюминием диаграмму эвтектического типа [15, 16]. При этом объемная доля второй фазы Al₄Ca, входящей в состав двойной эвтектики, превышает 30 об.%, а сама эвтектика имеет субмикронное строение.

При формировании структуры и свойств алюмоматричных композитов немаловажное влияние оказывает и железо. Как известно, оно способно образовывать хрупкие интерметаллические включения и трещины за счет формирования напряженно-деформированного состояния в эвтектической области, что активно изучается путем микроструктурного, фактографического, томографического и прочностных методов анализа на классических силуменах [17–19]. В то же время изучение легирующих систем Al–Zn–Mg–Ni–Fe

и Al—Zn—Mg—Ca—Fe показало, что железо входит в состав интерметаллидных фаз эвтектического происхождения (например Al_9FeNi и $\text{Al}_{10}\text{CaFe}_2$) с благоприятной морфологией, обеспечивая сочетание высоких механических и технологических свойств сплава [20—23]. Выявление влияния железа на структуру и фазовый состав также является актуальной задачей в случае изучения естественных алюмоматричных композиционных материалов.

Следует отметить, что в последнее время появляется множество работ, посвященных эффекту упрочнения за счет малых добавок Zr и Sc в алюминиевые сплавы [24—29]. Установлено, что такое упрочнение обусловлено распадом пересыщенного алюминиевого твердого раствора (Al) с одновременным формированием в ходе этого процесса когерентных, сферических наночастиц Al_3Zr , Al_3Sc или $\text{Al}_3(\text{Zr}, \text{Sc})$ фазы структурного типа $L1_2$. Формирование пересыщенного (Al) происходит на стадии кристаллизации сплава, что позволяет исключить дорогостоящую операцию закалки. Результаты работ [30, 31] указывают на возможность такого упрочнения и в эвтектических сплавах Al—Ni и Al—Ca, что позволяет ожидать аналогичного эффекта для изучаемых в настоящей работе сплавов на базе системы Al—Ca—Ni—La(PЗМ) [32].

Таким образом, целью настоящей работы являлось изучение влияния химического состава на структуру, фазовый состав и механические свойства новых естественных композиционных материалов на основе базовой системы Al—Ca—Ni—La(—Fe). Отдельной задачей был анализ склонности данного класса материалов к дисперсионному твердению при легировании малыми добавками циркония и скандия (при их суммарном содержании до 0,3 мас.%).

Методика исследований

Для изучения сплавов системы Al—Ca—Ni—La—Fe использовали пять модельных составов, представленных в табл. 1. Сплавы готовили на основе алюминия А85 в печи сопротивления фирмы «GRAFICARBO» (Италия). В графитовый тигель помещали алюминий и после его расплавления добавляли лигатуры Al—15мас.%Ca, Al—20мас.%Ni, Al—10мас.%Fe, после полного расплавления которых при температуре расплава 730—740 °С вводили лантан. Добавку циркония и скандия осуществляли с помощью лигатур Al—15%Zr, Al—2%Sc при температуре расплава не ниже 800 °С. После расплавления основных компонентов расплав выдерживали в течение 5—10 мин для обеспечения однородности состава, далее снимали шлак и при 800—830 °С разливали в графитовую изложницу с размерами рабочей полости 15×30×180 мм.

Микроструктуру отливок исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе VEGA 3 («Tescan», Чехия) с программным обеспечением Aztec и приставкой-микроанализатором («Oxford Instruments», Великобритания) для микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEM-2100 («JEOL», Япония). Шлифы подготавливали методами механической и электролитической полировки. Тонкие фольги для ПЭМ получали путем ионной полировки с помощью машины PIPS (Precision Ion Polishing System, «Gatan», США) и исследовали при 160 кВ.

Термообработку образцов сплава 5 проводили в печах SNOL с точностью поддержания температуры 3 °С. Для установления зависимости влияния температуры на особенности распада (Al) при формировании наночастиц фазы $L1_2$ осуществляли ступенчатый отжиг в диапазоне $t = 250\div 500$ °С

Таблица 1
Химический состав экспериментальных сплавов

№ состава	Сплав	Содержание, мас.%						
		Al	Ca	Ni	La	Fe	Zr	Sc
1	Al—2Ca—2Ni—1La—0,75Fe	Осн.	1,94	1,89	1,06	0,76	—	—
2	Al—2Ca—2Ni—7,5La—0,45Fe	Осн.	1,89	1,86	7,35	0,43	—	—
3	Al—4Ca—2Ni—1La—0,6Fe	Осн.	3,92	1,84	1,00	0,64	—	—
4	Al—4Ca—6La—2Ni—0,2Fe	Осн.	3,89	1,92	5,54	0,17	—	—
5	Al—4Ca—2Ni—1La—0,6Fe—0,2Zr—0,1Sc	Осн.	3,80	1,87	1,08	0,66	0,23	0,11

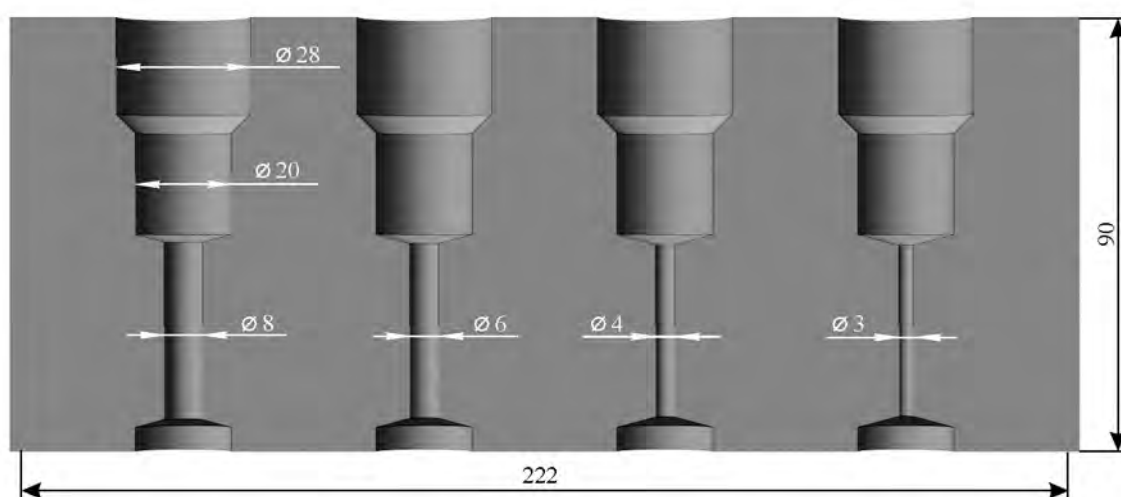


Рис. 1. Карандашная проба для проведения испытаний на склонность к горячим трещинам
Размеры указаны в мм

Таблица 2
Режимы отжига

Обозначение	$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$
T250	250	3
T300	250 + 300	3
T350	300 + 350	3
T400	350 + 400	3
T450	400 + 450	3
T500	450 + 500	3

с шагом $50\text{ }^\circ\text{C}$ и выдержкой на каждом этапе в течение 3 ч (табл. 2). После каждой стадии образцы охлаждали на воздухе.

Твердость по Виккерсу определяли на установке МН-6 («DUROLINE», Болгария) при нагрузке 1 Н в течение 10 с.

Склонность сплавов к горячим трещинам оценивали путем определения минимального диаметра залитого образца карандашной пробы (рис. 1) [33]. Затем сравнивали по этому показателю модельные и марочные сплавы А356 [34–36] и А339 [37].

Результаты и их обсуждение

Микроструктура и фазовый состав сплавов системы Al–Ca–Ni–La–Fe

Для предварительного анализа фазового состава многокомпонентной системы проводили термодинамический расчет в программном комплексе Thermo-Calc (база данных TTAL5). Чтобы исклю-

чить возможность появления в микроструктуре первичных кристаллов интерметаллидных фаз, были построены поверхности ликвидуса системы Al–Ca–Ni–La–Fe при различных содержаниях кальция, железа и лантана. Как можно видеть из рис. 2, а, область появления первичных кристаллов (Al) при содержании 2 мас.% Ca оказывается достаточно широкой. При низкой концентрации La (до 1 мас.%) допустимое количество железа, согласно равновесной диаграмме, не должно превышать 0,6–0,7 мас.%. При этом увеличение содержания лантана приводит к снижению пороговой концентрации железа. Однако в условиях ускоренного охлаждения, реализуемого при получении реальных отливок, происходит сдвиг области кристаллизации (Al) в сторону повышения допустимого содержания железа (обозначено штриховой линией на рис. 2).

В результате заэвтекктический сплав 1 имеет доэвтекктическую структуру (рис. 3, а). Также наблюдается сдвиг области первичных кристаллов Al_4La в сторону больших концентраций алюминия, что приводит к появлению в структуре заэвтекктического сплава 2 первичных кристаллов Al_4La (рис. 3, б) вместо Al_9FeNi . При 4 мас. % Ca область первичной кристаллизации (Al) сужается и, по расчету, ограничивается 6 мас.% La и 0,35 мас.% Fe (см. рис. 2, б). Сплав 3 (рис. 3, в) обладает преимущественно доэвтекктической структурой и содержит, согласно результатам МРСА, единичные кристаллы первичной фазы Al_9FeNi (светлые прожилки), имеющие компактную морфологию. Полученный результат также свидетельствует о

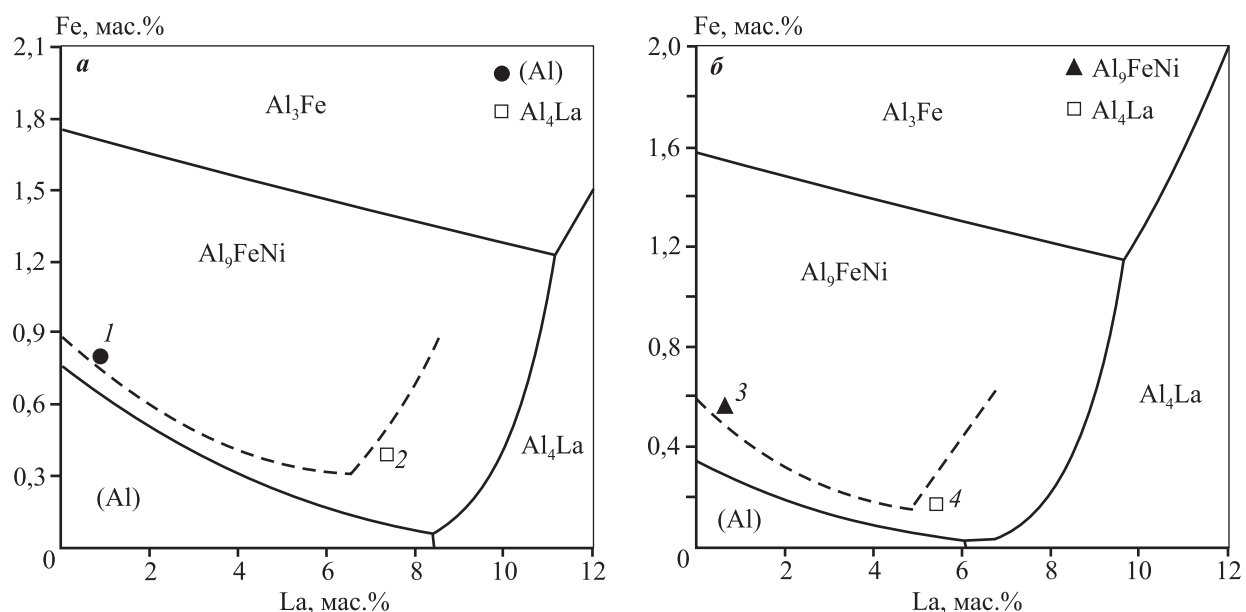


Рис. 2. Проекция поверхностей ликвидуса систем Al–2Ca–2Ni–Fe–La (*а*) и Al–4Ca–2Ni–Fe–La (*б*)

Символы обозначают соответствующий тип первичных кристаллов, обнаруженных экспериментально

Штриховая линия схематически изображает сдвиг границы появления первичных кристаллов фазы Al_9FeNi при ускоренном охлаждении

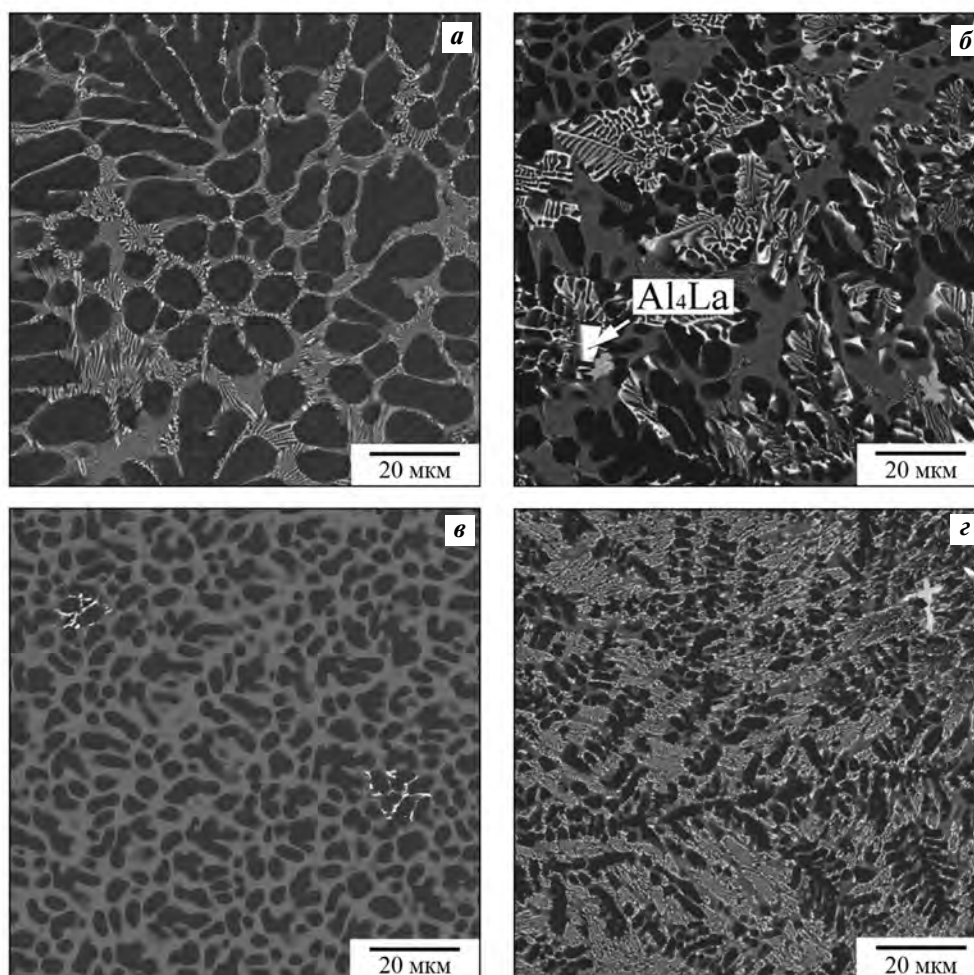


Рис. 3. Микроструктуры экспериментальных сплавов 1 (*а*), 2 (*б*), 3 (*в*) и 4 (*г*), обозначенных на рис. 2

Таблица 3

Расчетный количественный фазовый состав сплавов системы Al–Ca–La–Ni–Fe

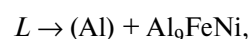
Хим. состав сплавов на основе Al, мас.% (ат.%)				Доля фаз в сплавах, мас.% (об.%).				
Ca	La	Ni	Fe	Al ₄ Ca	Al ₄ La	Al ₉ FeNi	Al ₃ Ni	Сумма
2 (1,4)	1 (0,2)	2 (1)	0,7 (0,3)	5,6 (6,7)	1,7 (1,3)	8,3 (6,7)	–	15,6 (14,7)
2 (1,4)	2 (0,4)	2 (1)	0,6 (0,3)	5,6 (6,7)	3,4 (2,5)	8,0 (6,5)	–	17,0 (15,7)
2 (1,4)	4 (0,8)	2 (1)	0,4 (0,2)	5,7 (6,9)	6,8 (5,1)	7,3 (5,9)	–	19,8 (17,9)
4 (2,8)	1 (0,2)	2 (1)	0,5 (0,2)	13,1 (15,3)	1,65 (1,2)	7,65 (6,1)	–	22,4 (22,6)
4 (2,8)	2 (0,4)	2 (1)	0,35 (0,2)	13,1 (15,4)	3,4 (2,5)	7,2 (5,7)	–	23,7 (23,6)
4 (2,9)	4 (0,8)	2 (1)	0,2 (0,1)	13,2 (15,6)	6,8 (5,0)	4,1 (3,3)	2,0 (1,4)	26,1 (25,3)

расширении области первичной кристаллизации (Al) в сторону повышения концентрации железа, что отражено штриховой линией на рис. 2, б. Микроструктура образца 4 (рис. 3, г) аналогично сплаву 2 (рис. 3, б) содержит первичные кристаллы фазы Al₄La взамен предсказанной расчетом фазы Al₉FeNi.

Таким образом, на основе расчетно-экспериментальных исследований уточнена доэвтектическая область, которую можно рассматривать в качестве перспективной (с точки зрения фазового состава) для получения новых алюмоматричных естественных композиционных материалов с высокой долей интерметаллидных соединений. Расчетный количественный анализ фазового состава сплавов при варьируемых содержаниях Ca, La и Fe (см. табл. 3) показал, что в рассматриваемом диапазоне концентраций возможное суммарное количество интерметаллидных фаз может изменяться в широких пределах — от 15 до 25 об.%. Среди рассматриваемых композиций особо следует выделить сплав 3 (рис. 3, в), в котором основной структурной составляющей является ультрадисперсная эвтектика. Как следует из литературы [6, 33], такая структура благоприятна для достижения баланса механических свойств — прочности и пластичности.

Согласно результатам ПЭМ (см. рис. 4, а, б), эвтектические частицы обладают вытянутой формой, которая является следствием роста кристаллов в направлении теплоотвода, и имеют длину 250–400 нм, толщину 100–200 нм. Для детального анализа фазового состава эвтектики структура сплава была изучена после медленной кристаллизации в камере термической печи (скорость охлаждения в интервале кристаллизации ~1 °С/мин). Полученные данные представлены на рис. 4, в, г.

Проследить последовательность фазовых превращений в процессе равновесной кристаллизации сплава можно при помощи соответствующих политермических разрезов. На рис. 5, а показан разрез системы Al–Ca–Ni–La–Fe, рассчитанный в программе Thermo-Calc. Можно видеть, что кристаллизация сплава с ~0,65 % Fe должна начинаться с появления первичных кристаллов тройной фазы Al₉FeNi, после чего следует ряд эвтектических превращений:



Для экспериментального подтверждения расчетных результатов применялся метод МРСА медленно закристаллизованной структуры для идентификации фазовых составляющих (рис. 4, в, г). Полученные данные подтверждают, что микроструктура содержит преимущественно кристаллы фазы Al₄Ca (серые) и Al₉FeNi (светлые), имеющие грубое пластинчатое строение. Химический состав структурных составляющих, по результатам МРСА, представлен в табл. 4. Установлено, что лантан растворяется в фазе Al₄Ca и, соответственно, не образует предсказанного расчетом соединения Al₄La. На фоне грубых кристаллов выявляются также отдельные области (отмечены стрелками на рис. 4, в), имеющие эвтектическое строение, но при этом, несмотря на невысокую скорость охлаждения, обладающие весьма тонким строением. Согласно результатам МРСА (табл. 4), эти области отвечают эвтектической смеси, содержащей фазы, обогащенные кальцием, никелем и лантаном. Конструирование сплавов на основе данной эвтектики

Таблица 4

Химический состав структурных составляющих в сплаве Al–4Ca–2Ni–1La–0,6Fe, определенный по результатам МРСА

Фаза	Содержание, ат. %				
	Ca	Ni	La	Fe	Al
Al ₉ FeNi	—	9,5±0,25	—	8,1±0,2	Ост.
Al ₄ Ca	18,5±0,18	—	2,0±0,25	—	Ост.
Эвтектика	4,0±0,13	2,4±0,20	0,2±0,18	—	Ост.

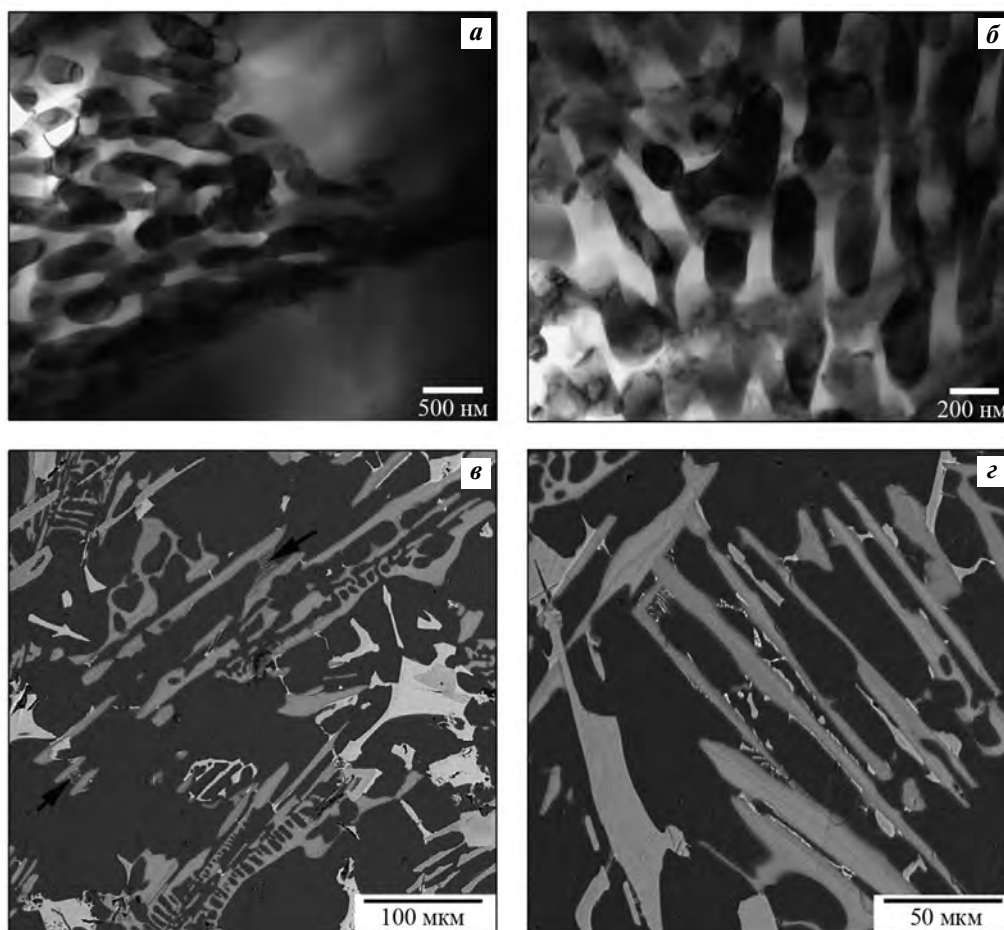


Рис. 4. Структура сплава Al–4Ca–2Ni–1La–0,6Fe после ускоренного (*а, б*) и медленного охлаждения с печью (*в, г*) в интервале кристаллизации

а и б – ПЭМ, *в и г* – СЭМ

может представлять значительную ценность при получении отливок литьем в холоднотвердеющие смеси, обеспечивающие относительно невысокие скорости охлаждения в интервале кристаллизации сплавов.

Сравнивая расчетные и экспериментальные результаты, следует констатировать их относительно низкую сходимость, что объясняется отсутствием в существующих термодинамических базах дан-

ных описания свойств изучаемой многокомпонентной системы.

Фазовый состав перспективной композиции на основе Al–4Ca–2Ni–1La был также изучен с точки зрения влияния малых добавок переходных металлов Zr и Sc. Работы, проведенные ранее, например [38], показывают, что оптимальное сочетание малых добавок, обеспечивающих баланс эксплуатационных и технологичес-

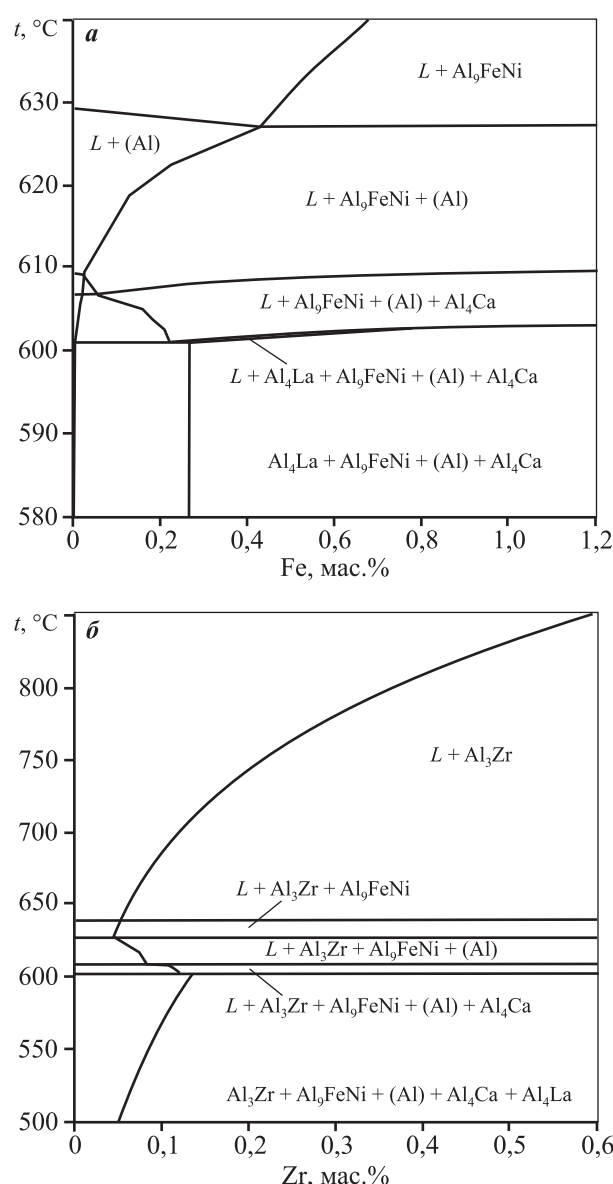


Рис. 5. Политермический разрез систем Al–4Ca–2Ni–1La–Fe (а) и Al–4Ca–2Ni–1La–0,6Fe–0,1Sc–Zr (б)

ких свойств при приемлемой себестоимости материала, соответствует концентрациям 0,2 мас.% Zr и 0,1 мас.% Sc. При этом скандий в количестве до 0,3 мас.% полностью растворяется в (Al) без необходимости в специальных режимах плавки и литья сплавов.

Влияние циркония оказывается несколько сложнее. Границу появления первичных кристаллов интерметаллических фаз в выбранном сплаве, дополнительно легированном Zr, можно определить при помощи политермического разреза, приведенного на рис. 5, б. Видно, что при

содержании 0,2 мас.% циркония должен первично образовываться его алюминид — Al₃Zr. Однако известно, что при скоростях охлаждения, характерных для литья в металлические и графитовые формы (5–20 К/с), граница фазовой области сдвигается к более высоким значениям концентраций циркония в (Al) [39–41]. Поэтому предполагается, что все количество Zr и Sc при кристаллизации должно войти в (Al) и, следовательно, не будет оказывать влияния на фазовый состав сплава. Однако, как следует из политермического сечения, температура литья сплава должна быть выше температуры появления первичных кристаллов Al₃Zr.

Склонность к горячеломкости сплавов системы Al–Ca–Ni–La–Fe

Склонность к горячеломкости сплавов исследуемой системы в сравнении с марочными сплавами А356 и А339 была оценена при помощи карандашной пробы (см. рис. 1). В качестве ее показателя определяли минимальный диаметр ($d_{\min}$) залитого образца карандашной пробы. Экспериментальные сплавы показали практически равную склонность к горячеломкости на уровне классического силумина А356 (табл. 5) и существенно превосходят этот показатель для марочного заэвтектического силумина А339, содержащего сопоставимое количество эвтектических фаз. Полученный результат находится в хорошем соответствии с представлением о сниженной склонности к образованию горячих трещин сплавов с узким интервалом кристаллизации [33]. Как можно видеть из расчетных зависимостей, построенных по модели Sheil (рис. 6), равновесный и неравновесный интервалы кристаллизации модельного образца Al–4Ca–1La–2Ni–0,6Fe и марочного сплава А356 примерно равны и составляют менее 50 °С.

Таблица 5
Склонность сплавов к образованию горячих трещин

Сплав	$d_{\min}$, мм	Интервал кристаллизации Δt , °С
А356	3	40
А339	6	58
Al–2Ca–1La–2Ni–0,75Fe	3–4	40
Al–4Ca–1La–2Ni–0,6Fe	3–4	47

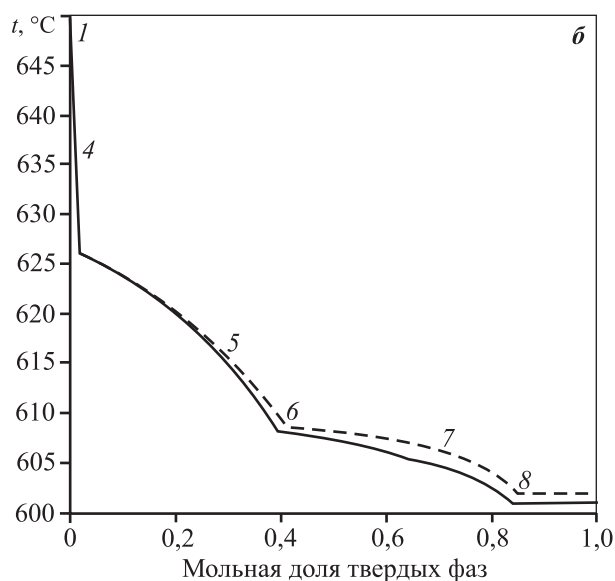
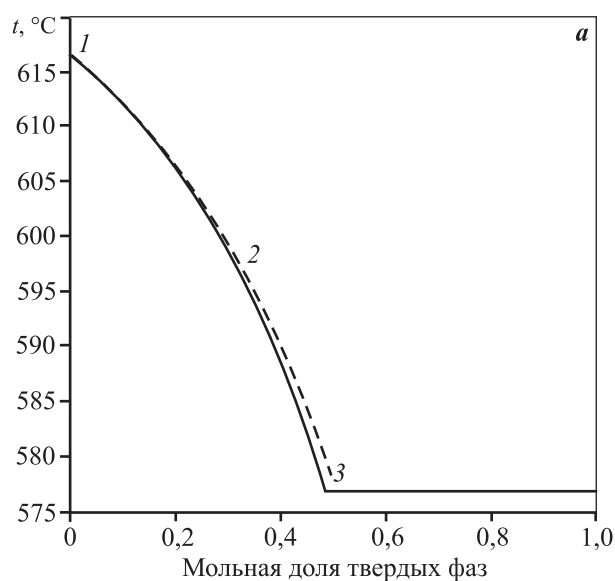


Рис. 6. Зависимость мольной доли твердых фаз в интервале кристаллизации, рассчитанная по модели Scheil для сплавов A356 (а) и Al-4Ca-1La-2Ni-0,6Fe (б). Цифрами обозначены фазовые превращения: 1 – L; 2 – L → (Al); 3 – L → (Al) + Si; 4 – L → Al₉FeNi; 5 – L → (Al) + Al₉FeNi; 6 – L → (Al) + Al₄Ca + Al₉FeNi; 7 – L → (Al) + Al₃Ni + Al₄Ca + Al₉FeNi; 8 – L → (Al) + Al₄La + Al₃Ni + Al₄Ca + Al₉FeNi

Микроструктура и механические свойства сплава Al-4Ca-2Ni-1La-0,6Fe с добавками Zr и Sc

В микроструктуре экспериментального сплава Al-4Ca-2Ni-1La-0,6Fe, дополнительно легированного Zr и Sc (рис. 7), новых фаз, за исключением тех, что описаны для базового сплава (см. рис. 3,

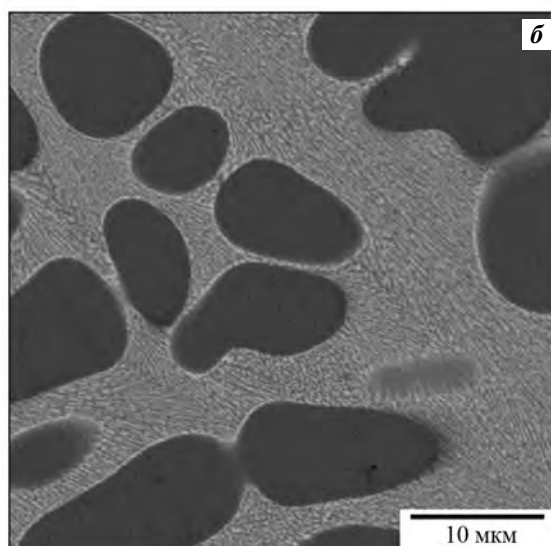
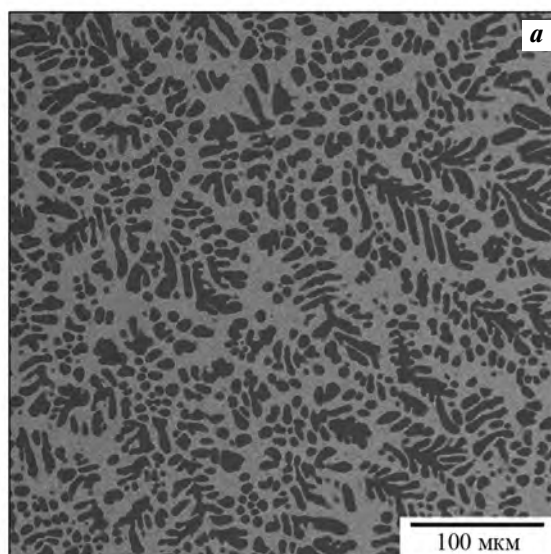


Рис. 7. Микроструктура сплава Al-4Ca-2Ni-1La-0,6Fe-0,2Zr-0,1Sc при разных увеличениях

в), не выявлено. Для анализа распределения Zr и Sc использовали МРСА. Результаты исследования представлены в табл. 6. Можно видеть, что Zr и Sc равномерно распределяются между эвтектикой и алюминиевым твердым раствором (Al), имея в последнем достаточную концентрацию, позволяющую ожидать упрочнения сплава при отжиге. В некоторых случаях наблюдаемое завышенное содержание циркония в (Al) объясняется тем, что коэффициент его распределения больше единицы. В результате этого концентрация циркония максимальна в центре дендритной ячейки, в которой фокусировался электронный зонд при измерениях. Кальций, железо, лантан и никель практически

Таблица 6

Химический состав структурных составляющих в сплаве Al–4Ca–2Ni–1La–0,6Fe–0,2Zr–0,1Sc, определенный по результатам МРСА

Фаза	Содержание, мас. %						
	Zr	Sc	Ca	Ni	La	Fe	Al
(Al)	0,38±0,20	0,10±0,07	—	—	—	—	Ост.
Эвтектика	0,23±0,20	0,14±0,08	6,8±0,12	2,7±0,18	1,9±0,21	1,0±0,10	Ост.

Таблица 7

Механические свойства при испытаниях на одноосное растяжение

Сплав	№ опыта	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
Al–4Ca–2Ni–1La–0,6Fe	1	196	141	2,6
	2	195	142	2,2
	3	195	141	2,3
	4	194	140	2,5
Среднее		195	141	2,4
Al–4Ca–2Ni–1La–0,6Fe–0,2Zr–0,1Sc	1	268	178	1,5
	2	265	177	2,4
	3	270	178	1,9
	4	260	176	2,0
Среднее		265	177	2,0

полностью входят в состав многокомпонентной эвтектики, а их содержание в (Al) пренебрежимо мало.

Наличие растворимости Zr и Sc в (Al) обуславливает возможность дисперсионного упрочнения сплава в ходе отжига. Этот процесс был изучен путем измерения твердости при ступенчатом отжиге литых образцов (рис. 8). Видно, что после отжига по режиму T350 (см. табл. 1) твердость повышается

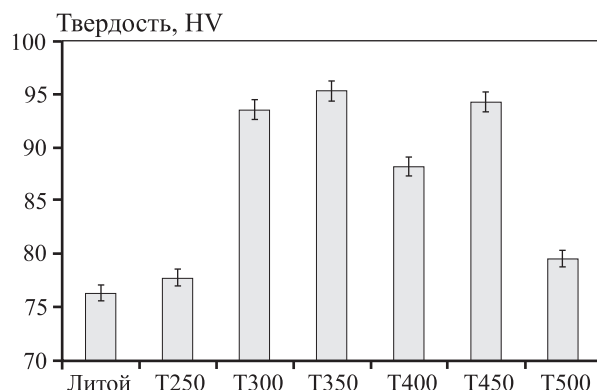


Рис. 8. Изменение твердости по Виккерсу сплава Al–4Ca–2Ni–1La–0,6Fe–0,2Zr–0,1Sc, подвергнутого ступенчатому отжигу в интервале $t = 250 \div 500$ °C с шагом 50 °C и выдержкой на каждой ступени по 3 ч

до ~95 HV, что на 25 % выше, чем в исходном литом состоянии (~76 HV). Наблюдаемое упрочнение связано с распадом алюминиевого твердого раствора и одновременным формированием когерентных наночастиц фазы типа $L1_2$ ($Al_3(Zr,Sc)$), которые имеют средний размер ~20 нм (рис. 9). Дальнейшее повышение температуры отжига вплоть до 450 °C слабо влияет на твердость, что свидетельствует об относительно высокой термической стабильности структуры материала. При температуре ступени 500 °C (режим T500) наблюдается резкое падение твердости, что связано с деградацией субмикро- и наноструктуры сплава.

В частности, в процессе длительного высокотемпературного отжига происходят снижение плотности распределения частиц $Al_3(Zr,Sc)$, увеличение их размеров и, как следствие, частичная или полная потеря когерентности с матрицей. Данные процессы в совокупности с огрублением эвтектических частиц путем их коагуляции приводят к снижению твердости.

Анализ механических свойств при испытаниях на одноосное растяжение базового сплава Al–4Ca–2Ni–1La–0,6Fe в литом состоянии показал средний уровень прочности (табл. 7) при сохранении приемлемого относительного удлинения

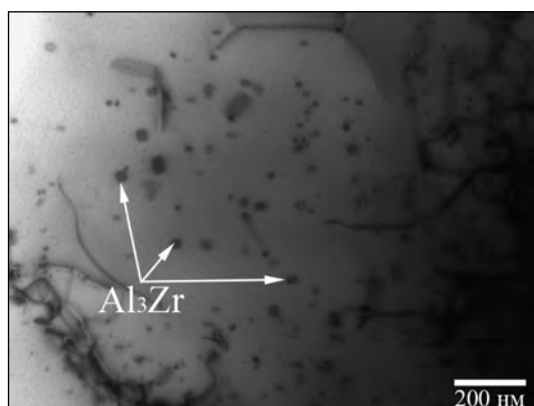


Рис. 9. Микроструктура сплава Al—4Ca—2Ni—1La—0,6Fe—0,2Zr—0,1Sc после ступенчатого отжига по режиму T350 (ПЭМ)

для композиционного материала, содержащего в структуре более 20 об.% интерметаллидных частиц. Следует отметить, что достигнутый уровень прочности существенно выше в сравнении с марочными силуминами в литом состоянии. Эффект от легирования добавками циркония и скандия определяли при механических испытаниях сплава Al—4Ca—2Ni—1La—0,6Fe—0,2Zr—0,1Sc в состоянии максимального упрочнения (после отжига по режиму T350). Установлено существенное повышение прочностных свойств (табл. 7) при близких значениях относительного удлинения, которое для эвтектических сплавов определяется, прежде всего, строением эвтектики. Аналогичный уровень свойств достигается для марочных силуминов после полного цикла термической обработки, включающей закалку и старение [34].

В целом на основе полученных экспериментальных данных следует констатировать, что базовую систему Al—Ca—Ni—La—Fe можно рассматривать в качестве перспективной для получения новых алюмоматричных естественных композиционных материалов с ультрадисперсной структурой эвтектики сразу после литья при стандартных скоростях охлаждения для промышленного производства алюминиевых слитков и отливок. При этом малые добавки Zr и Sc позволяют достичь дополнительного упрочнения после обычного отжига без применения операции закалки.

Выводы

1. С помощью расчетно-экспериментального анализа сплавов состава, мас.-%: Al—(2,0÷4,0)Ca—2Ni—(1÷8)La—(0,2÷1,0)Fe выполнена оценка кон-

центрационной области первичной кристаллизации алюминиевого твердого раствора (Al), которую можно рассматривать в качестве перспективной для получения новых алюмоматричных естественных композиционных материалов эвтектического типа, содержащих в структуре свыше 20 об.% интерметаллидных частиц.

2. Анализ микроструктуры сплава Al—4Ca—2Ni—1La—0,6Fe выявил, что для отливки, полученной литьем в графитовую изложницу, эвтектика имеет ультрадисперсное строение, состоящее из вытянутых вдоль направления теплоотвода кристаллов длиной 250—400 нм и толщиной 100—200 нм. Установлено, что основными фазами, образующими эвтектическую структуру, являются интерметаллидные соединения Al_4Ca и Al_3FeNi . Предсказанная термодинамическим расчетом фаза Al_4La не образуется, а сам лантан полностью растворяется в Ca-содержащей фазе.

3. Установлено, что совместное легирование сплава Al—4Ca—2Ni—1La—0,6Fe малыми добавками циркония (0,2 мас.%) и скандия (0,1 мас.%) ведет к дисперсионному твердению за счет распада твердого раствора (Al) и дальнейшего формирования когерентных наночастиц фазы $L1_2$ ($Al_3(Zr, Sc)$) размером до 20 нм.

4. Показано, что перспективная композиция Al—4Ca—2Ni—1La—0,6Fe—0,2Zr—0,1Sc обеспечивает относительно высокую прочность ($\sigma_B = 265$ МПа, $\sigma_{0,2} = 177$ МПа) при сохранении приемлемого относительного удлинения ($\delta \sim 2\%$) для композиционного материала, содержащего в структуре более 20 об.% интерметаллидных частиц.

5. Таким образом, на основе полученных данных показана перспективность применения системы Al—Ca—Ni—La—Fe для получения новых алюмоматричных естественных композиционных материалов, имеющих тонкое дисперсное строение эвтектики и содержащих свыше 20 об.% интерметаллидных частиц. При этом, в отличие от марочных силуминов, новые композиции могут быть дополнительно упрочнены малыми добавками Zr и Sc.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-00345).

Литература/References

1. Polmear I.J. Light metals: From traditional alloys to nanocrystals. 4-th ed. Elsevier, 2005.

2. Amouri K., Kazemi Sh., Momeni A., Kazazi M. Microstructure and mechanical properties of Al-nano/micro SiC composites produced by stir casting technique. *Mater. Sci. Eng. A*. 2016. Vol. 674. P. 569—578.
3. Jianke Liu, Chuxuan Liang. Microstructure characterization and mechanical properties of bulk nanocrystalline aluminium prepared by SPS and followed by high-temperature extruded techniques. *Mater. Lett.* 2017. Vol. 206. P. 95—99.
4. Mobasherpour I., Tofigh A.A., Ebrahimi M. Effect of nano-size Al_2O_3 reinforcement on the mechanical behavior of synthesis 7075 aluminum alloy composites by mechanical alloying. *Mater. Chem. Phys.* 2013. Vol. 138. P. 535—541.
5. Yang Xue, Rujuan Shen, Song Ni, Min Song, Daihong Xiao. Fabrication, microstructure and mechanical properties of Al—Fe intermetallic particle reinforced Al-based composites. *J. Alloy Compd.* 2015. Vol. 618. P. 537—544.
6. Chaubey A.K., Scudino S., Mukhopadhyay N.K., Samadi Khoshkhoo M., Mishrac B.K., Eckerta J. Effect of particle dispersion on the mechanical behavior of Al-based metal matrix composites reinforced with nanocrystalline Al—Ca intermetallics. *J. Alloy Compd.* 2012. Vol. 536. P. 134—137.
7. Belov N.A., Naumova E.A., Eskin D.G. Casting alloys of the Al—Ce—Ni system: Microstructural approach to alloy design. *Mater. Sci. Eng. A*. 1999. Vol. 271. P. 134—142.
8. Kakitani R., Reyes R.V., Garcia A., Spinelli J.E., Cheung N. Relationship between spacing of eutectic colonies and tensile properties of transient directionally solidified Al Ni eutectic alloy. *J. Alloy Compd.* 2018. Vol. 733. P. 59—68.
9. Yurong Jiang, Xi Shi, Xiaoheng Bao, Ye He, Shuaixiong Huang, Di Wu, Weimin Bai, Libin Liu and Ligang Zhang. Experimental investigation and thermodynamic assessment of Al—Ca—Ni ternary system. *J. Mater. Sci.* 2017. Vol. 52. P. 12409—12426.
10. Ratke L., Alkemper J. Ordering of the fibrous eutectic microstructure of $Al\pm Al_3Ni$ due to accelerated solidification conditions. *Acta Mater.* 2000. Vol. 48. P. 1939—1948.
11. Xi Li, Yves Fautrelle, Zhongming Ren, Yudong Zhang, Claude Esling. Effect of a high magnetic field on the Al— Al_3Ni fiber eutectic during directional solidification. *Acta Mater.* 2010. Vol. 58. P. 2430—2441.
12. Kashyap S., Tiwary C.S., Chattopadhyay K. Microstructure and mechanical properties of oxidation resistant suction cast Nb—Si—Al alloy. *Mater. Sci. Eng. A*. 2013. Vol. 559. P. 74—85.
13. Tiwary C.S., Kashyap S., Kim D.H., Chattopadhyay K. Al based ultra-fine eutectic with high room temperature plasticity and elevated temperature strength. *Mater. Sci. Eng. A*. 2015. Vol. 639. P. 359—369.
14. Akopyan T.K., Belov N.A., Naumova E.A., Letyagin N.V. New in-situ Al matrix composites based on Al—Ni—La eutectic. *Mater. Lett.* 2019. Vol. 245. P. 110—113.
15. Belov N.A., Naumova E.A., Alabin A.N., Matveeva I.A. Effect of scandium on structure and hardening of Al—Ca eutectic alloys. *J. Alloy Compd.* 2015. Vol. 646. P. 741—747.
16. Belov N.A., Naumova E.A., Akopyan T.K., Doroshenko V.V. Phase diagram of the Al—Ca—Fe—Si system and its application for the design of aluminum matrix composites. *JOM*. 2018. Vol. 70. P. 2710—2715.
17. Bacaicoa I., Wicke M., Luetje M., Zeismann F., Brueckner-Foit A., Geisert A., Fehlbier M. Characterization of casting defects in a Fe-rich Al—Si—Cu alloy by microtomography and finite element analysis. *Eng. Fract. Mech.* 2017. Vol. 183. P. 159—169.
18. Ma Z., Samuel A.M., Doty H.W., Valtierra S., Samuel F.H. Effect of Fe content on the fracture behaviour of Al—Si—Cu cast alloys. *Mater. Design*. 2014. Vol. 57. P. 366—373.
19. Puncreobutr C., Lee P.D., Kareh K.M., Connolley T., Fife J.L., Phillion A.B. Influence of Fe-rich intermetallics on solidification defects in Al—Si—Cu alloys. *Acta Mater.* 2014. Vol. 68. P. 42—51.
20. Shurkin P.K., Dolbachev A.P., Naumova E.A., Doroshenko V.V. Effect of iron on the structure, hardening and physical properties of the alloys of the Al—Zn—Mg—Ca system. *Tsvet. Metall.* 2018. No. 5. P. 69—77.
21. Shurkin P.K., Belov N.A., Akopyan T.K., Alabin A.N., Aleshchenko A.S., Avxentieva N.N. Formation of the structure of thin-sheet rolled product from a high-strength sparingly alloyed aluminum alloy «nikalin». *Phys. Metal. Metallograph.* 2017. Vol. 118. No. 9. P. 896—904.
22. Белов Н.А., Наумова Е.А., Дорошенко В.В., Авксентьева Н.Н. Совместное влияние кальция и кремния на фазовый состав и структуру сплава Al—10%Mg. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2017. No. 6. С. 53—62.
Belov N.A., Naumova E.A., Doroshenko V.V., Avxentieva N.N. Combined effect of calcium and silicon on the phase composition and structure of Al—10%Mg alloy. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2018. Vol. 59. No. 1. P. 67—75.
23. Mann V.Kh., Alabin A.N., Krokhin A.Yu., Frolov A.V., Belov N.A. New generation of high strength aluminum casting alloys. *Light Metal Age*. 2015. Vol. 73. No. 5. P. 44—47.
24. Knipling K.E., Karnesky R.A., Lee C.P., Dunand D.C., Seidman D.N. Precipitation evolution in Al—0.1Sc, Al—0.1Zr and Al—0.1Sc—0.1Zr (at.%) alloys during isochronal ageing. *Acta Mater.* 2010. Vol. 58. P. 5184—5195.
25. Clouet E., Barbu A., Lae L., Martin G. Precipitation kinetics of Al_3Zr and Al_3Sc in aluminum alloys modeled with cluster dynamics. *Acta Mater.* 2005. Vol. 53. P. 2313—2325.
26. Zhou W.W., Cai B., Li W.J., Liu Z.X., Yang S. Heatresistant

- Al—0.2Sc—0.04Zr electrical conductor. *Mater. Sci. Eng. A*. 2012. Vol. 552. P. 353—358.
27. Booth-Morrison C., Mao Z., Diaz M., Dunand D.C., Wolverton C., Seidman D.N. Role of silicon in accelerating the nucleation of Al₃(Sc, Zr) precipitates in dilute Al—Sc—Zr alloys. *Acta Mater.* 2012. Vol. 60(12). P. 4740—4752.
 28. Sumiha Ikeshita, Ansis Strodahs, Zineb Saghi. Hardness and microstructural variation of Al—Mg—Mn—Sc—Zr alloy. *Micron*. 2016. Vol. 82. P. 1—8.
 29. Lefebvre W., Danoix F., Hallem H., Forbord B., Bostel A., Marthinsen K. Precipitation kinetic of Al₃(Sc, Zr) dispersoids in aluminium. *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 470. P. 107—110.
 30. Belov N.A., Batyshev K.A., Doroshenko V.V. Microstructure and phase composition of the eutectic Al—Ca alloy, additionally alloyed with small additives of zirconium, scandium and manganese. *Non-Ferr. Met.* 2017. Vol. 43. No. 2. P. 49—54.
 31. Belov N.A., Alabin A.N., Eskin D.G. Improving the properties of cold rolled Al—6%Ni sheets by alloying and heat treatment. *Scripta Mater.* 2004. Vol. 50. P. 89—94.
 32. Naumova E.A., Akopyan T.K., Letyagin N.V., Vasina M.A. Investigation of the structure and properties of eutectic alloys of the Al—Ca—Ni system containing REM. *Non-Ferr. Met.* 2018. No. 2. P. 25—30.
 33. Glazoff M.V., Khvan A.V., Zolotarevsky V.S., Belov N.A., Dinsdale A.T. Casting aluminum alloys. their physical and mechanical metallurgy. Oxford: Elsevier, 2019.
 34. Белов Н.А. Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов. М.: МИСиС, 2010. Belov N.A. Phase composition of industrial and prospective aluminum alloys. Moscow: MISIS, 2010 (In Russ.).
 35. Deev V.B., Prusov E.S., Kutsenko A.I. Theoretical and experimental evaluation of the effectiveness of aluminum melt treatment by physical methods. *Metal. Ital.* 2018. No. 2. P. 16—24.
 36. Деев В.Б., Пономарева К.В., Приходько О.Г., Сметанюк С.В. Влияние температур перегрева и заливки расплава на качество отливок из алюминиевых сплавов при литье по газифицируемым моделям. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2017. No. 3. С. 65—71. Deev V.B., Ponomareva K.V., Prikhodko O.G., Smetanyuk S.V. Influence of temperatures of melt overheating and pouring on the quality of aluminum alloy lost foam castings. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2017. Vol. 58. No.4. P. 373—377.
 37. Белов Н.А., Белов В.Д., Савченко С.В. Поршневые силумины. М.: Руда и металлы, 2011. Belov N.A., Belov V.D., Savchenko S.V. Piston silumins. Moscow: Ruda i metally, 2011 (In Russ.).
 38. Belov N.A., Alabin A.N., Eskin D.G., Istomin-Kastrovskiy V.V. Optimization of hardening of Al—Zr—Sc casting alloys. *J. Mater. Sci.* 2006. Vol. 41. P. 5890—5899.
 39. Deschamp A., Guyo P. In situ small-angle scattering study of the precipitation kinetics in an Al—Zr—Sc alloy. *Acta Mater.* 2007. Vol. 55. P. 2775—2783.
 40. Van Dalen M.E., Gyger T., Dunand D.C., Seidman D.N. Effects of Yb and Zr microalloying additions on the microstructure and mechanical properties of dilute Al—Sc alloys. *Acta Mater.* 2011. Vol. 59. P. 7615—7626.
 41. Lefebvre W., Danoix F., Hallem H., Forbord B., Bostel A., Marthinsen K. Precipitation kinetic of Al₃(Sc, Zr) dispersoids in aluminium. *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 470. P. 107—110.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КРУПНОЗЕРНИСТЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ WC–Co С ОСОБО ОДНОРОДНОЙ МИКРОСТРУКТУРОЙ

© 2019 г. **Е.Н. Авдеенко, Е.И. Замулаева, А.А. Зайцев,
И.Ю. Коняшин, Е.А. Левашов**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 06.03.19 г., доработана и подписана в печать 25.04.19 г.

Изучены структура и свойства крупнозернистых твердых сплавов WC–6%Co с недостатком углерода от 0,11 до 1,31 % относительно стехиометрического соотношения, полученных из узкофракционного порошка карбида вольфрама с размером зерен 5–15 мкм. По результатам металлографического анализа установлено, что температуры спекания в диапазоне 1390–1420 °C обеспечивают беспористое состояние сплава с нормальным содержанием углерода, но при пониженных его концентрациях образцы обладают значительной пористостью. Выявлено, что температуры спекания 1450–1475 °C вне зависимости от содержания углерода позволяют получать твердые сплавы с остаточной пористостью менее 0,02 %. Показано, что сплавы с нехваткой углерода 0,11–0,91 % имеют двухфазную структуру, а сплав с недостатком углерода 1,31 % помимо WC и γ -фазы содержат включения η -фазы. Установлено, что с уменьшением содержания углерода в сплаве наблюдается замедление роста зерен карбида вольфрама в процессе жидкофазного спекания. Методом микрорентгеноструктурного анализа установлена концентрация растворенного вольфрама в связующей фазе, которая составила 10, 12, 15 и 19 мас.% для твердых сплавов с нормальным, низким, средним и высоким недостатком углерода соответственно. Использование узкофракционных порошков карбида вольфрама позволяет получать твердые сплавы с округлыми зернами, имеющими фактор формы около 0,77. Выявлено, что сплав с нехваткой углерода 0,91 % относительно стехиометрического соотношения имеет наилучшее сочетание твердости и трещиностойкости – 11,1 ГПа и 16,0 мПа·м^{1/2}.

Ключевые слова: крупнозернистые твердые сплавы, структура, содержание углерода, TaC, WC, фактор формы, узкофракционные порошки.

Авдеенко Е.Н. – аспирант кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП), инженер Научно-учебного центра СВС МИСиС–ИСМАН (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4).
E-mail: avdeenko.misis@mail.ru.

Замулаева Е.И. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН.
E-mail: zamulaeva@gmail.com.

Зайцев А.А. – канд. техн. наук, доцент кафедры ПМиФП, ст. науч. сотрудник НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН.
E-mail: aazaitsev@bk.ru.

Коняшин И.Ю. – канд. техн. наук, вед. эксперт кафедры ПМиФП НИТУ «МИСиС».
E-mail: konyashini@gmail.com.

Левашов Е.А. – докт. техн. наук, проф., акад. РАЕН, зав. кафедрой ПМиФП НИТУ «МИСиС», директор НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Для цитирования: Авдеенко Е.Н., Замулаева Е.И., Зайцев А.А., Коняшин И.Ю., Левашов Е.А. Структура и свойства крупнозернистых твердых сплавов WC–Co с особо однородной микроструктурой. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2019. No. 4. С. 70–78. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-4-70-78.

Avdeenko E.N., Zamulaeva E.I., Zaitsev A.A., Konyashin I.Yu., Levashov E.A.

Structure and properties of coarse-grained WC–Co hard metals with extra homogeneous microstructure

The structure and properties of coarse-grained WC–6%Co hard metals with carbon deficiency from 0,11 to 1,31 % obtained from narrow fraction tungsten carbide powder with a grain size of 5 to 15 μm were studied with respect to the stoichiometric ratio. According to the results of metallographic analysis, 1390 to 1420 °C sintering temperatures provide a non-porous alloy state with normal carbon content, while alloys with lower carbon content feature considerable porosity. It is found that hard metals with less than 0,02 % residual porosity can be obtained at sintering temperatures of 1450–1475 °C regardless of the carbon content. It is shown that alloys with

0,11–0,91 % carbon deficiency have a two-phase structure, while the alloy with 1,31 % carbon deficiency contains η phase inclusions in addition to WC and γ phase. It is determined that lower carbon content slows down the tungsten carbide grain growth process during liquid-phase sintering. EDX analysis was used to determine the concentration of tungsten dissolved in the binder phase – 10, 12, 15 and 19 wt.% for hard metals with normal, low, medium and high carbon deficiency, respectively. Narrow fraction WC powders allow obtaining hard metals with rounded grains having a form factor of about 0,77. The alloy with 0,91 % carbon deficiency with respect to the stoichiometric ratio had the best combination of hardness and toughness (11,1 GPa and 16,0 MPa·m^{1/2}).

Keywords: coarse-grained hard metals, structure, carbon content, TaC, WC, form factor, narrow fraction powders.

Avdeenko E.N. – Postgraduate student, Department of powder metallurgy and multifunctional coatings (PМаMC), NUST «MISIS»; Engineer, Research & education center of SHS MISIS–ISMAN (119049, Russia, Moscow, Leninskiy pr., 4). E-mail: avdeenko.misis@mail.ru.

Zamulaeva E.I. – Cand. Sci. (Tech.), Researcher, Scientific-education center of SHS MISIS–ISMAN. E-mail: zamulaeva@gmail.com.

Zaitsev A.A. – Cand. Sci. (Tech.), Assistant professor, Department of PМаMC, NUST «MISIS»; Senior researcher of Scientific-education center of SHS MISIS–ISMAN. E-mail: aazaitsev@bk.ru.

Konyashin I.Yu. – Cand. Sci. (Tech.), Leading expert, Department PМаMC, NUST «MISIS». E-mail: konyashini@gmail.com.

Levashov E.A. – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Acad. of Russian Academy of Natural Science, Head of the Department of PМаMC, Head of Scientific-education center of SHS MISIS–ISMAN. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Citation: Avdeenko E.N., Zamulaeva E.I., Zaitsev A.A., Konyashin I.Yu., Levashov E.A. Structure and properties of coarse-grained WC–Co hard metals with extra homogeneous microstructure. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2019. No. 4. P. 70–78 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-4-70-78.

Введение

Твердые сплавы (ТС) WC–Co представляют собой композиционный материал, состоящий из зерен карбида вольфрама и связующей фазы на основе кобальта [1–4]. Известно, что механические и эксплуатационные свойства ТС варьируются в широких пределах в зависимости от размера зерна фазы WC и концентрации кобальта [5–7]. Крупнозернистые твердые сплавы по сравнению со средне- и мелкозернистыми обладают повышенной стойкостью к ударным нагрузкам и поэтому широко применяются для изготовления порошко-разрушающего и камнеобрабатывающего инструмента [8–10].

Разработка крупнозернистых ТС с повышенными эксплуатационными свойствами является актуальной научной и практической задачей [11–16]. Традиционно сырьем для их производства служат порошки карбида вольфрама, получаемые по технологии высокотемпературной карбидизации. Такие порошки характеризуются крупнозернистой структурой, обладают повышенной пластичностью [17–19] и представляют собой спеченные агломераты величиной 5–150 мкм, состоящие из монокристаллических частиц WC размером 0,5–30 мкм. В процессе размола таких агломератов с кобальтом в шаровых вращающихся мельницах или атриторах происходит их разрушение, в результате чего в твер-

досплавной смеси WC + Co присутствуют монокристаллы WC с широким гранулометрическим распределением, а структура спеченного сплава, полученного из таких смесей, является, как правило, неоднородной по размеру зерна карбидной фазы.

Если рассмотреть два ТС с фиксированным содержанием кобальта, одинаковым средним размером зерна (D_{WC}), но различными среднеквадратичными отклонениями (СКО) размера зерна (σ_1 и σ_2), то в случае $\sigma_1 > \sigma_2$ сплав с меньшим СКО будет обладать повышенными трещиностойкостью и сопротивлением к ударным нагрузкам. Исследования *in situ* процесса распространения трещин в сплавах WC–Co показали, что 90 % энергии разрушения расходуется на пластическую деформацию связующей фазы, поэтому ее состояние во многих случаях определяет трещиностойкость ТС в целом [20]. Средняя толщина кобальтовой прослойки может быть оценена следующим образом [21, 22]:

$$D_{Co} = \left(1 - \frac{S_{WC/WC}}{S_{WC/WC} - S_{WC/Co}} \right)^{-1} D_{WC} \frac{V_{Co}}{V_{WC}}, \quad (1)$$

где $S_{WC/WC}$ — площадь поверхности карбида, мкм²; $S_{WC/Co}$ — площадь поверхности карбида в прямом контакте с кобальтом в твердом сплаве, мкм²;

D_{WC} — размер зерна карбидной фазы, мкм; V_{Co} и V_{WC} — объемные доли Co и WC.

Из выражения (1) следует, что при прочих равных условиях сплав с большим разбросом по размеру карбидного зерна (D_{WC}) будет обладать большим СКО средней толщины кобальтовой прослойки D_{Co} , что должно приводить к пониженной трещиностойкости. Поскольку зарождение и распространение трещин происходят на самом «слабом» элементе структуры, то материал с более однородной структурой будет иметь повышенную трещиностойкость. Поэтому разработка ТС с однородной структурой является актуальным направлением исследований для сплавов, работающих в условиях высоких ударных нагрузок.

На однородность структуры ТС влияют следующие факторы: гранулометрический состав порошка WC и его морфология; наличие в твердосплавной смеси микропримесей Na, K, Li, P, S и ингибирующих добавок; условия размола и спекания и др.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния режимов спекания на свойства крупнозернистых твердых сплавов с особо однородной структурой, полученных из узкофракционных порошков карбида вольфрама.

Методика проведения эксперимента

В работе использовался узкофракционный порошок карбида вольфрама, ранее описанный в работе [23]. Свойства исходных материалов приведены в табл. 1.

Объектом изучения являлись крупнозернистые сплавы ВК6 с различным содержанием углерода в твердосплавной смеси, в составе которых также присутствовали небольшие добавки TaC. В табл. 2 представлены характеристики исследованных образцов с указанием степени снижения содержания углерода по отношению к стехиометрическому соотношению.

Смешивание компонентов производилось в шаровой вращающейся мельнице валкового типа в режиме «перекачивания», не допускающем значительного измельчения исходного порошка WC. Формование смесей осуществлялось в стальных пресс-формах при осевом давлении 150 МПа, затем полученные формовки спекались в вакуумно-компрессионной печи GN-3312-6МПа-6 («Xiangtan Grand New PM Technology Co., Ltd», КНР). Подготовка металлографических шлифов проводилась на установке Rotopol-1 («Struers», Дания) по стандартной методике с использованием шлифоваль-

Таблица 1
Свойства исходных порошков

Вещество	Марка	Производитель, страна	Размер частиц, мкм	Хим. состав, мас.%
WC	—	НИТУ «МИСиС», Россия	5–15	WC > 99,9, O – 0,03
Co	Extrafine	«Umicore», Бельгия	1,5 (FSS)	Co > 99,99
TaC	HGS	«H.C. Starck», Германия	< 2	TaC > 99,8

Таблица 2
Характеристики исследованных сплавов

Марка сплава	Наличие TaC	Нехватка углерода* в сплаве, %	Степень снижения содержания углерода*
ВК6	Нет	0,11	Низкая
ВК6НО	Да	0,51	Низкая
ВК6СО	Да	0,91	Средняя
ВК6ВО	Да	1,31	Высокая

* Относительно стехиометрического соотношения.

ных алмазных дисков и алмазных суспензий с размером зерна 9, 6, 3 и 1 мкм.

Микроструктура сплавов и их химический состав исследовались методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на сканирующем электронном микроскопе «Hitachi S-3400N» (Япония), оснащенный рентгеновским энергодисперсионным спектрометром NORAN, а также с использованием оптического микроскопа отраженного света Axio Vert.A1 фирмы «Carl Zeiss» (Германия). Коэрцитивная сила компактных ТС измерялась на приборе Koerzimat Förster 1.097 HСJ (Германия) согласно стандарту DIN EN ISO 3326.

Трещиностойкость крупнозернистых ТС с различной концентрацией легирующих функциональных добавок измерялась на универсальном твердомере Reicherter UN250 по методу Палмквиста в соответствии со стандартом ISO 28079:2009 при нагрузке на образец 980,7 Н.

Определение твердости по Виккерсу (HV_{10}) осуществлялось на автоматизированном твердомере HVS-50 в соответствии с ГОСТ 25172-82 (ISO 3878-83) при нагрузке на образец 98,7 Н.

Результаты эксперимента

В производстве твердых сплавов — от исходных порошков до готовой продукции — спекание является процессом, который обеспечивает достижение 100 %-ной плотности, что в результате определяет требуемые механические и физические свойства твердосплавных изделий. Спекание ТС часто осуществляется в 2 этапа, но на современных установках отдельные стадии обычно объединяются в один цикл спекания.

Для исследования влияния режимов спекания на структуру и свойства крупнозернистых твердых сплавов в настоящей работе выбраны температуры спекания 1420, 1450, и 1475 °С. На рис. 1—3 представлены микроструктуры образцов после спекания при указанных температурах.

Анализ структурных составляющих сплавов ВК6, ВК6НО и ВК6СО выявил, что при всех режимах спекания они содержат только WC и γ -фазу. Образцы с очень низкой концентрацией углерода (ВК6ВО) помимо этих фаз содержали включения η -фазы типа M_6C (W_3Co_3C). При содержании фазы типа M_6C около 3 об.% ее распределение нерав-

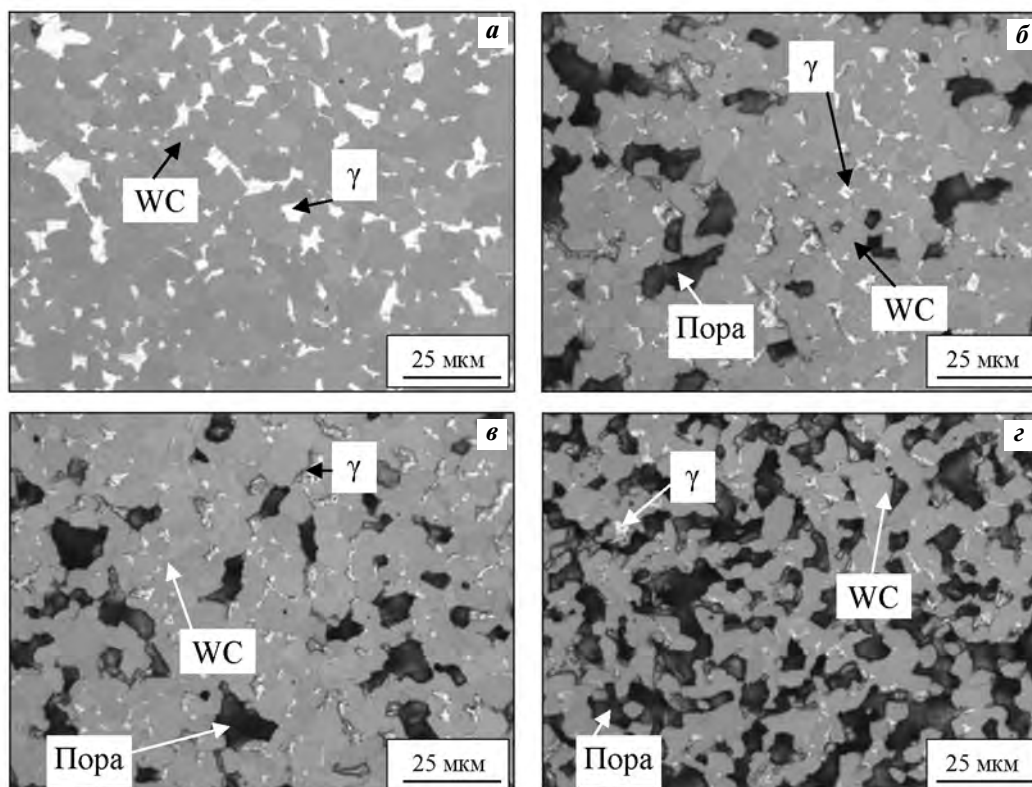


Рис. 1. Микроструктура сплавов, спеченных при 1420 °С
а — сплав ВК6, б — ВК6НО, в — ВК6СО, г — ВК6ВО

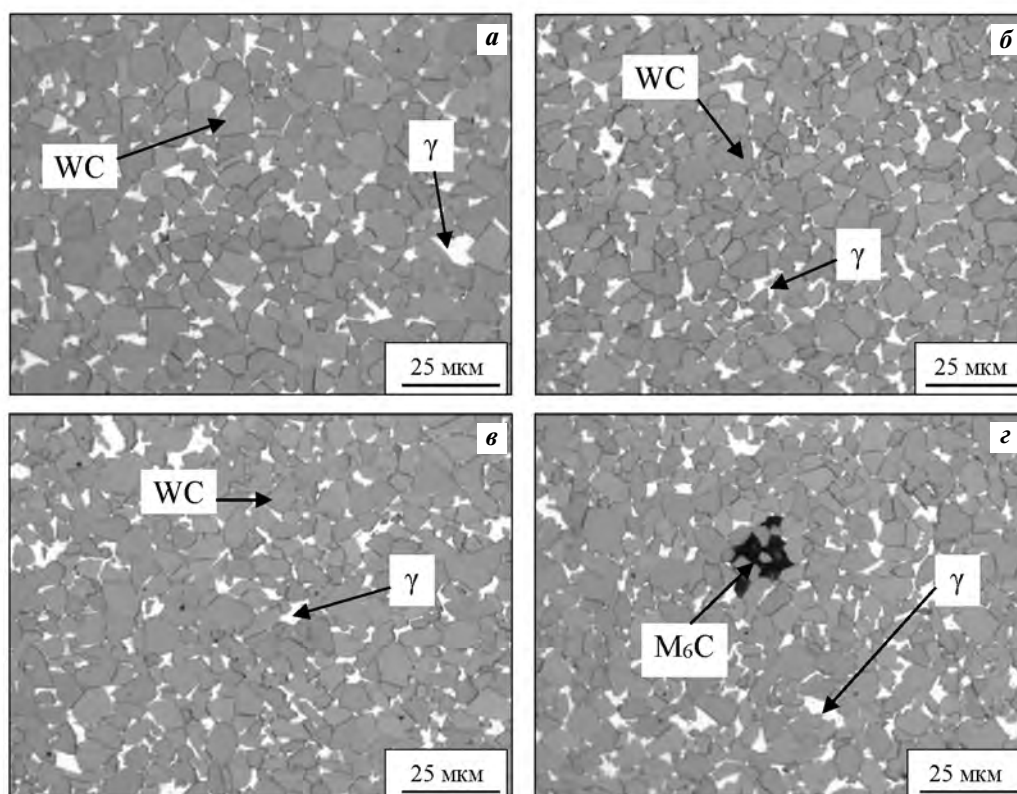


Рис. 2. Микроструктура сплавов, спеченных при 1450 °С
 а – сплав BK6, б – BK6HO, в – BK6CO, г – BK6BO

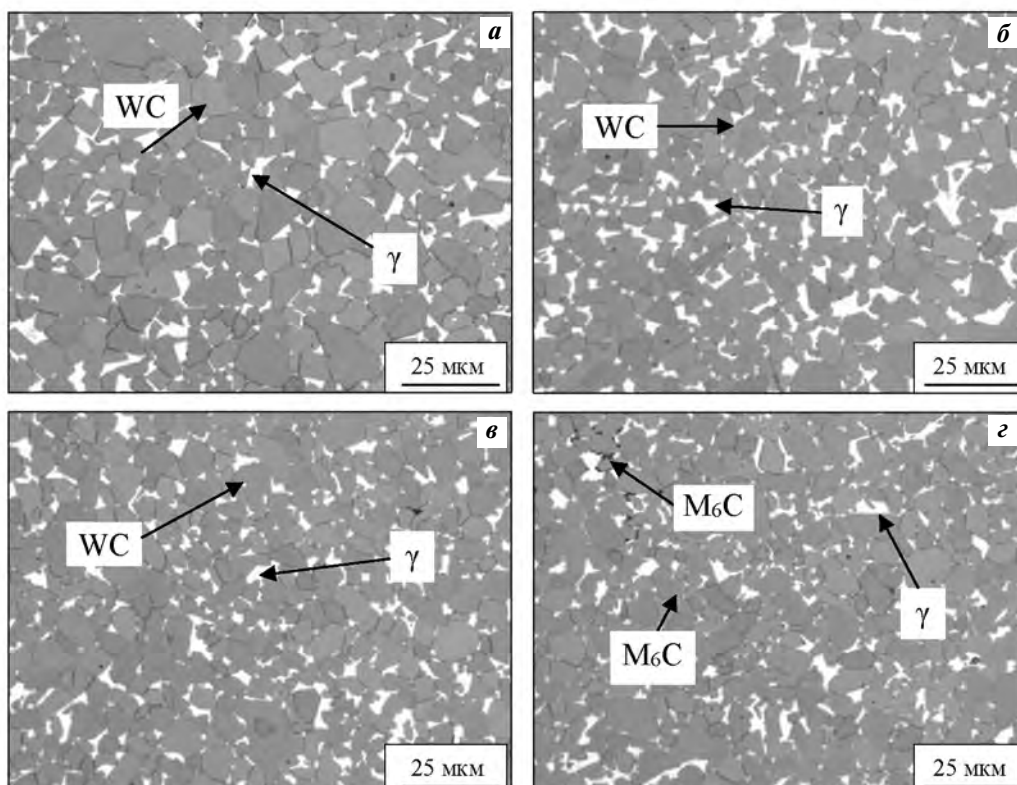


Рис. 3. Микроструктура сплавов, спеченных при 1475 °С
 а – сплав BK6, б – BK6HO, в – BK6CO, г – BK6BO

номерно, наблюдаются включения размером до 30 мкм (см. рис. 2, 2, 3, 2 и 4).

Зерна карбида вольфрама в исследованных сплавах имеют округлую форму в отличие от ТС, полученных по стандартной технологии, в которых карбидное зерно характеризуется призматическим габитусом. Температура спекания 1420 °С позволила достичь беспористого состояния в сплаве с нормальным содержанием углерода (BK6). Дру-

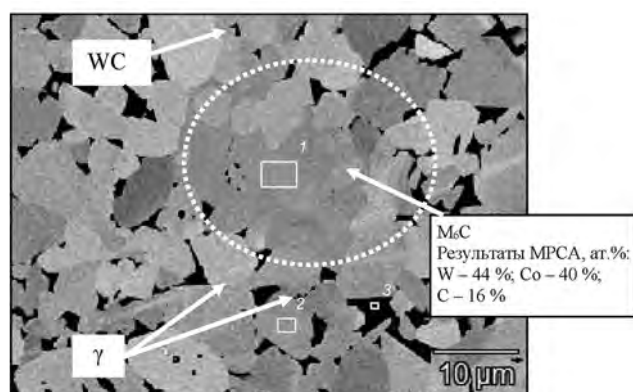


Рис. 4. Характерная микроструктура сплава BK6VO
Включение η-фазы выделено пунктиром

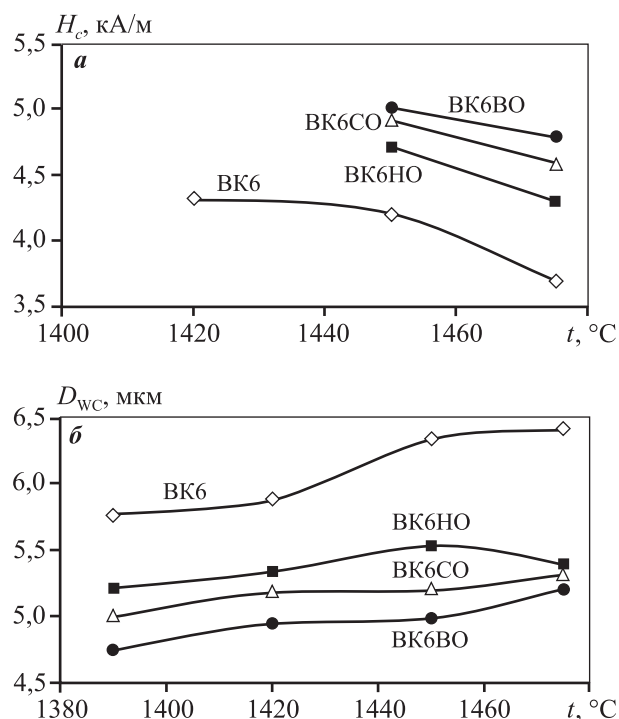


Рис. 5. Зависимости коэрцитивной силы (*а*) и размера зерна карбидной фазы (*б*) от температуры спекания для крупнозернистых твердых сплавов с различным содержанием углерода

гие же три образца с пониженным содержанием углерода (BK6HO, BK6CO, BK6VO), спекенные при этой же температуре, характеризуются наличием пористости, что связано с образованием жидкой фазы в соответствии с фазовой диаграммой состояния W—Co—C.

Таким образом, при $t = 1450 \div 1475$ °С вне зависимости от нехватки углерода получены беспористые сплавы (с пористостью меньше A0,02).

На рис. 5 приведены результаты определения коэрцитивной силы (H_c) и металлографического анализа спекенных сплавов. Видно, что с повышением температуры спекания размер зерна карбидной фазы (D_{wc}) увеличивается, а недостаток углерода препятствует росту зерна. Ранее этот эффект был установлен в работе [24]. Коэрцитивная сила с ростом температуры спекания уменьшается, что объясняется укрупнением зерен WC и, как следствие, увеличением средней толщины кобальтовых прослоек в сплаве в соответствии с формулой (1).

Для исследуемых ТС важным с практической точки зрения является установление зависимости концентрации вольфрама, растворенного в связующей кобальтовой γ-фазе, от содержания углерода. Концентрация растворенного вольфрама исследовалась методом МРСА с микрообластью связующей фазы площадью ~1 мкм² (рис. 6). Для ТС с нормальным содержанием углерода количество вольфрама в связке составило 10 мас.%, а в образцах с низким, средним и высоким обезуглероживанием связующая фаза содержала 12, 15 и 19 мас.% W соответственно.

На рис. 7 представлены микроструктуры крупнозернистых твердых сплавов с особо однородной и стандартной структурами. В первом случае мате-

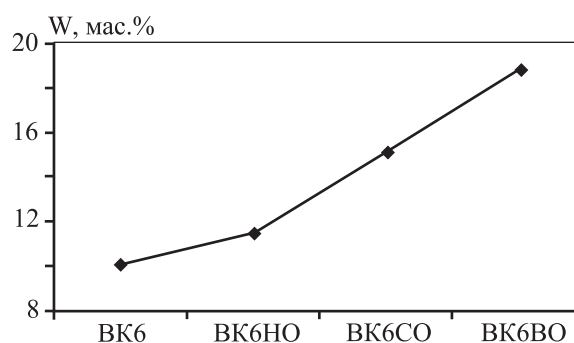


Рис. 6. Зависимость концентрации растворенного вольфрама в η-фазе твердых сплавов от степени обезуглероживания

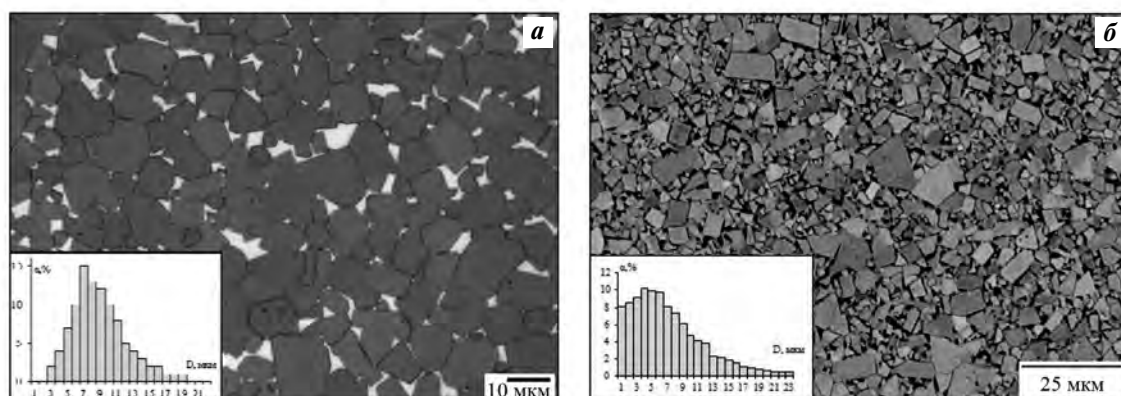


Рис. 7. Характерные микроструктуры крупнозернистых твердых сплавов с особо однородной (а) и стандартной (б) структурами, а также соответствующие диаграммы зернистости карбидной фазы

Таблица 3
Трещиностойкость и твердость
крупнозернистых твердых сплавов
с особо однородной структурой

Сплав	K_{IC} , МПа·м ^{1/2}	HV_{10} , ГПа
ВК6	15,2	10,1
ВК6НО	15,9	10,8
ВК6СО	16,0	11,1
ВК6ВО	15,1	11,6

риал имеет более узкое распределение по классам зернистости, причем зерна WC размером менее 3 мкм в его структуре практически отсутствуют. Округлость зерен может быть количественно описана фактором формы:

$$F = 4\pi S/P^2, \quad (2)$$

где S — площадь зерна, м²; P — его периметр, м.

По результатам анализа микроструктуры установлено, что у сплава с особо однородной структурой $F = 0,77 \pm 0,07$, а у стандартного — $0,58 \pm 0,08$.

В табл. 3 приведены усредненные значения трещиностойкости (K_{IC}) и твердости (HV_{10}) крупнозернистых ТС с различным содержанием углерода. Для сплава ВК6 с нормальным содержанием углерода значение $K_{IC} = 15,2$ МПа·м^{1/2}, а $HV_{10} = 10,1$ ГПа. С уменьшением концентрации углерода относительно стехиометрического соотношения твердость ТС возрастает, что обусловлено измельчением структуры сплава за счет подавления перекристаллизации зерен WC через жидкую

фазу, а также повышением твердости связующей фазы за счет формирования кобальтового твердого раствора с большей концентрацией растворенного вольфрама.

Абсолютные значения трещиностойкости для исследованных образцов ТС достаточно велики. В то же время для сплавов с низким и средним отклонениями концентрации углерода в сторону снижения от стехиометрического значения, характерного для сплава ВК6, несмотря на меньший размер зерна, наблюдается некоторый рост величины K_{IC} . Сплав с пониженным содержанием углерода (ВК6СО) характеризуется оптимальным сочетанием твердости и трещиностойкости.

Выводы

Таким образом, по результатам проведенных исследований можно сделать нижеследующие выводы.

1. При нехватке углерода в сплаве относительно стехиометрического соотношения до 0,91 % спеченный сплав содержит только фазы WC и γ , а при нехватке углерода $\geq 1,31$ % структура ТС становится трехфазной (с включениями η -фазы).

2. Температура спекания, позволяющая достичь беспористого состояния, зависит от содержания углерода. Для двухфазных сплавов WC—Co с нехваткой углерода в сплаве относительно стехиометрического соотношения до 0,91 % оптимальная температура спекания составляет 1450 °C.

3. Применение исходных узкофракционных порошков WC позволяет получить ТС с особо однородной микроструктурой и повышенной трещиностойкостью.

4. Использование твердосплавных смесей с пониженным содержанием углерода приводит к подавлению роста крупных зерен WC при жидкофазном спекании по механизму перекристаллизации мелкой фракции, что позволяет получать округлые зерна WC с фактором формы 0,77.

5. Сплав с нехваткой углерода 0,91 % относительно стехиометрического соотношения имеет наилучшее сочетание твердости и трещиностойкости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, соглашение № 14.575.21.0156, проект RFMEFI57517X0156, ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы».

Литература/ References

1. Upadhyaya G.S. Materials science of cemented carbides — An overview. *Mater. Design*. 2001. Vol. 22. No. 6. P. 483–489.
2. José García, Verónica Collado Ciprés, Andreas Blomqvist, Bartek Kaplan. Cemented carbide microstructures: A review. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2019. Vol. 80. No. 1. P. 40–68.
3. Rumman Md Raihanuzzaman, Zonghan Xie, Soon Jik Hong, Reza Ghomashchi. Powder refinement, consolidation and mechanical properties of cemented carbides — An overview. *Powder Technol.* 2014. Vol. 261. P. 1–13.
4. Exner H.E. Physical and chemical nature of cemented carbides. *Int. Met. Rev.* 1979. Vol. 24. P. 149–173.
5. Gille G., Szesny B., Dreyer K., van den Berg H., Schmidt J., Gestrich T., Leitner G. Submicron and ultrafine grained hardmetals for microdrills and metal cutting inserts. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2002. Vol. 20. No. 1. P. 3–22.
6. Roebuck B. Extrapolating hardness-structure property maps in WC/Co hardmetals. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2006. Vol. 24. No. 1-2. P. 101–108.
7. Roebuck B., Gee M.G., Morrell R. Hardmetals — microstructural design, testing and property maps. In: *Proc. of the 15-th Inter. Plansee seminar* (Eds. Kneringer G., Roedhammer P., Wildner H.). 2001. Vol. 4. P. 245–266.
8. Beste U., Jacobson S., Hogmark S. Rock penetration into cemented carbide drill buttons during rock drilling. *Wear*. 2008. Vol. 264. No. 11-12. P. 1142–1151.
9. Konyashin I., Ries B. Wear damage of cemented carbides with different combinations of WC mean grain size and Co content. Pt. II: Laboratory performance tests on rock cutting and drilling. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2014. Vol. 45. No. 1-2. P. 230–237.
10. Konyashin I., Schafer F., Cooper R., Ries B., Mayer J., Weirich T. Novel ultra-coarse hardmetal grades with reinforced binder for mining and construction. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2005. Vol. 23. No. 4-6. P. 225–232.
11. Nie Hongbo, Zeng Qisen, Zheng Jianping, Wen Xiao, Yu Yang. The preparation, preparation mechanism and properties of extra coarse-grained WC—Co hardmetals. *Metal Powder Report*. 2017. Vol. 72. No. 3. P. 188–194.
12. Konyashin I., Ries B., Hlawatschek S., Mazilkin A. Novel industrial hardmetals for mining, construction and wear applications. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2018. Vol. 71. No. 1. P. 357–365.
13. Wei Su, Yexi Sun, Huifeng Wang, Xianqi Zhang, Jianming Ruan. Preparation and sintering of WC—Co composite powders for coarse grained WC—8Co hardmetals. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2014. Vol. 45. No. 3. P. 80–85.
14. Konyashin I., Ries B., Lachmann F. Near-nano WC—Co hardmetals: Will they substitute conventional coarse-grained mining grades? *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2010. Vol. 28. No. 4. P. 489–497.
15. Wei Su, Yexi Sun, Jiao Feng, Jue Liu, Jianming Ruan. Influences of the preparation methods of WC—Co powders on the sintering and microstructure of coarse grained WC—8Co hardmetals. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2015. Vol. 48. No. 2. P. 369–375.
16. Wei Su, Ye-xi Sun, Hai-lin Yang, Xian-qi Zhang, Jian-ming Ruan. Effects of TaC on microstructure and mechanical properties of coarse grained WC—9Co cemented carbides. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2015. Vol. 25. No. 4. P. 1194–1199.
17. Ивенсен В.А., Гольдберг З.А., Эйдук О.Н., Фальковский В.А. Твердые сплавы: Сб. науч. тр. ВНИИТС. No. 6. М.: Металлургия, 1965.
Ivensen V.A., Goldberg Z.A., Ehjuduk O.N., Falkovskij V.A. Hardmetals: Collection of scientific papers VNIITS. No. 6. Moscow: Metallurgiya, 1965 (In Russ.).
18. Ивенсен В.А., Эйдук О.Н., Пивоваров Л.Х. О некоторых закономерностях деформации металлокерамических твердых сплавов. *Порошковая металлургия*. 1964. No. 4. С. 43–56.

- Ivensen V.A., Loseva S.S., Pivovarov L.H.* Some regularities deformation sintered hardmetals. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1964. No. 4. P. 43—56 (In Russ.).
19. *Ивенсен В.А., Эйдук О.Н., Артемьева С.И.* Твердые сплавы: Сб. науч. тр. ВНИИТС. No.8. М.: Металлургия, 1969.
Ivensen V.A., Ehjduk O.N., Artemeva S.I. Hardmetals: Collection of scientific papers VNIITS. No. 8. Moscow: Metallurgiya, 1969 (In Russ.).
20. *Sigl L., Exner H., Fischmeister H.* Characterization of fracture processes and fracture relevant parameters in WC—Co hardmetals. *Sci. Hard Mater.* 1984. Vol. 75. P. 631—644.
21. *Roebuck B., Bennett E.G.* Phase size distribution in WC/Co hardmetal. *Metallography*. 1986. Vol. 19. No. 1. P. 27—47.
22. *Exner H.E.* Methods and significance of particle and grain-size control in cemented carbide technology. *Powder Metallurgy*. 1970. Vol. 13. P. 429—448.
23. *Авдеенко Е.Н., Замулаева Е.И., Зайцев А.А.* Исследование процессов размола и классификации крупнозернистого порошка карбида вольфрама. *Цвет. металлы*. 2018. No. 8. С. 90—96.
Avdeenko E. N., Zamulaeva E. I., Zaitsev A.A. Investigation of ball milling and classification of coarse-grained tungsten carbide powders. *Tsvet. Metally*. 2018. No. 8. P. 90—96.
24. *Konyashin I., Hlawatschek S., Ries B., Lachmann F., Weirich T., Dorn F., Sologubenko A.* On the mechanism of WC coarsening in WC—Co hardmetals with various carbon contents. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2009. Vol. 27. No. 2. P. 234—243.



ISSN 1997-308X (Print)
ISSN 2412-8767 (Online)

Известия вузов Порошковая металлургия и функциональные покрытия

Научно-технический журнал

В журнале публикуются научные и технологические статьи работников вузов, РАН, отраслевых институтов, производственных объединений и компаний России, стран СНГ, а также зарубежных авторов, содержащие новые оригинальные результаты, обзорные статьи проблемного характера по следующим разделам:

- Процессы получения и свойства порошков
- Теория и процессы формования и спекания порошковых материалов
- Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)
- Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы
- Пористые материалы и биоматериалы
- Материалы и покрытия, получаемые методами аддитивных технологий
- Модифицирование поверхности, в том числе пучками заряженных частиц, потоками фотонов и плазмы
- Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия
- Применение порошковых материалов и функциональных покрытий



Учредителями журнала являются НИТУ «МИСиС» и ООО «Калвис». Издание ориентировано на широкий круг читателей — металлургов, материаловедов, физиков, химиков. В редакционную коллегию входят ведущие отечественные и зарубежные ученые в области порошковой металлургии, инженерии поверхности, наноматериалов и нанотехнологий. Регулярное ознакомление с публикуемыми в журнале материалами позволит Вам быть в курсе новых разработок по этим важнейшим научно-техническим направлениям, полнее использовать на практике достижения и опыт своих коллег.

Журнал включен в перечень научных журналов, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней. Журнал входит в базу данных (реферативный журнал) ВИНТИ, индексируется в РИНЦ, включен в базу данных Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science и Ulrich's Periodicals Directory.

Лучшие статьи переводятся на английский язык и публикуются в журнале «Russian Journal of Non-Ferrous Metals» (RJNFM), включенном в глобальные индексы научного цитирования и базы данных Web of Science (Science Citation Index Expanded (SciSearch)), Journal Citation Reports/Science Edition, Scopus и др. Издается американским издательством «Allerton Press, Inc.» — ISSN 1067-8212 (Print), 1934-970X (Online)

Адрес: 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС», редакция журнала «Известия вузов. ПМ и ФП» (яч. 164)

Тел./факс: (495) 638-45-35, e-mail: izv.vuz@misis.ru
<http://www.powder.misis.ru/jour>

Администрация изд-ва «Калвис»
Тел.: (495) 913-80-94, e-mail: info@kalvis.ru

Журнал выходит 1 раз в 3 месяца и распространяется на всей территории России, в странах СНГ, Балтии и за рубежом.

Подписка: Агентство «Урал-пресс»
Агентство «Роспечать» — индекс 80752
Объединенный каталог
«Пресса России» — индекс 44337



**XI МЕЖДУНАРОДНЫЙ КОНГРЕСС И ВЫСТАВКА
«ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ И МИНЕРАЛЫ»**
Красноярск, Россия

**16-20
СЕНТЯБРЯ
2019**

ДЕЛОВАЯ ПРОГРАММА:

ВЫСТАВКА оборудования, материалов и технологий
для горно-металлургической промышленности

XV Конференция «Золото Сибири»

Секция: Минерально-сырьевая база цветных и благородных металлов

XIII Конференция «Металлургия цветных, редких и благородных металлов»

Секции: Технологии обогащения цветных, редких и благородных металлов
Металлургия цветных, редких и благородных металлов

XXV Конференция «Алюминий Сибири» / XXXVII Конференция ICSOBA

Секции: Бокситы
Производство глинозема
Получение алюминия
Углеродные материалы
Литье, обработка давлением и рециклинг
Аддитивные технологии
Металлургия кремния

ПЛЕНАРНЫЕ ЗАСЕДАНИЯ, СЕМИНАРЫ И КРУГЛЫЕ СТОЛЫ

ПРОИЗВОДСТВЕННЫЕ ЭКСКУРСИИ:

- Саяногорский алюминиевый завод
- Красноярский алюминиевый завод
- Ачинский глиноземный комбинат
- Красноярский завод цветных металлов

КУЛЬТУРНАЯ ПРОГРАММА:

- Обзорная экскурсия по г. Красноярску
- Посещение национального природного заповедника «Столбы»
- «Посвящение в сибиряки»

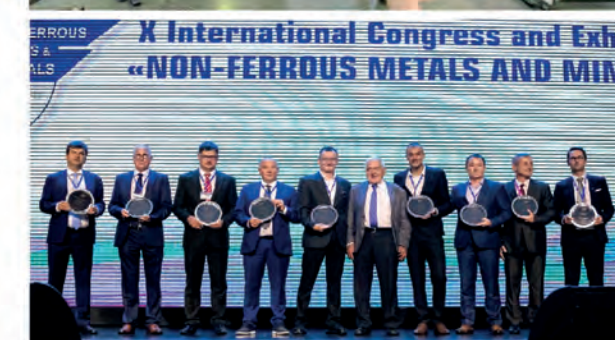
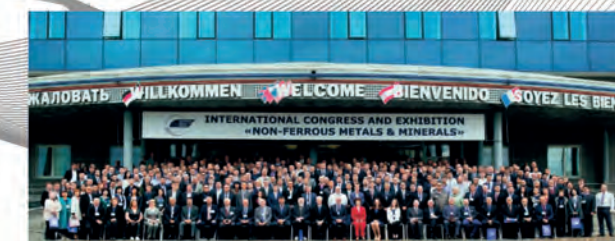
ОРГАНИЗАТОРЫ:



РУСАЛ



СПОНСОРЫ:



ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ:

Тел: +7 (391) 269-56-47, 269-56-53, 269-56-57
E-mail: nfmsib@nfmsib.ru, exhibition@mltd.ru
Web: www.nfmsib.ru

БУДЕМ РАДЫ ПРИВЕТСТВОВАТЬ ВАС СРЕДИ УЧАСТНИКОВ КОНГРЕССА И ВЫСТАВКИ!