

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ
ЦВЕТНАЯ
МЕТАЛЛУРГИЯ **2**
2020

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Universities' Proceedings
Non-Ferrous Metallurgy

Scientific and Technical Journal

No. 2. 2020



Известия вузов. Цветная металлургия. 2020. № 2

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

2 • 2020

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@misis.ru

Интернет: <http://cvmet.misis.ru>

Ведущий редактор Кудинова А.А.

Дизайн и верстка Легкая Е.А.

Подписка

Агентство «Урал-пресс»

Электронные версии отдельных статей или журнала в целом доступны на сайтах: <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. 10

Подписано в печать 13.04.2020 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», 2020 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: 119049, Москва, а/я 28 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
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., ИРНТУ, Иркутск
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., СПГУ, 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
Verhaege 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

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

TSVETNAYA METALLURGIYA

2 • 2020

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

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 10
Signed print 13.04.2020

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», 2020

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 28, LLC «Kalvis», Moscow, 119049 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

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

Louzuine 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

Mnoboichenko 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

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

Xanthopoulou 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 редких и благородных металлов

- 4 **Бобоев И.Р., Сельницын Р.С., Холиков Т.А., Шарипов Б.К.**

Технология извлечения золота тиомочевинным выщелачиванием из лежалых отвалов

Литейное производство

- 14 **Никитин К.В., Никитин В.И., Тимошкин И.Ю.**

Наследственное влияние структуры шихты на плотность, газосодержание и процессы затвердевания сплава системы Al–Si–Cu

Обработка металлов давлением

- 22 **Та Динь Суан, Шереметьев В.А., Кудряшова А.А., Галкин С.П., Андреев В.А., Прокошкин С.Д., Браиловский В.**

Влияние комбинации радиально-сдвиговой прокатки и ротационнойковки на напряженно-деформированное состояние прутковой заготовки малого диаметра из титановых сплавов

Металловедение и термическая обработка

- 32 **Никулкина В.П., Родин А.О., Бокштейн Б.С.**

Диффузия олова в твердом растворе системы медь–олово

- 39 **Котов А.Д., Михайловская А.В., Мочуговский А.Г., Медведева С.В., Базлов А.И.**

Получение композиционного материала на основе алюминия с армирующими частицами из металлических стекол методом сварки прокаткой

- 47 **Щукин А.С., Коновалихин С.В., Ковалёв Д.Ю., Сычёв А.Е.**

Состав и кристаллическая структура тройных фаз в системе Ta–Ni–Al

- 55 **Шкодич Н.Ф., Вергунова Ю.С., Кусков К.В., Трусов Г.В., Ковалев И.Д.**

Наноструктурированный градиентный материал на основе псевдосплава Cu–Cr–W, полученный методами высокоэнергетической механической обработки и искрового плазменного спекания

- 66 **Попова Э.А., Котенков П.В., Гилев И.О., Мельчаков С.Ю., Шубин А.Б.**

Влияние температуры на формирование стабильных и метастабильных алюминидных фаз в сплавах системы Al–Zr–Nb

Коррозия и защита металлов

- 73 **Сытченко А.Д., Шевейко А.Н., Левашов Е.А., Кирюханцев-Корнеев Ф.В.**

Трибологические характеристики и коррозионная стойкость покрытий, полученных методами электроискрового легирования, импульсного катодно-дугового испарения и гибридной технологии с использованием электродов TiCNiCr и TiCNiCr–Dy₂O₃

Хроника

- 80 **Логиновой Ирине Викторовне – 70 лет**

CONTENTS

Metallurgy of Rare and Precious Metals

- 4 **Boboev I.R., Selnitsin R.S., Kholikov T.A., Sharipov B.K.**

Recovery of gold from mature dumps by thiourea leaching

Foundry

- 14 **Nikitin K.V., Nikitin V.I., Timoshkin I.Yu.**

Hereditary effect of the charge structure on Al–Si–Cu alloy density, gas content and solidification processes

Pressure Treatment of Metals

- 22 **Ta Dinh Xuan, Sheremetyev V.A., Kudryashova A.A., Galkin S.P., Andreev V.A., Prokoshkin S.D., Brailovski V.**

Influence of the combined radial shear rolling and rotary forging on the stress-strain state of the small diameter bar stock of titanium-based alloys

Physical Metallurgy and Heat Treatment

- 32 **Nikulkina V.P., Rodin A.O., Bokshtein B.S.**

Diffusion of tin in copper–tin system solid solution

- 39 **Kotov A.D., Mikhaylovskaya A.V., Mochugovskiy A.G., Medvedeva S.V., Bazlov A.I.**

Aluminum alloy matrix composite reinforced with metallic glasses particles using hot-roll bonding

- 47 **Shchukin A.S., Konovalikhin S.V., Kovalev D.Yu., Sytshev A.E.**

Composition and crystal structure of ternary phases in the Ta–Ni–Al system

- 55 **Shkodich N.F., Vergunova Yu.S., Kuskov K.V., Trusov G.V., Kovalev I.D.**

Nanostructured gradient material based on Cu–Cr–W pseudo alloy prepared by high energy ball milling and spark plasma sintering

- 66 **Popova E.A., Kotenkov P.V., Gilev I.O., Melchakov S.Yu., Shubin A.B.**

Effect of temperature on the formation of stable and metastable aluminide phases in the Al–Zr–Nb alloys

Corrosion and Metal Protection

- 73 **Sytchenko A.D., Sheveyko A.N., Levashov E.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V.**

Tribological characteristics and corrosion resistance of coatings obtained by electrospark alloying, pulsed cathodic arc evaporation and hybrid technology using TiCNiCr and TiCNiCr–Dy₂O₃ electrodes

Chronicle

- 80 **Loginova Irina Viktorovna – 70 years**

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА ТИОМОЧЕВИННЫМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕМ ИЗ ЛЕЖАЛЫХ ОТВАЛОВ

© 2020 г. **И.Р. Бобоев, Р.С. Сельницын, Т.А. Холиков, Б.К. Шарипов**

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва
Душанбинский филиал НИТУ «МИСиС», Республика Таджикистан

Статья поступила в редакцию 24.05.19 г., доработана 04.07.19 г., подписана в печать 11.07.19 г.

В Таджикистане накоплен большой объем золотосодержащих отвалов, который при пересчете на золото составляет ~18 т. Эти отвалы являются продуктами процессов амальгамации и цианирования от переработки руд одного из крупнейших месторождений Таджикистана – Тарорского, и ряда близлежащих к нему – Джилау, Хирсхона, Олимпийское. Отвалы по своему минералогическому составу состоят преимущественно из кварца, полевого шпата и глинистых минералов. Среднее содержание золота в них довольно высокое – 2,4 г/т. Поэтому вовлечение их в переработку на базе действующего завода СП «Зарафшон» (г. Пенджикент, Таджикистан), перерабатывающего руды месторождения Тарорское и имеющего незагруженный технологический цикл, целесообразно. Переработка этих отвалов не требует стадии рудоподготовки, так как при имеющемся классе крупности (–0,074 мм, 58,11 %) содержание цианируемого золота составляет 89,7 %. В настоящей статье представлены результаты исследований по извлечению золота из отвалов тиомочевинным выщелачиванием. Целью работы является поиск путей снижения расхода дорогостоящего реагента – тиомочевины. Обнаружено, что в пробе отвалов имеются сорбционно-активные минералы, которые приводят к потере золота с хвостами. В связи с этим предложено проводить процесс сорбционного выщелачивания золота. Выявлено, что для снижения расхода тиомочевины необходимо сырье предварительно подвергать кислотной обработке, а в ходе процесса тиомочевинного выщелачивания – в пульпу вводить сульфат натрия. Установлено, что высокая степень извлечения (~89 %) достигается при загрузке тиомочевины в количестве 2 кг/т, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – 7 кг/т, Na_2SO_4 – 12 кг/т и исходной концентрации серной кислоты – 0,5 % (на стадии кислотной обработки). При этом расход тиомочевины составляет 0,8 кг/т. Предложена принципиальная технологическая схема переработки отвалов, включающая следующие операции: предварительную кислотную обработку, сорбционное тиомочевинное выщелачивание, десорбцию, реактивацию, электролиз и плавку.

Ключевые слова: золотосодержащие отвалы, вещественный состав, кислотная обработка, сорбционное тиомочевинное выщелачивание, активированный уголь, ионообменная смола.

Бобоев И.Р. – канд. техн. наук, зав. кафедрой ресурсоэффективных и энергосберегающих технологий Душанбинского филиала НИТУ «МИСиС» (734042, Респ. Таджикистан, г. Душанбе, ул. М. Назаршоева, 7). E-mail: boboevi@mail.ru.

Сельницын Р.С. – канд. техн. наук, доцент кафедры цветных металлов и золота НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: selnitsyn@misis.ru.

Холиков Т.А. – учебный мастер кафедры ресурсоэффективных и энергосберегающих технологий Душанбинского филиала НИТУ «МИСиС». E-mail: kholikovt@mail.ru.

Шарипов Б.К. – аспирант кафедры промышленного менеджмента НИТУ «МИСиС». E-mail: sharipov.misis@mail.ru.

Для цитирования: Бобоев И.Р., Сельницын Р.С., Холиков Т.А., Шарипов Б.К. Технология извлечения золота тиомочевинным выщелачиванием из лежалых отвалов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. No. 2. С. 4–13. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-2-4-13.

Boboev I.R., Selnitsin R.S., Kholikov T.A., Sharipov B.K.
Recovery of gold from mature dumps by thiourea leaching

Tajikistan has a large amount of gold-bearing dumps making up ~18 tons in gold equivalent. These dumps are tails of amalgamation and cyanidation processes obtained in the processing of ores from the largest deposit in Tajikistan – Tarorskoe and a number of adjacent deposits – Jilau, Khirskhon, Olimpiyskoe. In terms of their mineralogical composition, dumps consist primarily of quartz, feldspar, and clay minerals. Average gold content in them is quite high – 2.4 g/t. Therefore, it is feasible to involve them in processing based on the existing Joint Venture «Zarafshon» plant (Penjikent, Tajikistan) processing ores from the Tarorskoe deposit and having underutilized process capacity. These dumps require no ore preparation for processing as the cyanided gold content is 89.7 % at the existing grain size class (–0.074 mm, 58.11 %). This article presents the results of studies on gold extraction from dumps by thiourea leaching. The paper is aimed at searching for ways to reduce the consumption of an expensive component – thiourea. It was found that dump samples

contain sorption-active minerals that lead to the loss of gold with tails. In this regard, it is proposed to conduct gold sorption leaching. It was established that thiourea consumption can be reduced by acid pretreatment of raw materials with Na_2SO_4 added to pulp during the thiourea leaching process. A high degree of extraction (~89 %) is achieved when loading 2 kg/t of thiourea, 7 kg/t of ferrous sulfate (III), 12 kg/t Na_2SO_4 and the initial concentration of sulfuric acid of 0.5 % (at the stage of acid pretreatment). Thus, the thiourea consumption is 0.8 kg/t. A dump processing flow chart is presented that includes the following operations: acid pretreatment, thiourea sorption leaching, desorption, reactivation, electrolysis, and melting.

Keywords: gold-bearing dumps, mineralogical composition, acid treatment, thiourea sorption leaching, activated carbon, ion exchange resin.

Boboev I.R. – Cand. Sci. (Tech.), Head of the Department of resource-efficient and energy-saving technology, Secondary site of the National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» in Dushanbe (734042, Republic of Tajikistan, Dushanbe, M. Nazashoeva str., 7). E-mail: boboevi@mail.ru.

Selnitsin R.S. – Cand. Sci. (Tech.), Assistant prof., Department of non-ferrous metals and gold, NUST «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: selnitsyn@misis.ru.

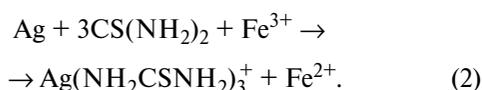
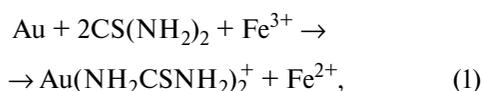
Kholikov T.A. – Training master, Department of resource-efficient and energy-saving technology, Secondary site of the NUST «MISIS» in Dushanbe. E-mail: kholikovt@mail.ru.

Sharipov B.K. – Graduate student, Department of industrial management, NUST «MISIS». E-mail: sharipov.misis@mail.ru.

Citation: Boboev I.R., Selnitsin R.S., Kholikov T.A., Sharipov B.K. Recovery of gold from mature dumps by thiourea leaching. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 2. P. 4–13 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-2-4-13.

Введение

Применение тиомочевины (Thio), или тиокарбамида, для переработки золотосодержащего сырья является перспективным направлением [1–11]. Растворение золота в тиомочевинных растворах протекает в присутствии окислителя. Одним из наиболее эффективных окислителей для растворения золота и серебра в тиомочевинных растворах является сульфат железа (III) [1, 7, 9, 12, 13]. Процесс сопровождается протеканием следующих реакций:



По сравнению с технологией цианирования тиомочевинное выщелачивание отличается более высокой скоростью процесса и возможностью вскрытия золота и серебра, ассоциированных с кислоторастворимыми минералами [14–18].

Необходимо отметить, что стоимость Thio примерно на 25 % выше цианида натрия. Тиомочевинные комплексы золота образуются в присутствии окислителя и устойчивы только в кислой среде ($\text{pH} < 4$), что связано с затратами на кислотостойкое оборудование [12, 15, 16, 19]. Несмотря на перечисленные недостатки, применение тиомоче-

винного выщелачивания для извлечения золота из техногенных отвалов, не требующего дополнительных затрат на процессы рудоподготовки, является перспективным. Кроме того, предложение по поиску альтернативных реагентов в условиях Таджикистана связано с ограничением вывоза из Китая цианида для нужд страны. В связи с этим становится актуальным вопрос о проведении исследований по поиску альтернативных цианиду реагентов для переработки золотосодержащего сырья.

Целью настоящего исследования являлся поиск путей снижения расхода дорогостоящего реагента — тиомочевины.

Материалы и методы исследования

Объектами исследования являлись золотосодержащие отвалы процессов амальгамации и цианирования золотоизвлекательного предприятия СП «Зарафшон» (г. Пенджикент, Таджикистан), полученные при переработке малосульфидных кварцевых руд золотоносных месторождений Тарорское и ряда других — Джилау, Хирсхона и Олимпийское [20–22].

Пробы отвалов, отобранные шурфовым способом, представляют собой тонкодисперсный материал светло-серого цвета с желтоватым оттенком, в котором присутствуют комочки глинистой фракции и редкие кварцевые обломки крупностью

Таблица 1
Гранулометрический состав усредненной пробы отвалов

Класс крупности, мм	Выход, %
+0,25	1,75
-0,25+0,1	19,69
-0,1+0,074	20,45
-0,074+0,045	15,04
-0,045+0	43,07
Исх. проба	100,0

до 5 мм. Гранулометрический состав отвалов представлен в табл. 1.

Анализ гранулометрического состава исследуемой пробы показал, что в ней преобладает наиболее мелкий класс -0,045+0 мм, его выход составил 43,07 %. Порядка 78 % материала имеют крупность менее 100 мкм. Химический состав пробы представлен ниже, мас. %:

SiO ₂	80,76	CaO.....	0,730
Na ₂ O.....	0,300	TiO ₂	0,260
MgO.....	0,560	MnO.....	0,081
Al ₂ O ₃	7,900	Fe ₂ O ₃	2,600
P ₂ O ₅	0,049	Ag, г/т.....	7,000
S _{общ}	0,100	Au, г/т.....	2,400
K ₂ O.....	2,800	Прочие*.....	3,860

* Вода, цветные, черные и редкие металлы.

Форма выделений самородного золота интерстициальная. Диаметр Au-частиц находится в интервале от 0,015 до 0,15 мм, при этом преимущественно их размер составляет менее 0,050 мм. Поверхность некоторых частиц покрыта красноватой пленкой оксидов железа. Проба частиц самородного золота колеблется от 780 до 910. Выделения амальгамы представлены агрегатами желтовато-серого цвета с размером образований от 0,01 до 0,1 мм. Содержание ртути в образованиях амальгамы находится в интервале 30—42 %, золота — 47÷56 %. Серебро преимущественно представлено сульфидным минералом — акантитом, содержание которого составляет 4,55 г/т.

Результаты рентгенофазового анализа золота и серебра приведены в табл. 2, а минеральный состав пробы — в табл. 3. Видно, что рудная минерализация пробы представлена преимущественно кварцем, полевыми шпатами и глинистыми минералами. Выявлено также незначительное количество сульфидов железа, меди, свинца и цинка, а золото и серебро в пробе представлены частицами самородного металла, амальгамы, а также сульфидом серебра.

Истирание технологической пробы для выщелачивания проводили с использованием механической ступки Retsch RM200. Для тиомочевинного выщелачивания использовали агитационную мешалку верхнеприводного типа. Масса, подвергаемая выщелачиванию представительной пробы отвалов, составляла 2 кг. В ходе процесса кислотность среды измеряли электронным рН-метром.

Таблица 2
Результаты рентгенофазового анализа золота и серебра

Форма	Содержание, г/т	Распределение, %
Золото		
Свободные частицы самородного металла	1,35	56,2
Амальгама золота и серебра	0,80	33,5
Микровключения в гидроксидах железа	0,25	10,3
Итого	2,40	100
Серебро		
Самородное золото, содержащее до 20 % серебра	0,35	5
Амальгама золота и серебра	2,10	30
Сульфид серебра — акантит	4,55	65
Итого	7,00	100

Таблица 3
Минеральный состав пробы

Минерал	Формула	Содержание, мас. %
Кварц	SiO ₂	68,42
Калиевые полевые шпаты	K[AlSi ₃ O ₈]	12,30
Глинисто-слюдистые минералы (серицит, каолинит, монтмориллонит и др.)	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)·(OH) ₂ Al ₄ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₈ (Na, Ca) _{0,33} (Al, Mg) ₂ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₂ ·nH ₂ O	10,80
Плагиоклаз	NaAlSi ₃ O ₂ CaAl ₂ Si ₂ O ₈	5,700
Сфен	CaTiSiO ₅	0,620
Эпидот	Ca ₂ Al ₂ Fe ³⁺ (SiO ₄) ₃ OH	0,210
Барит	BaSO ₄	0,080
Циркон, хромшпинели, пироксен, турмалин	ZrSiO ₄ (Fe, Mg)(Cr, Al, Fe) ₂ O ₄ (Mg, Fe, Na, Ca, Al, Mn) [Si ₂ O ₆] Na(Li, Al) ₃ Al ₆ [(OH) ₄](BO ₃)Si ₆ O ₁₈]	0,030
Магнетит	Fe ₃ O ₄	0,030
Гидроксиды железа, гематит	Fe(OH) _{2,3} Fe ₂ O ₃	1,750
Пирит	FeS ₂	0,030
Халькопирит, халькозин	CuFeS ₂ Cu ₂ S	0,020
Галенит, арсенопирит, сфалерит	PbS FeAsS ZnS	0,010
Золото самородное, г/т	Au	1,350
Акантит, г/т	Ag ₂ S	4,550
Амальга золота и серебра, г/т	Hg(Au, Ag)	2,900

После выщелачивания пульпу фильтровали на воронке Бюхнера, подключенной через колбу Бунзена к вакуумному насосу. Объем фильтрата измеряли мерным цилиндром. Кеки промывали дистиллированной водой и сушили при 80 °С, после чего их взвешивали и подвергали истиранию с использованием агатовой ступки. Образцы проб отправляли на анализ. Остаточное количество тиомочевины в фильтрате определяли титриметрическим методом в соответствии с ГОСТ 6344-73. Содержание золота в кеках оценивали путем пробирной плавки, а также с использованием царско-водочного растворения с последующей сорбцией и рентгенофазовым анализом сорбента на спектрометре ElvaX Standart (производства ООО Элватех, Украина).

Результаты и их обсуждение

В связи с тем, что в пробе отвалов имеются сорбционно-активные минералы, были проведены сравнительные исследования по изучению кинетики прямого и сорбционного тиомочевинного выщелачивания.

На первом этапе с целью выбора наиболее эффективного сорбента проводились эксперименты с использованием нескольких образцов сильно-кислотных катионитов марки Purolite¹ и активиро-

¹ При выборе сорбентов приведенной марки учитывались их доступность и возможность перевозки на территорию Таджикистана.

ванного угля марки КУ-20, которые применяются на базе СП «Зарафшон» в качестве сорбента для извлечения золота и очистки сточных вод.

Для выбора условий проведения тиомочевинного выщелачивания был выполнен обзор литературных источников, посвященных этому направлению. В работах [1, 2–4, 6–11, 13–19, 23] отмечено, что Thio является дорогостоящим реагентом, и в связи с этим все исследования направлены на применение тиомочевинного выщелачивания для богатого сырья с концентрацией золота не ниже 10–15 г/т. Установлено, что для золотосодержащего сырья неупорного типа расход Thio на 1 т руды может составить 3 кг, что является высоким. Последнее ограничивает промышленное применение тиомочевинного выщелачивания в производстве. В связи с этим задачей настоящей работы являлся поиск путей снижения расхода реагента-растворителя с целью промышленного внедрения технологии тиомочевинного выщелачивания.

Принимая во внимание вышесказанное и с учетом анализа соответствующей литературы, для определения эффективности тиомочевинного выщелачивания при переработке исследуемого отвала на первом этапе исследований были выбраны следующие известные условия: концентрация серной кислоты — 5,5 % (pH = 0,6±0,9 [15, 18]), Thio — 0,1 % (3 кг/т) [15, 18], сульфата железа (III) — 0,5 % (1,5 кг/т) [18, 23, 24]; продолжительность экспериментов составляла 90 мин [23]; отношение жидкого к твердому Ж : Т = 1 : 3.

Для определения необходимого количества загружаемого сорбента были проведены предварительные эксперименты по определению емкости сорбента по золоту на модельных растворах, имитирующих растворы выщелачивания, результаты которых представлены ниже:

Уголь активированный..... 4,6 мг/л
Purolite 3,8–4,2 мг/л

Учитывая полученные данные по емкости сорбентов по золоту и кинетику сорбции предварительных испытаний, установлено, что при 2-часовой продолжительности сорбционного выщелачивания наиболее оптимальным является расход сорбентов в количестве 10 г/кг (в избытке на 230 % (по углю) и 250 % (по смоле) от стехиометрического количества). Смола в процесс сорбционного выщелачивания подавалась в форме противоиона.

Установлено (рис. 1), что активированный уголь позволяет извлекать золото на уровне ионо-

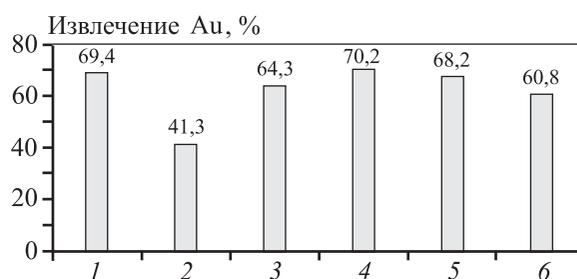


Рис. 1. Извлечение золота при использовании различных сорбентов

1 – активированный уголь; 2 – Purolite C100-10H; 3 – Purolite SGC650; 4 – Purolite MN502; 5 – Purolite C100C; 6 – Purolite CT151

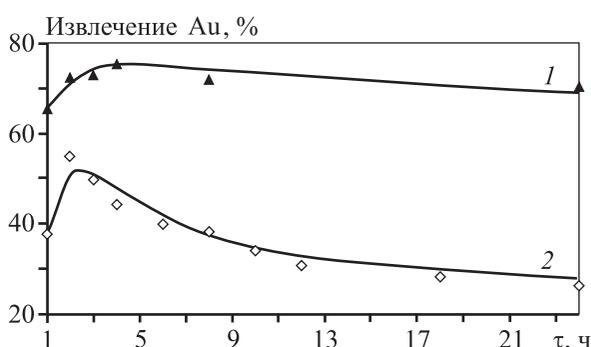


Рис. 2. Зависимость извлечения золота от продолжительности сорбционного (1) и прямого (2) выщелачивания

обменных смол. В связи с тем, что стоимость ионитов по сравнению с углем на порядок выше, дальнейшие эксперименты проводили с применением последнего.

При изучении кинетики прямого и сорбционного выщелачивания на степень извлечения золота концентрации тиомочевины, сульфата железа (III) и серной кислоты, а также количество загружаемого сорбента не менялись. Полученные результаты представлены на рис. 2 и в табл. 4.

При длительности сорбционного выщелачивания до 4 ч извлечение золота достигает 75,6 %. Низкое извлечение при прямом тиомочевинном выщелачивании на уровне 55 % при продолжительности 2 ч и значительное уменьшение данного показателя при увеличении времени процесса, несмотря на наличие в растворе свободной тиомочевины (табл. 4), связано с наличием в исходном сырье глинистых минералов, поглощающих из раствора тиомочевинные комплексы золота. При этом следует отметить, что незначительное снижение извлечения золота при увеличении длительности

Таблица 4
Остаточное содержание Thio (% от исходного) в ходе выщелачивания

τ, ч	Выщелачивание	
	Прямое	Сорбционное
1	*	*
2	10,1	*
3	*	*
4	8,9	*
6	6,5	*
8	4,4	*
10	5,7	*
12	6,3	*
18	5,5	*
24	5,5	4,0–4,5

* Анализ не проводился.

процесса также наблюдается и при сорбционном выщелачивании. Это связано с разрушением угля лопастями мешалки агитатора на мелкие фракции, которые попадают в кек и тем самым повышают потери золота, что подтверждено исследованиями с использованием водного сорбционного выщелачивания с чистым углем. Установлено, что после 4 ч процесса наблюдается потеря массы угля до 18 %.

Для определения расхода Thio проведены эксперименты по сорбционному выщелачиванию с концентрацией тиомочевины в пределах 0,03–0,50 %, что соответствует ее расходу 0,9–15,0 кг на 1 т исходного сырья. Расход сульфата железа (III) приняли равным 6 кг/т (концентрация 2 %) согласно проведенным ранее исследованиям [2]. Концентрация серной кислоты составляла 5,5 %, навеска активированного угля — 10 г/кг, отношение Т : Ж = 1 : 3, продолжительность — 2 ч.

Из рис. 3 следует, что с увеличением расхода тиомочевины до 4,5–6,0 кг/т (0,15–0,2 %) извлечение золота достигает 77–80 % и при дальнейшем повышении концентрации Thio оно практически не изменяется. Это согласуется с данными по остаточному количеству Thio в фильтрате, которое линейно возрастает при увеличении расхода более 4,5 кг/т, т.е. возникает избыток Thio.

Для снижения расхода тиомочевины проведены исследования по ее дробной подаче в пульпу в течение 5 ч. Каждый час в процесс выщелачивания

добавлялась Thio в количестве 0,5 кг/т, т.е. ее суммарный расход был равен 2 кг/т. При этом концентрация серной кислоты составляла 5,5 %, а сульфата железа (III) — 2 %. Результаты приведены на рис. 4. Видно, что максимальное извлечение золота достигает 44 % при продолжительности процесса 5 ч.

Таким образом, дробная подача тиомочевины с суммарным расходом 2 кг/т в течение 5 ч не приводит к повышению извлечения золота по сравнению с единовременной загрузкой соответствующего количества Thio, обеспечивающей извлечение золота на уровне 42,5 % при продолжительности 2 ч (см. рис. 3).

Предполагалось, что высокие расходы тиомочевины могут быть связаны с растворением других компонентов руды в кислой среде. В связи с этим было предложено проводить предварительную кислотную обработку навески исходного сырья с целью перевода в раствор кислоторастворимых минералов, повышающих расход Thio. Обработка осуществлялась 5,5 %-ным раствором серной

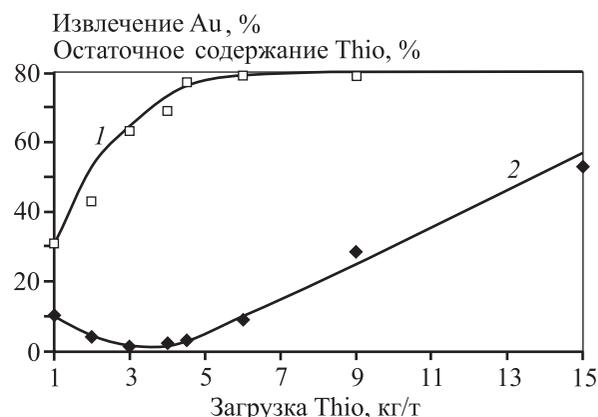


Рис. 3. Извлечение золота (1) и остаточное содержание (от исходного) Thio (2) в зависимости от загрузки тиомочевины

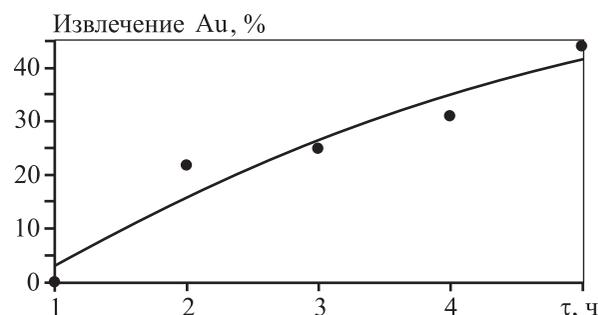


Рис. 4. Кинетика сорбционного выщелачивания при дробной подаче тиомочевины

кислоты при отношении Т : Ж = 1 : 3 и различной продолжительности. По ее завершении в пульпу добавляли реагенты для осуществления сорбционного тиомочевинного выщелачивания. Продолжительность процесса составляла 2 ч, концентрация тиомочевины — 0,2 % (в соответствии с результатами, представленными на рис. 3), а сульфата железа (III) — 3 %, загрузка угля — 10 г/кг.

В результате эксперимента обнаружено повышение остаточного содержания тиомочевины от 7—10 до 32—34 % при предварительной кислотной обработке сырья. Установлено, что ее достаточно осуществлять в течение 1 ч, чтобы достичь максимального извлечения целевого компонента на уровне 80 %.

Изучено влияние концентрации серной кислоты (на стадии кислотной обработки) на степень извлечения золота и расход тиомочевины. Кислотную обработку проводили в течение 1 ч. Условия проведения эксперимента были следующими: концентрация Thio — 0,2 %, Fe₂(SO₄)₃ — 2 %, загрузка угля — 10 г/кг, продолжительность выщелачивания — 2 ч. Результаты представлены в табл. 5.

Таким образом, при конечном значении pH среды на уровне 3,4 извлечение золота составляет 42,05 %, а при pH = 2,1 этот показатель достигает 74,72 %. Дальнейшее повышение концентрации кислоты до 5,5 % приводит к увеличению извлечения золота. Низкое извлечение золота при повышенной величине pH среды возможно связано с выпадением в осадок железа (III) в форме Fe(OH)₃ [12], что приведет к его дефициту в пульпе.

Остаточное содержание тиомочевины в растворе с повышением концентрации кислоты падает с 65 до 34 %, что обусловлено ее разложением в сильнокислых растворах при pH < 1.

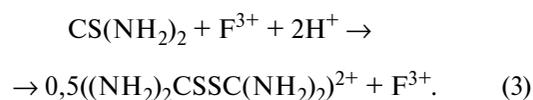
Дальнейшие исследования осуществлялись при концентрации H₂SO₄ 0,5 %, так как при этом

можно достичь минимального расхода дорогостоящего реагента растворителя — тиомочевины, несмотря на то, что происходит незначительное снижение извлечения золота.

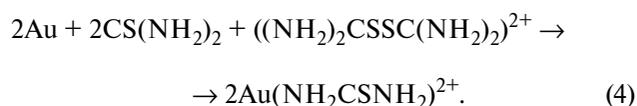
Для изучения влияния различных факторов на степень извлечения золота проведены эксперименты в следующем режиме: Т : Ж = 1 : 3; концентрация H₂SO₄ — 0,5 %; продолжительность кислотной обработки — 1 ч; загрузка активированного угля при сорбционном выщелачивании — 10 г/кг; загрузка тиомочевины варьировалась в интервале от 2 до 6 кг/т, а сульфата железа (III) — от 1 до 12 кг/т.

Установлено, что при минимальной загрузке Fe₂(SO₄)₃ на уровне 1 кг и Thio около 2 кг извлечение золота не опускается ниже 60 %. Высокая степень извлечения на уровне 80 % достигается при загрузке 4,5 кг/т тиомочевины и 9 кг/т сульфата железа (III). При этом расход Thio составляет 2,84 кг/т, что является приемлемым. Несмотря на полученные результаты, исследования, направленные на снижение расхода тиомочевины, были продолжены.

Известно, что высокий расход тиомочевины объясняется ее разложением до дисульфатформамида в кислой среде по следующей реакции:



В свою очередь, дисульфатформамидин, являясь сильнейшим окислителем, активно участвует в реакции растворения золота:

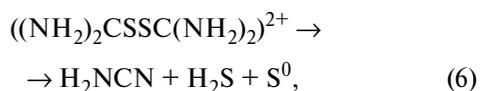
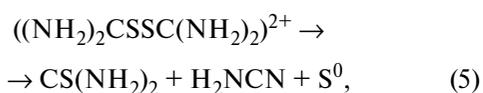


В то же время он не устойчив в кислой среде,

Таблица 5
Влияние концентрации серной кислоты на извлечение золота

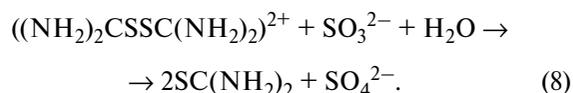
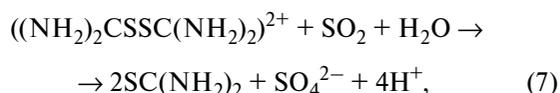
Исх. концентрация H ₂ SO ₄ , %	pH _{исх}	pH _{кон}	Извлечение Au, %	Ост. содержание Thio, % от исходного
0,20	2,40	3,42	42,05	65,91
0,50	1,72	2,10	74,72	53,82
1,00	1,43	1,615	76,72	45,09
2,00	1,215	1,40	75,26	40,26
5,50	0,70	0,71	79,80	33,62
7,00	0,40	0,43	79,80	34,57

следовательно, непрореагировавшая часть разлагается по необратимым реакциям:



с образованием элементарной серы и сероводорода. Элементарная сера, пассивируя поверхность золота, приводит к снижению его извлечения, а сероводород — к формированию нерастворимых соединений золота в виде AuHS_2^{3-} , AuHS и AuS^- [18]. Для восстановления дисульфатформамида до тио-

мочевины предлагается вводить в раствор SO_2 или Na_2SO_4 [25]. Реакции восстановления выглядят следующим образом:



Учитывая изложенное, были проведены исследования при следующих условиях:

— кислотная обработка (концентрация H_2SO_4 — 0,5 %, продолжительность — 1 ч);

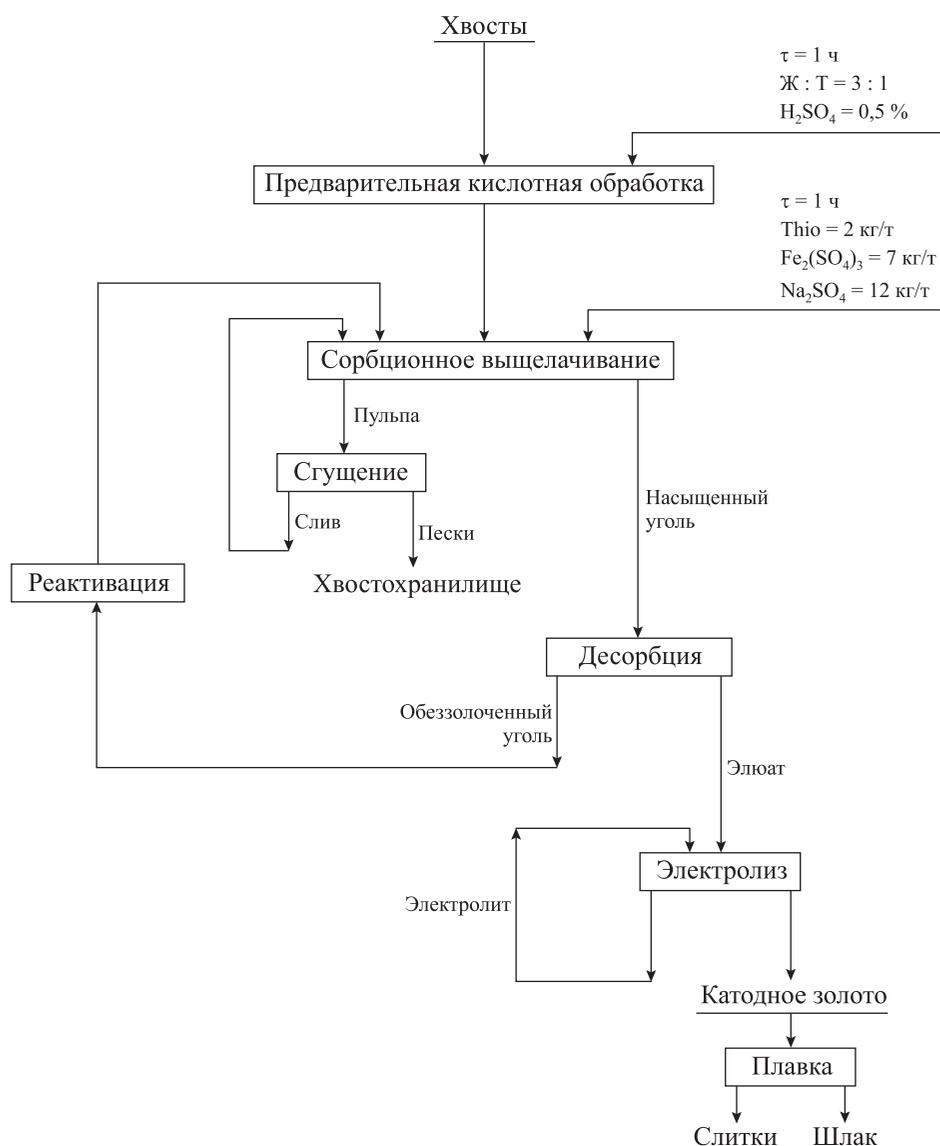


Рис. 5. Принципиальная технологическая схема переработки лежалых отвалов

Таблица 6
Влияние сульфата натрия на степень извлечения золота и расход тиомочевины

Расход, кг/т		Извлечение Au, %
Na ₂ SO ₄	Thio	
4	2,7	81,4
8	1,5	82,7
10	1,1	87,5
12	0,8	88,4
14	0,6	88,5

— сорбционное выщелачивание (загрузки Thio — 4,5 кг/т, Fe₂(SO₄)₃ — 9 кг/т, угля — 10 г/кг, продолжительность — 2 ч).

В качестве восстановителя дисульфатформамидина в процессе сорбционного выщелачивания использован Na₂SO₄. Результаты представлены в табл. 6.

Введение Na₂SO₄ в раствор в процессе сорбционного выщелачивания значительно снижает расход тиомочевины. Кроме того, это положительно сказывается на извлечении золота, которое может достигать 88,4 %, что подтверждает предположение о пассивации поверхности золота элементной серой, образующейся по реакциям (5) и (6). В ходе исследований по определению технологических параметров процесса сорбционного выщелачивания с учетом добавления Na₂SO₄ в раствор установлено, что наиболее оптимальными нагрузками компонентов являются 2 кг/т тиомочевины, 7 кг/т сульфата железа (III) и 12 кг/т сульфата натрия. Степень извлечения золота при этом не менялась.

По результатам исследования была предложена принципиальная технологическая схема переработки золотосодержащего отвала, которая включает в себя предварительную кислотную обработку и сорбционное тиомочевинное выщелачивание (см. рис. 5). Вовлечение в переработку данного сырья предлагается осуществлять на базе СП «Зарафшон», имеющего незагруженный технологический цикл по линии сорбционного выщелачивания.

Заключение

Сравнительными исследованиями прямого и сорбционного тиомочевинного выщелачивания установлено, что присутствующие в руде глинистые минералы отрицательно влияют на степень извлечения золота. Экспериментально показана

возможность достижения высоких показателей извлечения золота при применении сорбционного тиомочевинного выщелачивания.

С целью снижения расхода тиомочевины проведены эксперименты по ее дробной подаче в процессе выщелачивания и введению предварительной кислотной обработки пульпы. Установлено, что такая обработка в течение 1 ч при концентрации кислоты (H₂SO₄) на уровне 0,5 % приводит к снижению расхода тиомочевины. Значительное влияние как на извлечение золота, так и на расход тиомочевины оказывает введение в процесс сорбционного выщелачивания сульфата натрия.

Изучение зависимости извлечения золота от загрузки реагентов показало, что наиболее высокие показатели достигаются при загрузке тиомочевины на уровне 2 кг/т, сульфата железа (III) — 7 кг/т и сульфата натрия — 12 кг/т. При этом расход тиомочевины составляет 0,8 кг/т, а извлечение золота — порядка 89 %.

Литература/References

1. Панченко А.Ф., Лодейщиков В.В., Хмельницкая О.Д. Изучение нецианистых растворителей золота и серебра. *Цвет. металлы*. 2001. No. 5. С. 17–20.
Panchenko A.F., Lodeishnikov V.V., Hmelnickaya O.D. Study of non-cyanic solvents of gold and silver. *Tsvetnye metalli*. 2001. No. 5. P. 17–20 (In Russ.).
2. Михайлов А.Г., Харитонов М.Ю., Ваилаев И.И., Свиридова М.Л. Выщелачивание золота и цветных металлов нецианистыми растворителями. *Успехи современного естествознания*. 2016. No. 7. С. 132–136.
Mikhailov A.G., Kharitonov M.Yu., Vashlaev I.I., Sviridov M.L. Leaching of gold and non-ferrous metals with non-cyanic solvents. *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya*. 2016. No. 7. P. 132–136 (In Russ.).
3. Зинченко З.А., Тюмин И.А. Исследования по извлечению золота из хвостов флотации руды нижних горизонтов Джиджихруского месторождения тиомочевинной. *Докл. АН Республики Таджикистан*. 2013. Т. 56. No. 10. С. 796–799.
Zinchenko Z.A., Tyumin I.A. Studies on the extraction of gold from the flotation tailings of the ore of the lower horizons of the Dzhidzhikrut deposit with thiourea. *Doklady Akademii nauk Respubliki Tadjikistan*. 2013. Vol. 56. No. 10. P. 796–799 (In Russ.).
4. Li H., Eksteen E., Oraby E. Hydrometallurgical recovery of metals from waste printed circuit boards (WPCBs): Current status and perspectives — A review. *Res., Conserv. Recycl.* 2018. Vol. 139. P. 122–139.
5. Zhang H., Ritchie I.M., La Brooy S.R. The adsorption of gold thiourea complex onto activated carbon. *Hydrometallurgy*. 2004. Vol. 72. No. 3-4. P. 291–301.
6. Li Jing-ying, Xiu-li X., Wen-quan L. Thiourea leaching gold and silver from the printed circuit boards of waste

- mobile phones. *Waste Management*. 2012. Vol. 32. Iss. 6. P. 1209–1212.
7. *Yujie G., Xue G., Haiyan W.* A novel bio-oxidation and two-step thiourea leaching method applied to a refractory gold concentrate. *Hydrometallurgy*. 2017. Vol. 171. No. 4. P. 213–221.
 8. *Джунушалиева Т.Ш., Борбиева Д.Б.* Тиокарбамидное выщелачивание золота из упорных медно-золотых руд месторождения Долпран. *Изв. Киргизского гос. техн. ун-та им. И. Раззакова*. 2015. No. 3(36). С. 240–243.
Dzhunushalieva T.Sh., Borbieva D.B. The method of the thiocarbamide gold extraction from the refractory copper-gold ores of the Dolpran deposit. *Izv. Kirgizskogo gos. texn. univ.* 2015. No. 3(36). P. 240–243 (In Russ.).
 9. *Jinshan Li, Jan D. M.* Reaction kinetics of gold dissolution in acid thiourea solution using ferric sulfate as oxidant. *Hydrometallurgy*. 2007. Vol. 89. No. 3-4. P. 279–288.
 10. *Гронь В.А., Коростовенко В.В., Капличенко Н.М., Галайко А.В.* Изучение перспективных и экологически безопасных растворителей благородных металлов при переработке труднообогатимого сырья. *Междунар. журн. экспериментального образования*. 2013. No. 10. С. 326–329.
Gron V.A., Korostovenko V.V., Kaplichenko N.M., Galajko A.V. Study of prospective and environmentally safe solvent of precious metals for processing of refractory raw material. *Mezhdunarodnii zhurnal eksperimentalnogo obrazovaniya*. 2013. No. 10. P. 326–329 (In Russ.).
 11. *Örgül S. Atalay Ü.* Gold Extraction from kaymaz gold ore by thiourea leaching. *Devel. Miner. Proces.* 2000. Vol. 13. No. 6. P. 22–28.
 12. *Эрдэнэчимэг Д., Дорж Д., Энхтуяа Д.* Некоторые закономерности процесса тиокарбамидного растворения золота. *Вестн. Бурятского гос. ун-та. Химия. Физика*. 2010. No. 3. С. 52–56.
Erdenechimeg D., Dorzh D., Enxtuyaa D. Some regularity of thiocarbamide gold dissolution process. *Vestnik Buryatskogo gos. univ. Khimiya. Fizika*. 2010. No. 3. P. 52–56 (In Russ.).
 13. *Whitehead J.A., Zhang J., McCluskey A., Lawrance G.A.* Comparative leaching of a sulfidic gold ore in ionic liquid and aqueous acid with thiourea and halides using Fe(III) or HSO⁵⁻ oxidant. *Hydrometallurgy*. 2009. Vol. 98. No. 3-4. P. 276–280.
 14. *Tanriverdi M., Mordoğan H., İpekoğlu Ü.* Leaching of Ovacık gold ore with cyanide, thiourea and thiosulphate. *Miner. Eng.* 2005. Vol. 18. No. 3. P. 363–365.
 15. *Меретуков М.А., Санакулов К.С., Зимин А.В., Арустамьян М.А.* Золото: химия для металлургов и обогащителей. М.: Изд. дом «Руда и Металлы», 2014.
Meretukov M.A., Sanakulov K.S., Zimin A.V., Arustamyan M.A. Gold: Chemistry for metallurgists and engineers. Moscow: Ruda i Metally, 2014 (In Russ.).
 16. *Murthy D.S., Vinod K., Rao K.V.* Extraction of gold from an Indian low-grade refractory gold ore through physical beneficiation and thiourea leaching. *Hydrometallurgy*. 2003. Vol. 68. No. 1-3. P. 125–130.
 17. *Gönen N.* Leaching of finely disseminated gold ore with cyanide and thiourea solutions. *Hydrometallurgy*. 2003. Vol. 69. No. 1-3. P. 169–176.
 18. *Лодейщиков В.В.* Технология извлечения золота и серебра из упорных руд. Иркутск: ОАО «Иргиредмет», 1999. Т. 2.
Lodeishchikov V.V. Technology of extraction of gold and silver from persistent ores. Irkutsk: JSC «Irgiredmet», 1999. Vol. 2 (In Russ.).
 19. *Xiyun Yang, Michael S. Moats, Jan D. Miller.* The interaction of thiourea and formamidine disulfide in the dissolution of gold in sulfuric acid solutions. *Miner. Eng.* 2010. Vol. 23. No. 9. P. 698–704.
 20. *Бобоев И.Р., Бобозода Ш., Стрижко Л.С.* Разработка технологической схемы переработки упорных золотосодержащих флотоконцентратов автоклавным окислением. *Металлург*. 2017. No. 10. С. 67–71.
Boboev I.R., Bobozoda Sh., Strizhko L.S. Development of a production scheme for processing rebellious gold-containing flotation concentrates by autoclave oxidation. *Metallurgist*. 2018. Vol. 61. No. 9-10. P. 899–904.
 21. *Бобозода Ш., Бобоев И.Р., Стрижко Л.С.* Извлечение золота и меди из флотоконцентратов Тарорского месторождения автоклавным окислением. *Физ.-техн. проблемы разработки полезных ископаемых*. 2017. No. 2. С. 154–159.
Bobozoda Sh., Boboev I.R., Strizhko L.S. Gold and copper recovery from flotation of Tarror deposit by autoclave leaching. *J. Mining Sci.* 2017. Vol. 53. No. 2. P. 352–357.
 22. *Стрижко Л.С., Бобоев И.Р., Гурин К.К., Рабиев Ф.Б.* Разработка гидрометаллургической технологии переработки окисленной золотосодержащей руды Тарорского месторождения. *Цвет. металлы*. 2013. No. 4 (844). С. 46–49.
Strizhko L.S., Boboev I.R., Gurin K.K., Rabiev F.B. Development of hydrometallurgical processing technology for the oxidized gold-containing ore from Taror deposit. *Tsvet. metally*. 2013. No. 4(844). P. 46–49 (In Russ.).
 23. *Радомская В.И., Лосева О.В., Радомский С.М.* Применение тиомочевины для концентрирования золота из вторичного сырья. *Вестн. ДВО РАН*. 2004. No. 1. С. 80–86.
Radomskaya V.I., Loseva O.V., Radomsky S.M. Application of thiourea for concentration of gold from the secondary raw material. *Vestnik DVO RAN*. 2004. No. 1. P. 80–86 (In Russ.).
 24. *Иванников С.И., Эпов Д.Г., Крысенко Г.Ф.* Комплексный подход к извлечению золота из техногенных объектов золотодобычи Дальнего Востока России. URL: <http://onznews.wdcb.ru/publications/v05/2013NZ000115/2013NZ000115.pdf>. (дата обращения: 11.01.2013).
Ivannikov S.I., Epov D.G., Krisenko G.F. Comprehensive approach to recovery of gold from technogenic objects of Russian Far East. URL: <http://onznews.wdcb.ru/publications/v05/2013NZ000115/2013NZ000115.pdf>. (accessed: 11.01.2013) (In Russ.).
 25. *Ardiwilaga S.* Effects of cysteine and oxygen on recovery of cemented gold from leach liquors in a thiourea system. *Miner. Eng.* 1999. Vol. 12. No. 6. P. 645–653.

НАСЛЕДСТВЕННОЕ ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ШИХТЫ НА ПЛОТНОСТЬ, ГАЗСОДЕРЖАНИЕ И ПРОЦЕССЫ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ СПЛАВА СИСТЕМЫ Al–Si–Cu

© 2020 г. **К.В. Никитин, В.И. Никитин, И.Ю. Тимошкин**

Самарский государственный технический университет (СамГТУ)

Статья поступила в редакцию 23.10.19 г., доработана 09.11.19 г., подписана в печать 15.11.19 г.

Представлены результаты исследований по влиянию структуры исходных шихтовых заготовок на плотность, газосодержание и температурно-временные параметры процесса затвердевания сплава АК6М2 (Al–6%Si–2%Cu). Крупнокристаллические шихтовые заготовки (*К*-шихта) получали при заливке расплава в керамические формы с песчаной засыпкой, обеспечивая скорость охлаждения $v_{\text{охл}} \sim 0,5 \div 1,0$ °C/с. Мелкокристаллическую (*М*) шихту готовили заливкой расплава в чугунные холодные кокилы ($v_{\text{охл}} \sim 5 \div 10$ °C/с). Полученные шихтовые заготовки раздельно переплавляли по одинаковым температурно-временным режимам, повторно производили рафинирование, дегазацию и получали пробы для оценки содержания водорода, а также определения значений плотности в жидком и твердом состояниях. Установлено, что структурная информация, унаследованная от исходных шихтовых заготовок, устойчиво сохраняется в системе «твердое–жидкое–твердое». Прямым термическим анализом установлено, что расплав, полученный из *М*-шихты, в процессе затвердевания характеризуется снижением температуры ликвидуса на 3 °C и температур начала и окончания затвердевания эвтектики на 10 °C и 3 °C соответственно по сравнению с расплавом, полученным из *К*-шихты. При этом сокращается время формирования дендритов α -Al и эвтектики в расплаве из *М*-шихты (на 0,4 и 0,6 мин соответственно). Результаты, полученные на установке Параболоид-4, показали, что расплав из *М*-шихты обладает повышенной плотностью по сравнению со сплавом из *К*-шихты, так как через него проходит меньшее количество импульсов в исследованном интервале температур 750–450 °C. Значения температур формирования дендритов алюминия и эвтектики, которые определены по температурным зависимостям $J-t$ (где J – число γ -импульсов, t – температура), коррелируются с результатами прямого термического анализа. С позиции явления структурной наследственности даны обобщенные практические рекомендации по целенаправленному сохранению положительной структурной информации в сплавах на основе алюминия.

Ключевые слова: структура, шихтовая заготовка, силумины, плотность в жидком и твердом состояниях, температуры фазовых переходов при затвердевании, структурная наследственность, модифицирование.

Никитин К.В. – докт. техн. наук, доцент, декан факультета машиностроения, металлургии и транспорта Самарского государственного технического университета (СамГТУ) (443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244). E-mail: kvn-6411@mail.ru.

Никитин В.И. – докт. техн. наук, проф., заведующий кафедрой «Литейные и высокоэффективные технологии» СамГТУ. E-mail: tlp@samgtu.ru.

Тимошкин И.Ю. – канд. техн. наук, доцент той же кафедры. E-mail: ivan-mns@mail.ru.

Для цитирования: Никитин К.В., Никитин В.И., Тимошкин И.Ю. Наследственное влияние структуры шихты на плотность, газосодержание и процессы затвердевания сплава системы Al–Si–Cu. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. No. 2. С. 14–21. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-2-14-21.

Nikitin K.V., Nikitin V.I., Timoshkin I.Yu.

Hereditary effect of the charge structure on Al–Si–Cu alloy density, gas content and solidification processes

The paper provides the results obtained when studying the initial charge structure effect on the density, gas content and temperature-time parameters of AK6M2 (Al–6%Si–2%Cu) alloy solidification. Coarse crystalline charge billets (*C*-charge) were obtained when pouring the melt into ceramic molds with sand filling providing a cooling rate $v_{\text{cool}} \sim 0.5 \div 1.0$ °C/s. Finely crystalline charge billets (*F*-charge) were prepared by pouring the melt to cold cast iron molds ($v_{\text{cool}} \sim 5 \div 10$ °C/s). Charge billets obtained were separately remelted with the same temperature-time conditions, re-refined and degassed with samples taken to determine hydrogen content as well as density values in liquid and solid states. It is established that structural information inherited from the initial charge billets is stable in the solid-liquid-solid system. It was found using direct thermal analysis that the melt obtained from *F*-charge solidifies with a reduction in liquidus temperature by 3 °C and in the temperatures of the beginning and end of eutectic solidification by 10 °C and 3 °C, respectively, as compared to the melt obtained from *C*-charge. At the same time, α -Al and eutectic dendrites form in the *F*-charge

melt 0.4 and 0.6 min faster, respectively. The results obtained at the Paraboloid-4 unit showed that the F -charge melt has higher density as compared to the C -charge alloy due to a smaller number of pulses passing through it in the studied temperature range of 750–450 °C. Temperature values of aluminum and eutectic dendrite formation determined by J – t temperature relationships (where J is the number of γ pulses, t is the temperature) correlate with the results of direct thermal analysis. General practical recommendations on the purposeful conservation of positive structural information in aluminum alloys are formulated in terms of the structural heredity phenomenon.

Keywords: structure, charge billet, silumins, density in liquid and solid states, phase transition temperatures during solidification, structural heredity, modification.

Nikitin K.V. – Dr. Sci. (Tech.), Associate prof., Dean of the Faculty of mechanical engineering, metallurgy and transport, Samara State Technical University (SSTU) (443100, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya str., 244).
E-mail: kvn-6411@mail.ru.

Nikitin V.I. – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Head of the Department of foundry and high-efficiency technologies, SSTU.
E-mail: tlp@samgtu.ru.

Timoshkin I.Yu. – Cand. Sci. (Tech.), Associate prof., Department of foundry and high-efficiency technologies, SSTU.
E-mail: ivan-mns@mail.ru.

Citation: Nikitin K.V., Nikitin V.I., Timoshkin I.Yu. Hereditary effect of the charge structure on Al–Si–Cu alloy density, gas content and solidification processes. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 2. P. 14–21 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-2-14-21.

Введение

В мировой промышленности изделия из алюминия и его сплавов находят широкое применение практически во всех отраслях: электроэнергетике, строительстве, автомобиле- и машиностроении, оборудовании и т.д. Например, доля потребления алюминия в транспортном машиностроении в настоящее время достигает 40–48 % от общего его потребления всеми отраслями промышленности [1, 2]. Основным потребителем литых изделий из Al-сплавов является автомобилестроение.

Качество конечной литой продукции во многом зависит от технологий приготовления алюминиевых сплавов. Это прежде всего обусловлено тем, что в литейных цехах используют разнообразные шихтовые материалы: первичные металлы, вторичные сплавы, лигатуры, возврат собственного производства и т.д. [3]. В связи с этим большое количество исследований связано с разработкой технологий, обеспечивающих стабильно высокое качество алюминиевого литья на всех этапах его получения.

Воздействие на элементы структуры составляющих алюминиевых сплавов за счет введения в расплавы модификаторов с металлической матрицей (лигатур) является основной технологической операцией, которая обеспечивает требуемое качество литых изделий по широкому комплексу физико-механических свойств [4, 5]. Наибольшую актуальность модифицирование алюминиевых сплавов приобретает при повышенной доле вторичных шихтовых материалов [6–9].

Литые детали в основном производится из сплавов системы Al–Si. Для измельчения структуры силуминов активно применяются модификаторы с металлической матрицей, в качестве которых наиболее часто используют лигатуры систем Al–Ti, Al–Ti–B, Al–B и Al–Sr [10–14].

Перспективным направлением является развитие физических способов воздействия (ультразвукового [15, 16] и электромагнитного [17–19]) на расплавы силуминов с целью управления их структурой и свойствами в литом состоянии. Установлено, что структура исходных шихтовых материалов частично наследуется во взаимосвязанной системе «твердое–жидкое–твердое» даже при многократных переходах из одного агрегатного состояния в другое [6, 20].

В связи с этим научный и практический интерес представляют исследования влияния структуры алюминиевых сплавов на их структурно-чувствительные характеристики (плотность, вязкость и др.) в жидком состоянии.

В работе [21] предложена модельная методика расчета плотности сплавов на основе Al, Mg и Ni, которая хорошо согласуется с известными экспериментальными методами определения данного свойства.

Экспериментальные исследования показали, что влияние структуры исходной шихты на плотность и вязкость расплавов системы Al–Si сохраняется при перегревах свыше 1000 °C и наследуется литой структурой во втором поколении [22–24].

В связи с вышесказанным изучение явления структурной наследственности в системе «твердое—жидкое—твердое» представляет научный и практический интерес. Целью настоящей работы являлось исследование влияния структуры исходных шихтовых заготовок на плотность, газосодержание и процессы затвердевания сплава марки АК6М2 (Al—6%Si—2%Cu).

Материалы и методика экспериментов

Исследования проводили в Центре литейных технологий СамГТУ по схеме, представленной на рис. 1.

Сплав АК6М2 готовили в печи сопротивления на основе 100 % отходов кокильного литья. При температуре 750 ± 5 °С расплав рафинировали флюсом Cristal 2000 (0,11% от массы расплава) и дегазировали гексахлорэтаном (0,06 % от массы расплава). После выдержки в течение 20 мин с зеркала расплава снимали шлак, перемешивали и

производили разливку в специально подготовленные формы. Крупнокристаллическую (*K*) шихту получали кристаллизацией расплава в керамических формах в песчаной засыпке, обеспечивая этим скорость охлаждения $v_{\text{охл}} \sim 0,5 \div 1,0$ °С/с. Мелкокристаллическую (*M*) шихту готовили кристаллизацией расплава в чугунных холодных кокилях, обеспечивая этим $v_{\text{охл}} \sim 5 \div 10$ °С/с. Полученные шихтовые заготовки переплавляли отдельно и по одинаковым режимам рафинировали и дегазировали. Далее получали образцы, на которых определяли содержание водорода [H_2] и плотность в жидком (d_L) и твердом (d_S) состояниях. Содержание водорода оценивали по ГОСТ211321.1-81, плотность расплавов при 750 ± 5 °С — экспресс-методом [23, 24]. В твердом состоянии плотность определяли гидростатическим взвешиванием предварительно обезжиренных образцов в дистиллированной воде.

Косвенную оценку плотности расплавов, приготовленных из *K*- и *M*-шихт, в процессе их охлаждения и затвердевания осуществляли на уста-



Рис. 1. Общая схема экспериментов

Таблица 1
Химический состав сплава АК6М2

Вид шихты	Содержание, мас.%							
	Si	Cu	Mg	Mn	Fe	Ti	Zn	Ni
<i>К</i>	6,03	1,82	0,29	0,02	0,35	0,15	0,02	0,02
<i>М</i>	6,03	1,82	0,28	0,02	0,35	0,15	0,02	0,02

новке Параболоид-4 по зависимостям $J-t$ (где J — число γ -квантов, t — температура) [25]. Температуры фазовых переходов в ходе охлаждения расплавов и их последующего затвердевания определяли по аномалиям на кривых $J-t$ и с помощью прямого термического анализа путем вмораживания термодисков в термический центр кристаллизующего образца.

Химический состав сплава АК6М2 представлен в табл. 1. Видно, что содержание основных легирующих (Si, Cu, Mg, Ti) и примесных элементов не зависит от вида шихты.

Металлографический анализ выполняли с помощью программно-аппаратного комплекса SIAMS 800.

Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 2 показаны микроструктуры шихтовых заготовок в исходном состоянии. По данным металлографического анализа средний размер дендритов α -Al в образцах из *К*-шихты составляет

54 мкм, а из *М*-шихты — 31 мкм. Таким образом, затвердевание с повышенными скоростями охлаждения вызвало уменьшение среднего размера дендритов α -Al в 1,74 раза.

Структура шихтовых заготовок оказывает наследственное влияние на содержание водорода и плотность сплавов в жидком и твердом состояниях. Из рис. 3 видно, что сплав АК6М2, полученный из *К*-шихты, характеризуется меньшими значениями d_L , d_S и повышенной концентрацией $[H_2]$.

Установлено влияние структуры шихтовых заготовок на температуры фазовых переходов при затвердевании (рис. 4). На политемах выделены участки, которые характеризуют исследуемые сплавы в процессе затвердевания [26]:

τ_L — стояние линии ликвидуса, что соответствует периоду времени, в течение которого формируются дендриты α -Al;

$\tau_{т.ж}$ — время, за которое происходит отвод избыточного перегрева от оставшейся жидкой фазы;

τ_c — стояние линии солидуса, что соответствует периоду времени, в течение которого формируется эвтектика;

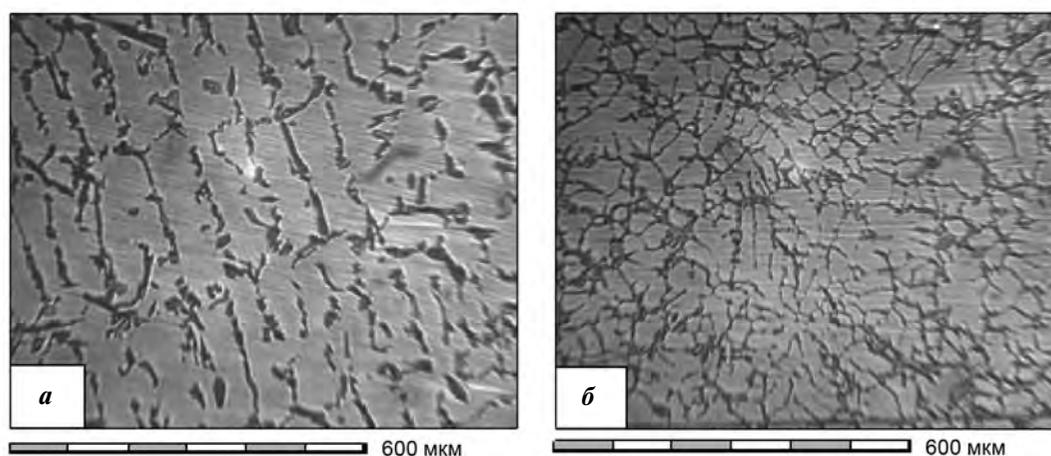


Рис. 2. Структура исходных шихтовых заготовок из сплава АК6М2

а и *б* — *К*- и *М*-шихты соответственно

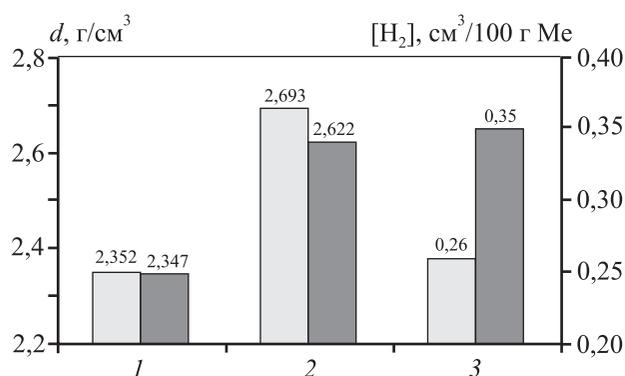


Рис. 3. Влияние структуры шихтовых заготовок на свойства сплава АК6М2

1 и 2 – плотность в жидком (750 °С) и твердом (20 °С) состояниях соответственно, 3 – содержание водорода *M*-шихта обозначена светлым цветом, *K*-шихта – темным

τ_3 – общее время затвердевания сплава эвтектической системы, которая кристаллизуется в интервале температур ликвидус–солидус.

Безразмерные коэффициенты $n_L = \tau_L/\tau_3$ и $n_C = \tau_C/\tau_3$, которые были предложены в работе [26], могут косвенно описывать особенности затвердевания дендритов α -Al и эвтектической составляющей исследуемых сплавов. Большие значения указанных коэффициентов характеризуют более развитую дендритную структуру и укрупненные кристаллы эвтектического кремния [26]. Видно (рис. 4, табл. 2), что расплав, полученный из *M*-шихты, затвердевает при пониженных температурах. Так, температура ликвидуса (t_L) снизилась на 3 °С, температура начала затвердевания эвтектики (t_9^H) – на 10 °С, а его окончания (t_9^K) – на 3 °С по сравнению с расплавом, полученным из *K*-шихты (табл. 2).

В сплаве из *M*-шихты формирование дендритов α -Al протекает быстрее на 0,4 мин, а эвтекти-

ки – на 0,6 мин. Так как коэффициенты n_L и n_C , определенные для данного сплава, имеют меньшие значения, можно сделать вывод об образовании более компактной структуры по сравнению со сплавом из *K*-шихты. Скорость охлаждения за период τ_3 , определенная как $v_{\text{охл}} = (t_L - t_9^K)/\tau_3$, косвенно характеризует темп затвердевания сплавов, полученных из шихтовых заготовок с различной структурой. Видно (табл. 2), что сплав из *M*-шихты затвердевает на 23 % быстрее.

На рис. 5 представлены результаты исследования процессов затвердевания на установке Параболоид-4 образцов сплава АК6М2, полученных из *K*- и *M*-шихт.

Количество импульсов (γ -квантов), которые проходят через расплав в единицу времени, может косвенно характеризовать плотность сплава. Чем меньше импульсов при одинаковой температуре проходит через сплав, тем выше его плотность. Результаты, полученные на установке Параболоид-4, хорошо коррелируются со значениями плотности, определенными экспресс-методом (см. рис. 3): во всем исследованном интервале температур через расплав из *M*-шихты проходит меньшее количество импульсов, что подтверждает его повышенную плотность по сравнению с расплавом из *K*-шихты. Температуры формирования дендритов α -Al и эвтектики, установленные по аномалиям на графиках $J-t$, практически совпадают с данными, полученными при прямом термическом анализе.

Исследования наследственного влияния вида модификатора на процессы затвердевания промышленных силуминов показали близкие результаты [19]. Так, при модифицировании сплава АК6М2 добавками зародышеобразующих лигатур AlTi10 (чушка) и AlTi1,6B1,4 (пруток) происходило снижение температур ликвидуса (t_L) и формирова-

Таблица 2

Влияние структуры шихты на кинетику затвердевания сплава АК6М2

Вид шихты	Ликвидус		$\tau_{\text{т.ж}}$, мин	Солидус			Параметры затвердевания в интервале $t_L - t_9^K$		
	t_L , °С	τ_L , мин		t_9^H , °С	t_9^K , °С	τ_C , мин	τ_3 , мин	$\frac{n_L}{n_C}$	$v_{\text{охл}}$, °С/мин
<i>K</i>	631,65	1,33	3,33	583,8	565,45	2,44	7,10	$\frac{0,187}{0,340}$	9,3
<i>M</i>	628,65	0,89	3,11	573,5	562,35	1,83	5,83	$\frac{0,153}{0,310}$	11,4

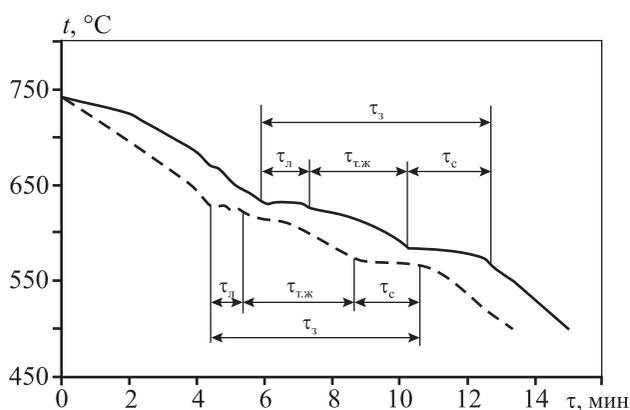


Рис. 4. Влияние структуры шихтовых заготовок на кинетику затвердевания сплава АК6М2

Штриховая кривая – расплав из *M*-шихты, сплошная – из *K*-шихты

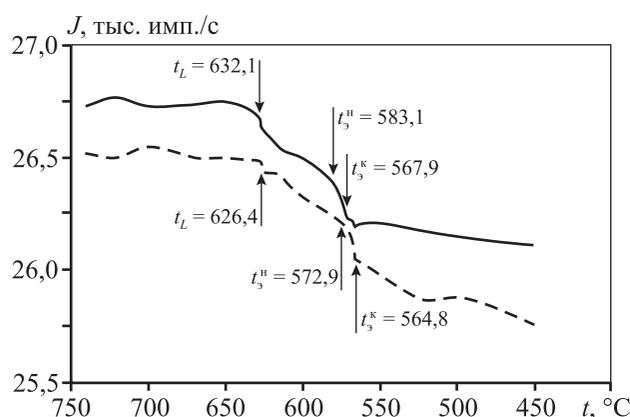


Рис. 5. Влияние структуры шихтовых заготовок на кинетику уплотнения сплава АК6М2

Штриховая кривая – расплав из *M*-шихты, сплошная – из *K*-шихты

ния эвтектики (t_3) на 7 и 5 °С соответственно. При этом сокращалось общее время стояния линии ликвидуса (τ_L) и солидуса (τ_c) на 10 и 20 с по сравнению с немодифицированным сплавом. Практически такие же эффекты на затвердевание оказывало модифицирование сплава АК6М2 микрокристаллическим гранулированным переплавом такого же состава.

Однако модифицирование сплава АК6М2 добавками чушковой лигатуры AlSr10 обуславливало увеличение интервала температур кристаллизации на 7 °С и времени τ_L на 50 с по сравнению с немодифицированным состоянием. Это, вероятно, связано с тем, что стронций является модификатором, который измельчает структуру силуминов по лимитационному механизму.

Заключение

Результаты исследований подтверждают устойчивое сохранение в расплавах структурной информации, которая наследуется от исходных шихтовых заготовок. Структура шихтовых сплавов определяет не только строение и физические свойства расплавов, но и особенности их затвердевания, т.е. она должна обуславливать выбор способа обработки расплава (вид и количество модификатора, режимы температурно-временной обработки, другие виды физических воздействий и т.п.) при его подготовке к литью.

В условиях реального литейного производства используются разнообразные виды шихтовых материалов (чушковые сплавы, лигатуры, возврат литейного и механического производств и др.), которые обладают различной структурной наследственностью. Полученные результаты исследований позволяют сформулировать следующие обобщенные практические рекомендации:

— мелкокристаллическую шихту целесообразно вводить в плавильную печь после расплавления крупнокристаллической шихты (крупногабаритные чушки, прибыльные части литниково-питающих систем, бракованные крупногабаритные отливки и т.п.);

— расплавы, полученные с использованием повышенной доли мелкокристаллической шихты, нецелесообразно подвергать высоким перегревам в процессе подготовки к литью, что позволит сохранить положительную структурную информацию и тем самым сократить количество дорогостоящих модификаторов при сохранении высокого эффекта модифицирования.

Литература/References

1. Nappi C. The global aluminium industry 40 years from 1972. World Aluminium. 2013. http://www.world-aluminium.org/media/filer_public/2013/02/25/an_outlook_of_the_global_aluminium_industry_1972_-_present_day.pdf.
2. Dudin M.N., Voykova N.A., Frolova E.E., Artemieva J.A., Rusakova E.P., Abashidze A.H. Modern trends and challenges of development of global aluminum industry. *Metalurgija*. 2017. Vol. 56. P. 255–258.
3. Djurdjević M.B., Odanović Z., Pavlović-Krstić J. Melt quality control at aluminum casting plants. *Metal. Mater. Eng.* 2010. Vol. 16. P. 63–76.

4. *McCartney D.G.* Grain refining of aluminium and its alloys using inoculants. *Inter. Mater. Rev.* 1989. Vol. 34. No. 5. P. 247—260.
5. *Murty B.S., Kori S.A., Chakraborty M.* Grain refinement of aluminium and its alloys by heterogeneous nucleation and alloying. *Inter. Mater. Rev.* 2002. Vol. 47. No. 1. P. 3—29.
6. *Никитин В.И., Никитин К.В.* Наследственность в литых сплавах. М.: Машиностроение-1, 2005.
Nikitin V.I., Nikitin K.V. Heredity in cast alloys. Moscow: Mashinostroenie-1, 2005 (In Russ.).
7. *Никитин К.В., Никитин В.И., Тимошкин И.Ю.* Управление качеством литых изделий из алюминиевых сплавов на основе явления структурной наследственности. М.: Радуница, 2015.
Nikitin K.V., Nikitin V.I., Timoshkin I.Yu. Quality control of cast products from aluminium alloys based on the phenomenon of structural heredity. Moscow: Radynitsa, 2015 (In Russ.).
8. *Селянин И.Ф., Деев В.Б., Кухаренко А.В.* Ресурсо- и экологосберегающие технологии производства вторичных алюминиевых сплавов. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2015. No. 2. С. 20—25.
Selyanin I.F., Deev V.B., Kukharensko A.V. Resource-saving and environment-saving production technologies of secondary aluminum alloys. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 56. No. 3. P. 272—276.
9. *Деев В.Б.* Получение герметичных алюминиевых сплавов из вторичных материалов. М.: Фланта-Наука, 2006.
Deev V.B. Fabrication of sealed aluminum alloys from recycled materials. Moscow: Flinta—Nayka, 2006 (In Russ.).
10. *Sigworth G.K.* The modification of Al—Si casting alloys: Important practical and theoretical aspects. *Inter. J. Metalcast.* 2008. Vol. 2. No. 2. P. 19—40.
11. *Rathod N.R., Manghani J.V.* Effect of modifier and grain refiner on cast Al—7Si aluminum alloy: A review. *Inter. J. Emerging Trends in Engineering and Development.* 2012. Vol. 5. No. 2. P. 574—581.
12. *Faraji M., Katgerman L.* Grain refinement and modification in hypoeutectic Al—Si alloys. *Foundry Trade J.* 2010. Vol. 184. P. 315—318.
13. *Fang Q., Granger D.* Porosity formation in modified and unmodified A356 alloy castings. *AFS Trans.* 1989. No. 97. P. 989—1000.
14. *Zhang J., Chen H., Yu H., Jin Y.* Study on dual modification of Al—17%Si alloys by structural heredity. *Metals.* 2015. No. 5. P. 1112—1126.
15. *Xu H., Jiana X., Meek T., Han Q.* Degassing of molten aluminum A356 alloy using ultrasonic vibration. *Mater. Lett.* 2004. Vol. 58. P. 3669—3673.
16. *Jian X., Meek T.T., Han Q.* Refinement of eutectic silicon phase of aluminum A356 alloy using high-intensity ultrasonic vibration. *Scripta Mater.* 2006. Vol. 54. No. 5. P. 893—896.
17. *Mizutani Y., Miwa K., Yasue K., Tamura T., Sakaguchi Y., Ohura Y.* Effect of the electromagnetic vibration intensity on microstructural refinement of Al—7%Si alloy. *Mater. Trans.* 2004. Vol. 45. No. 6. P. 1944—1948.
18. *Mizutani Y., Miwa K., Yasue K., Tamura T., Sakaguchi Y., Kawai S.* Effect of the intensity and frequency of electromagnetic vibrations on refinement of primary silicon in Al—17%Si alloy. *Mater. Trans.* 2004. Vol. 45. No. 6. P. 1939—1943.
19. *Donii O., Narizhna T., Voron M., Berest D.* Influence of the external magnetic field on the structure and properties of the hypereutectic aluminum-silicon alloy. *Mater. Sci. Non-Equilibr. Phase Trans.* 2018. Vol. 4. No. 3. P. 79—82.
20. *Brodova I.G., Popel P.S., Eskin G.I.* Liquid metal processing: application to aluminium alloy production. N.Y.—London: Gordon&Breach, 2004.
21. *Quested P., Morrell R., Dinsdale A., Chapman L.* The measurement and estimation of density for selected liquid alloys. In: *Proc. of the 6-th Decennial Inter. Conf. on Solidification Processing* (Beaumont Estate, Old Windsor, UK, 25—28 July 2017). Liquid Metal Engineering Hub. 2017. P. 1—5.
22. *Никитин К.В., Финкельштейн А.Б., Чикова О.А., Тимошкин И.Ю.* Влияние структуры лигатуры AlSi20 на микроструктуру и вязкость модельного силумина Al—6%Si в твердом и жидком состояниях. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2013. No. 3. С. 51—57.
Nikitin K.V., Finkel'shtein A.B., Chikova O.A., Timoshkin I.Yu. Influence of the structure of the AlSi20 foundry alloy on the microstructure and viscosity of the Al—6% Si model silumin in solid and liquid states. *Russ. J. Non Ferr. Met.* 2013. Vol. 54. No. 4. P. 314—319.
23. *Никитин К.В., Никитин В.И., Тимошкин И.Ю., Кривопалов Д.С., Черников Д.Г.* Наследственное влияние структуры шихтовых металлов на плотность алюминиевых расплавов системы Al—Si. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2014. No. 6. С. 22—27.
Nikitin K.V., Nikitin V.I., Timoshkin I.Yu., Krivopalov D.S., Chernikov D. Hereditary influence of the structure of charge materials on the density of aluminum alloys of the

- Al—Si system. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 56. No. 1. P. 20—25.
24. *Никитин К.В., Никитин В.И., Тимошкин И.Ю., Кривопапов Д.С., Черников Д.Г.* Влияние структуры шихтовых заготовок, перегрева и времени выдержки расплавов на свойства сплавов Al—5мас.%Cu в жидком и твердом состояниях. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2015. No. 1. С. 33—38.
Nikitin K.V., Nikitin V.I., Timoshkin I.Yu., Krivopalov D.S., Chernikov D.G. Influence of the structure of charge billets, overheating, and holding time of melts on the properties of Al—5 wt % Cu alloys in liquid and solid states. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 56. No. 2. P. 165—170.
25. *Ри Э.Х., Ри Хосен, Дорофеев С.В., Якимов В.И.* Влияние облучения жидкой фазы наносекундными электромагнитными импульсами на ее строение, процессы кристаллизации, структурообразования и свойства литейных сплавов. Владивосток: Дальнаука, 2008.
Ri E.H., Ri Hosen, Dorofeev S.V., Yakimov V.I. Influence of irradiation of liquid phase by nanosecond electromagnetic pulses on its structure, crystallization processes, structure formation and properties of casting alloys. Vladivostok: Dal'nauka, 2008 (In Russ.).
26. *Гиршович Н.Г., Нехендзи Ю.А.* Затвердевание отливок / Затвердевание металлов: Тр. 2-го совещ. по теории литейных процессов. М.: Машгиз, 1958. С. 39—90.
Girshovich N.G., Nekhendzi Yu.A. Solidification of castings In: *Solidification of metals: Proc. 2-nd Century on the theory of casting processes.* Moscow: Mashgiz, 1958. P. 39—90 (In Russ.).

ВЛИЯНИЕ КОМБИНАЦИИ РАДИАЛЬНО-СДВИГОВОЙ ПРОКАТКИ И РОТАЦИОННОЙ КОВКИ НА НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРУТКОВОЙ ЗАГОТОВКИ МАЛОГО ДИАМЕТРА ИЗ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

© 2020 г. **Та Динь Суан, В.А. Шереметьев, А.А. Кудряшова, С.П. Галкин, В.А. Андреев, С.Д. Прокошкин, В. Браиловский**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ», г. Москва

Институт металлургии и материаловедения (ИМЕТ) им. А.А. Байкова РАН, г. Москва

Ecole de Technologie Superieure, Montreal, Canada

Статья поступила в редакцию 30.10.19 г., доработана 31.11.19 г., подписана в печать 16.12.19 г.

Работа посвящена конечно-элементному моделированию напряженно-деформированного состояния прутковой заготовки малого диаметра при горячей обработке давлением в комбинации радиально-сдвиговой прокатки (РСП) и ротационной ковки (РК). Моделирование выполнено с использованием реологической модели титанового сплава Ti–6Al–4V с помощью программы QForm VX. Смоделировано сочетание радиально-сдвиговой прокатки за 1 проход заготовки диаметром 15 мм на пруток диаметром 12 мм и последующей ротационной ковки в 1, 2 и 3 прохода с получением прутков диаметрами 11, 10 и 8 мм. Учитывалось пооперационное накопление пластической деформации в условиях неравномерности ее распределения. Получены промежуточные и конечные поля пластической деформации, скорости деформации и среднего напряжения. Показано, что распределение пластической деформации после РСП имеет выраженную градиентность с максимальным значением (3 и более) на периферии сечения и минимальным (около 1) в центре. В результате РК даже с небольшими обжатиями напряженно-деформированное состояние становится существенно более однородным по сравнению с заготовкой такого же диаметра только после радиально-сдвиговой прокатки. Кроме того, уменьшаются остаточные напряжения растяжения из-за сжимающих напряжений при ротационной ковке. Прямое экспериментальное опробование комбинированного способа деформации проведено для перспективного сплава Ti–Zr–Nb с памятью формы медицинского назначения при изготовлении прутков диаметром 7–8 мм в условиях опытно-промышленного производства. Получено качественное подтверждение результатов моделирования металлографическим анализом. Показана перспективность сочетания радиально-сдвиговой прокатки и ротационной ковки для создания промышленных технологий изготовления прутков малого диаметра с высокой однородностью мелкодисперсной структуры.

Ключевые слова: радиально-сдвиговая прокатка, ротационная ковка, конечно-элементное моделирование, Qform VX, титановый сплав, пластическая деформация, скорость деформации, напряжения, структура, однородность.

Та Динь Суан – аспирант кафедры обработки металлов давлением (ОМД) НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: dinhxuanta@gmail.com.

Шереметьев В.А. – канд. техн. наук, доцент, ст. науч. сотрудник кафедры ОМД НИТУ «МИСиС». E-mail: sheremetev@misis.ru.

Кудряшова А.А. – аспирант, инженер Научно-образовательного центра наноматериалов и нанотехнологий НИТУ «МИСиС». E-mail: kudryashova@misis.ru.

Галкин С.П. – докт. техн. наук, профессор кафедры ОМД НИТУ «МИСиС». E-mail: glk-omd@yandex.ru.

Андреев В.А. – канд. техн. наук, ген. директор ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ» (117449, г. Москва, Карьер, 2а, стр. 1 – 137); ст. науч. сотрудник лаборатории пластической деформации металлических материалов ИМЕТ РАН (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 49). E-mail: andreev.icmateks@gmail.com.

Прокошкин С.Д. – докт. физ.-мат. наук, профессор кафедры ОМД НИТУ «МИСиС». E-mail: prokoshkin@tmo.misis.ru.

Браиловский В. – Dr. Sci., Prof., Ecole de Technologie Superieure (Canada, Montreal 1100, Notrie Dame). E-mail: vladimir.brailovski@etsmtl.ca.

Для цитирования: Та Динь Суан, Шереметьев В.А., Кудряшова А.А., Галкин С.П., Андреев В.А., Прокошкин С.Д., Брайловский В. Влияние комбинации радиально-сдвиговой прокатки и ротационной ковки на напряженно-деформированное состояние прутковой заготовки малого диаметра из титановых сплавов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. No. 2. С. 22–31. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-2-22-31.

Ta Dinh Xuan, Sheremetyev V.A., Kudryashova A.A., Galkin S.P., Andreev V.A., Prokoshkin S.D., Brailovski V.
Influence of the combined radial shear rolling and rotary forging on the stress-strain state of the small diameter bar stock of titanium-based alloys

The paper focuses on the finite element method used to simulate the stress-strain state of a small-diameter bar stock during hot-forming in a combination of radial shear rolling (RSR) and rotary forging (RF). Simulation was carried out using the rheological model of the Ti–6Al–4V titanium-based alloy with the QForm VX software. A combination of radial shear rolling of a workpiece with a diameter of 15 mm to 12 mm bar in one pass and subsequent rotary forging in one, two and three passes to obtain bars with diameters 11, 10 and 8 mm is simulated. During the simulation, step-by-step accumulation of plastic deformation was taken into account in the conditions of its nonuniform distribution. The intermediate and finite fields of plastic deformation, strain rate and average stress are obtained. It is shown that plastic deformation distribution after RSR has an expressed gradient with a maximum value (3 or more) at the periphery of the cross-section and a minimum value (about 1) at the center. As a result of RF, even with small reductions, the stress-strain state becomes much more uniform compared with a workpiece of the same diameter after radial shear rolling only. In addition, residual tensile stresses due to compressive stresses during rotary forging are reduced. Direct experimental testing of the combined deformation method was carried out for a promising medical-grade Ti–Zr–Nb shape memory alloy when manufacturing 7–8 mm diameter rods in experimental production conditions. Qualitative confirmation of modeling results is obtained by metallographic analysis. It is shown that the combination of radial shear rolling and rotary forging is promising for creating industrial technologies for the manufacture of small-diameter rods with a highly uniform finely-dispersed structure.

Keywords: radial shear rolling, rotary forging, finite element method, Qform VX, titanium-based alloy, plastic deformation, strain rate, stress, structure, uniformity.

Ta Dinh Xuan – Graduate student, Department of metal forming, National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: dinhxuanta@gmail.com.

Sheremetyev V.A. – Cand. Sci. (Tech.), Senior researcher, Department of metal forming, NUST «MISIS». E-mail: sheremetyev@misis.ru.

Kudryashova A.A. – Graduate student, Engineer, Scientific and educational center of nanomaterials and nanotechnology, NUST «MISIS». E-mail: kudryashova@misis.ru.

Galkin S.P. – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Department of metal forming, NUST «MISIS». E-mail: glk-omd@yandex.ru.

Andreev V.A. – Cand. Sci. (Tech.), General director, MATEK-SMA Ltd. (117449, Russia, Moscow, Karier 2a, bld. 1 – 137); Senior researcher, Laboratory of plastic deformation of metallic materials, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS (119991, Russia, Moscow, Leninskii pr., 49). E-mail: andreev.icmateks@gmail.com.

Prokoshkin S.D. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Department of metal forming, NUST «MISIS». E-mail: prokoshkin@tmo.misis.ru.

Brailovski V. – Dr. Sci., Prof., Ecole de Technologie Superieure (Canada, Montreal 1100, Notrie Dame). E-mail: vladimir.brailovski@etsmtl.ca.

Citation: *Ta Dinh Xuan, Sheremetyev V.A., Kudryashova A.A., Galkin S.P., Andreev V.A., Prokoshkin S.D., Brailovski V.* Influence of the combined radial shear rolling and rotary forging on the stress-strain state of the small diameter bar stock of titanium-based alloys. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 2. P. 22–31 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-2-22-31.

Введение

Активное развитие металловедения для медицины требует создания новых материалов для имплантатов и технологий их обработки. Безникелевые сверхупругие сплавы на основе системы Ti–Zr–Nb являются одним из самых перспективных материалов для изготовления костных имплантатов благодаря уникальному сочетанию биомеханической и биохимической совместимости [1, 2]. Получение из этого сплава длинномерных прутковых заготовок диаметром 3–8 мм, вос-

требуемых при изготовлении костных имплантатов, с высоким комплексом функциональных свойств является важной задачей [3]. Комбинированная высокотемпературная термомеханическая обработка, включающая радиально-сдвиговую прокатку (РСП) и ротационную ковку (РК), может быть эффективным технологическим подходом для ее решения [4].

Математическое моделирование методов обработки металлов давлением (ОМД) весьма эффек-

тивно для изучения особенностей пластической деформации, особенно в процессах со сложной геометрией, а также при возвратно-поступательном перемещении инструментов деформации. Технология РСП является одним из процессов ОМД, который можно использовать для изготовления прутков с круглым сплошным сечением. Он представляет собой вариант винтовой прокатки в области больших углов подачи валков (18° – 21° и более) [5].

Заготовка подвергается деформации тремя валками, расположенными через 120° вокруг ее оси, вращающимися в одном направлении, как показано на рис. 1. Основным преимуществом этого процесса является возможность одинаково эффективно обрабатывать сплавы на основе магния

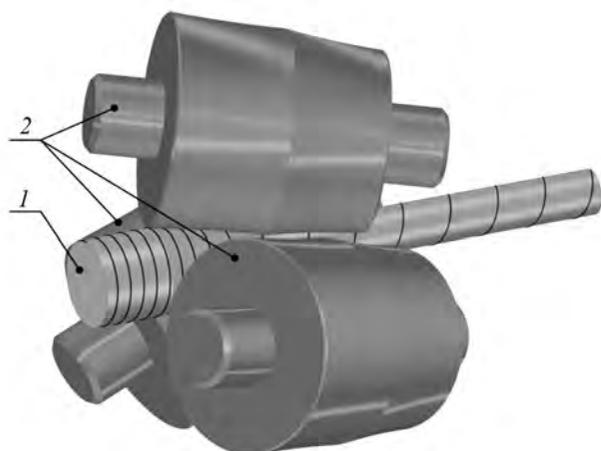


Рис. 1. Схема радиально-сдвиговой прокатки
1 – заготовка с винтовой траекторией перемещения, 2 – валок

[6], алюминия [7], титана [8] и др., а также сложные сплавы, например на основе системы Ti–Zr–Nb [9]. Кроме того, данный метод характеризуется высокими значениями истинных (накопленных) степеней деформаций, высокой производительностью, простотой эксплуатации и доступной стоимостью станков РСП. Однако есть некоторые особенности, связанные с этой технологией, относящиеся к градиентности структуры металла по сечению конечного проката. В прутках из сплавов, регламентирована однородность структуры и свойств по сечению и длине, а также нежелательна чрезмерная градиентность.

Ротационная ковка (РК) — это усовершенствованный метод ОМД, который обычно используется для уменьшения диаметров сплошных или трубчатых изделий постоянного или переменного сечения [10–12]. На рис. 2 показаны принцип и схема РК прутков с помощью двухбойковой ротационно-ковочной машины, в которой обработка заготовки происходит небольшими шагами при высокочастотном возвратно-поступательном движении калиброванных бойков [13]. Рабочая поверхность калибров охватывает практически весь внешний контур очага деформации. Деформирующие усилия радиального направления равномерно сжимают заготовку по периметру. Все это приводит к увеличению однородности пластической деформации по поперечному сечению.

Известно, что изучение таких процессов, как РСП и РК, весьма затруднено сложными трехмерными траекториями движения инструментов и

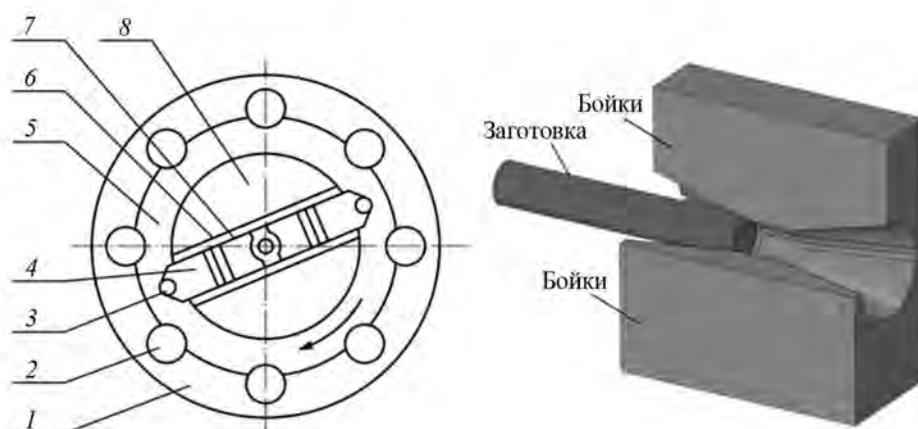


Рис. 2. Схема ковочного узла двухбойковой машины при РК
1 – сепаратор, 2 – ролик сепаратора, 3 – ролик ползуна, 4 – ползун, 5 – регулировочные пластины, 6 – боек, 7 – бойковая плита, 8 – вал

деформируемого металла. Тем не менее их можно успешно исследовать с помощью метода конечных элементов (МКЭ). В более ранних работах некоторые компьютерные программы использовались при моделировании процессов РСП и РК. Например, в [14] рассмотрено влияние горячей РСП на микроструктуру титановых сплавов с помощью пакета LS-DYNA. Авторами [15] использована трехмерная модель конечных элементов на основе программного обеспечения QForm для изучения градиентной структуры. В работе [16] исследовано влияние различных схем термомеханической обработки, которые включают в себя ротационную ковку и интенсивную пластическую деформацию равноканальным угловым прессованием, на структуру, механические и функциональные свойства сплавов TiNi, а в [12] описано течение материала во время подачи в ходе РК с помощью метода конечных элементов с двумерной имитационной моделью. Авторы [17] представили сравнение свойств цилиндров и трубных изделий при многоходовой горячей радиальной ковке с использованием пакета ABAQUS/Explicit. Некоторые другие исследователи [18–20] также изучали процесс ротационнойковки с использованием МКЭ для трубной заготовки различного назначения.

Сочетание РСП с другими процессами описано в ряде публикаций. В работе [21] рассмотрена комбинация РСП и обработки на сортопрокатных станах с применением программы LS-DYNA. Конечно-элементная модель была разработана для оптимизации технологических параметров комбинации РСП и экструзии на основе программы Simfact. Авторы [22, 23] изучали влияние сочетания гидростатической экструзии с последующей ротационной ковкой на свойства коммерчески чистого титана (Grade 2 по ASTM).

Однако исследования совместной реализации РСП и РК с использованием трехмерного конечно-элементного метода до сих пор не проводились, особенно это касается получения прутков малого диаметра из титановых сплавов.

В настоящей работе была разработана комплексная 3D-модель для моделирования сочетания РСП и РК в горячем состоянии с учетом изменения температуры, сложного движения заготовки и инструмента. Целью исследования было определение полей пластической деформаций, скорости деформации и напряжений в длинномерных объемах малого диаметра с использованием пакета QForm VX.

Математическое моделирование

Процесс моделирования включает в себя два основных этапа. На первом, обозначенном РСП1, заготовка длиной 60 мм прокатывается с \varnothing 15 мм до \varnothing 12 мм на стане радиально-сдвиговой прокатки 10-30 (производства МИСиС) при температуре 900 °С. Второй этап содержит три операции ротационнойковки при $t = 800$ °С: РК1 уменьшает диаметр с 12 до 11 мм, РК2 — с 11 до 10 мм, РК3 формирует пруток \varnothing 8 мм. Для сравнения была смоделирована другая схема обработки заготовки \varnothing 12 мм до прутка \varnothing 10 мм только с помощью радиально-сдвиговой прокатки (РСП2). Напряженно-деформированное состояние заготовки после каждой операции фиксировалось и передавалось на следующую операцию в качестве исходного состояния.

Частота вращения валков \varnothing 57 мм при РСП составляла 90 об/мин, угол скрещивания осей валков и прокатки — 20°, тангенциальное смещение оси валка от оси прокатки — 30 мм.

Процедура задания движения инструмента в используемой версии QForm VX не может учесть вращение бойков вокруг обрабатываемой заготовки. Поэтому для моделирования процесса РК предусматривается кинематически эквивалентная замена. Инструмент совершает возвратно-поступательное движение, а заготовка поворачивается и подается вперед в паузе между ударами. Процесс РК моделировался при осевой подаче заготовки 0,95 мм и ее повороте после каждого удара на 45°. Время между ударами составляло 0,029 с. Эти параметры были выбраны на основе характеристики реального оборудования РСП и РК, которое в настоящее время доступно для применения в производстве.

В качестве материала заготовки использован титановый сплав Ti–6Al–4V. Его химический состав следующий, мас. %:

Al.....	5,3–6,8	H.....	≤ 0,015
V.....	3,5–5,3	Si.....	≤ 0,1
Zr.....	≤ 0,3	N.....	≤ 0,05
Fe.....	≤ 0,6	C.....	≤ 0,1
O.....	≤ 0,2	Примеси.....	≤ 0,3

Характеристики его деформационного поведения заимствованы из библиотеки программы QForm VX. Выбор данного материала обусловлен

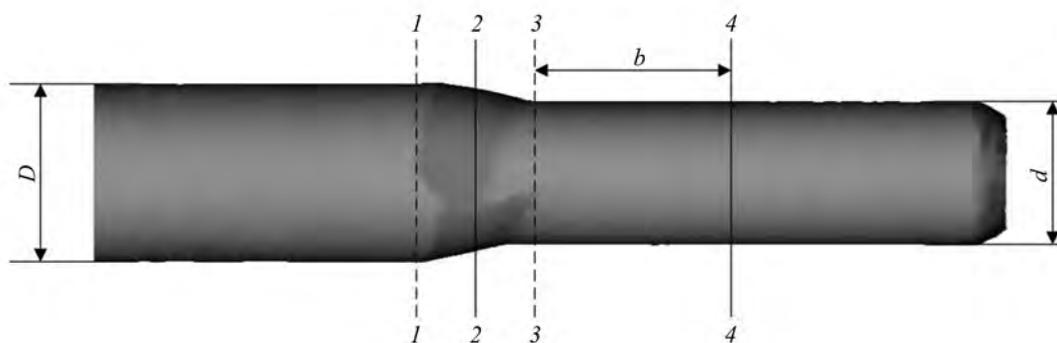


Рис. 3. Характерные сечения в заготовке для построения полей пластической деформации, напряжений и скорости деформации

его наибольшим сходством по химическому составу и деформационному поведению при радиально-сдвиговой прокатке со сплавом Ti—Zr—Nb.

Напряжение сдвига на границе раздела между заготовкой и инструментом выражается в виде закона трения Зибеля:

$$\tau = m \frac{\sigma_s}{\sqrt{3}},$$

где σ_s — напряжение пластического течения, а m — фактор трения, значения которого были заданы равными 1 и 0,3 для РСП и РК соответственно.

На рис. 3 показаны сечения, выбранные для построения полей пластической деформации, напряжений и скорости деформации. Сечение 1—1 расположено в начале зоны обжатия, 2—2 — в середине и 3—3 — в конце обжимного участка. Сечение 4—4 находится в готовом прутке на расстоянии $b = 25$ мм от выхода из очага деформации. Напряжение и скорость деформации измерялись на участке 2—2, а пластическая деформация — на участке 4—4. В используемой версии программы конечно-элементного моделирования QForm VX 8.2.3 термином «пластическая деформация» обозначена величина, которая тождественна накопленной степени деформации в механике сплошных сред и теории обработки металлов давлением [24]. А термин «скорость деформации» обозначает интенсивность скорости деформации в формулировке [24].

Для сопоставления результатов моделирования с экспериментальными данными была проведена опытная термомеханическая обработка заготовки из сплава состава, ат. %: Ti—18Zr—14Nb, с памятью формы в виде прутка круглого сечения $\varnothing 23$ мм. На первом этапе при температуре 900 °С производилась прокатка заготовки на стане 10-30

до прутка $\varnothing 12,7$ мм за 3 прохода с промежуточными выдержками в печи в течение 3—5 мин перенастройки калибра. На втором этапе прутко-заготовка нагревалась в проходной электропечи сопротивления до температуры 800 °С в течение 25 мин. Процесс РК осуществлялся на ротационно-ковочной машине (РКМ-2) до прутка $\varnothing 7,2$ мм за 5 проходов. После каждого этапа отбирались контрольные образцы для анализа структуры металла.

Результаты и их обсуждение

Пластическая деформация в поперечном сечении

На рис. 4 представлены результаты расчета пластической деформации (ϵ) для четырех вариантов обработки. После РСП1 (см. рис. 4, а) имеет место характерная картина с выраженным градиентом. Во внешнем периферийном слое толщиной около 2 мм пластическая деформация достигает максимальных значений — 3 и более, которые по мере приближения к оси прутка снижаются. В центральной зоне образуется круглая область диаметром ~ 6 мм, где пластическая деформация минимальна $\epsilon < 1$.

Рис. 4, б и в показывает, что после одной и двух операций ротационнойковки (РК1 и РК2) поле пластической деформации становится более равномерным, несмотря на небольшое обжатие по диаметру (1 мм за проход). Процесс РК1 с $\varnothing 12$ мм до $\varnothing 11$ мм уменьшает центральную зону минимальной пластической деформации ($\epsilon \leq 1$) с 6 до 2 мм. Повторная ковка РК2 с $\varnothing 11$ мм до $\varnothing 10$ мм повышает минимальный уровень пластической деформации в центре на 20 % до значения 1,2.

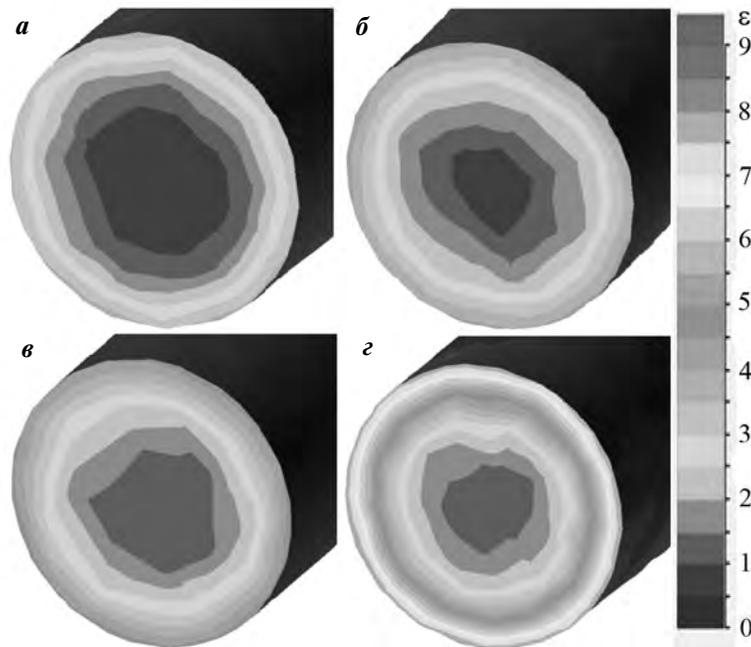


Рис. 4. Пластическая деформация по поперечному сечению заготовки
a – процесс РСП1, *б* – РК1, *в* – РК2, *з* – РСП2

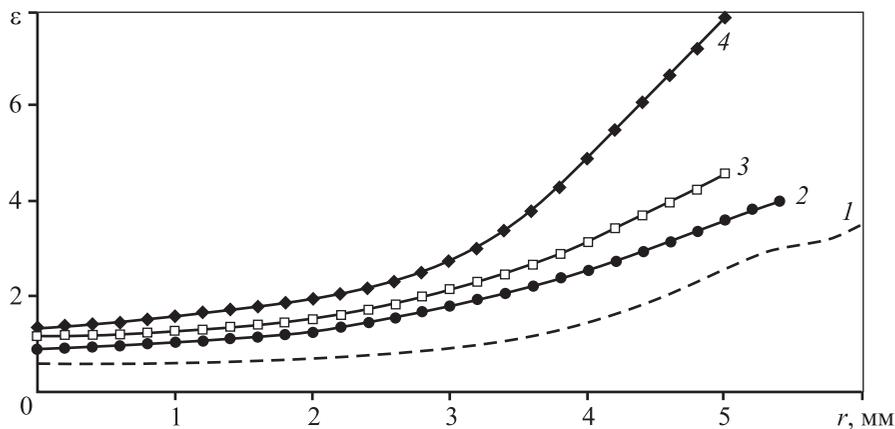


Рис. 5. Зависимость пластической деформации от радиуса заготовки при различных схемах деформирования
1 – РСП1, *2* – РК1, *3* – РК2, *4* – РСП2

При выполнении такого же обжатия $\varnothing 12 \rightarrow \varnothing 10$ мм только радиально-сдвиговой прокаткой (РСП1 + РСП2) наблюдается совершенно иная деформационная картина: резко возрастает пластическая деформация в периферийных слоях до $\varepsilon = 8,1$, а в центре она изменяется незначительно. При этом неравномерность по сечению существенно усиливается, что в контексте решаемой задачи крайне нежелательно.

Для того чтобы графически показать изменение пластической деформации от центра к периферии, была измерена пластическая деформация в точках сечения по схеме и построены графики (рис. 5), ко-

торые наглядно показывают, что радиально-сдвиговая прокатка (кр. *1* и *4*) создает существенно неравномерное (градиентное) распределение пластической деформации по радиусу. Применение ротационнойковки после РСП (кр. *2* и *3*) существенно снижает результирующую неравномерность.

Численные результаты для центральной точки показали, что для процесса РСП1 $\varepsilon = 0,58$ при уменьшении диаметра заготовки на 3 мм, а для РК1 и РК2 $\varepsilon = 0,9$ и $1,2$ соответственно при меньшем обжатии по диаметру $\Delta d = 1$ мм. Для процессов РСП1, РК1 и РК2 отношение $\varepsilon/\Delta d$ равно $0,193$, $0,32$

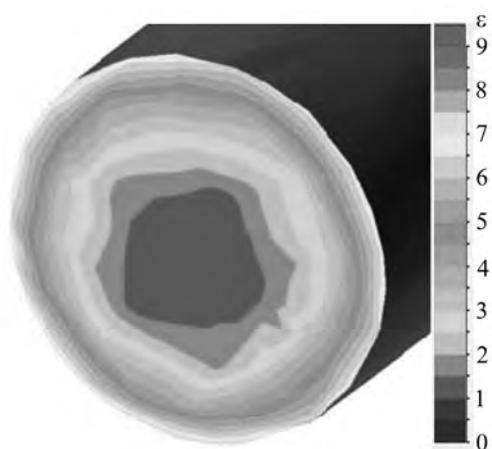


Рис. 6. Поле пластической деформации по сечению после РКЗ

и 0,3 соответственно. Отсюда видно, что ротационная ковка оказывает более существенное влияние на пластическую деформацию в центральной части заготовки, чем радиально-сдвиговая прокатка.

Далее было проведено дополнительное исследование изменения деформационной картины при уменьшении диаметра заготовки с помощью ротационнойковки $\varnothing 9 \text{ мм} \rightarrow \varnothing 8 \text{ мм}$. При $t = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ (РКЗ) распределение пластической деформации в поперечном сечении конечной заготовки показано на рис. 6. Значение пластической деформации в центре составило 1,52, а на периферии — 5,2. Таким образом, выявлена устойчивая тенденция повышения величины ϵ в центральной зоне.

Полученные результаты согласуются с исследованиями [21] для процесса РСП и работы [25] для РК. Также установлено, что сочетание процессов радиально-сдвиговой прокатки и ротационнойковки повышает равномерность распределения пластической деформации в поперечном сечении, особенно в центральной зоне заготовки.

Скорость пластической деформации в поперечном сечении

Распределение скорости пластической деформации ($\dot{\epsilon}$) по сечению заготовки в процессах РСП и РК1 показано на рис. 7. Видно, что при РСП (рис. 7, а) расчетное поле неравномерно, максимальная скорость деформации локализуется в достаточно узкой приконтактной зоне и составляет более 220 с^{-1} , а минимальные ее значения (4 с^{-1}) зафиксированы в центре. В процессе РК наблюдаются значительно более высокие скорости деформации, которые практически на всей площади поперечного сечения достигают значений 110—210 с^{-1} (рис. 7, б). В зоне приложения ударной нагрузки величина $\dot{\epsilon}$ локально возрастает до уровня 300 с^{-1} .

Повышение равномерности распределения скорости деформации при сочетании РСП и РК1 позволяет прогнозировать улучшение механических свойств в отношении их равномерности по сечению прутка.

Аналогичный результат доказан авторами работы [26], в которой для улучшения качества для полых железнодорожных осей после винтовой прошивки была применена радиальная ковка с достаточно равномерным распределением скорости деформации при минимальном ее значении 110 с^{-1} .

Анализ напряжений

Распределение среднего напряжения, в том числе с положительными и отрицательными значениями, в процессах РСП и РК показано на рис. 8. Минимальное напряжение в виде сжатия (-430 МПа) наблюдалось в зоне контакта между заготовкой и валком в ходе РСП, а растягивающее

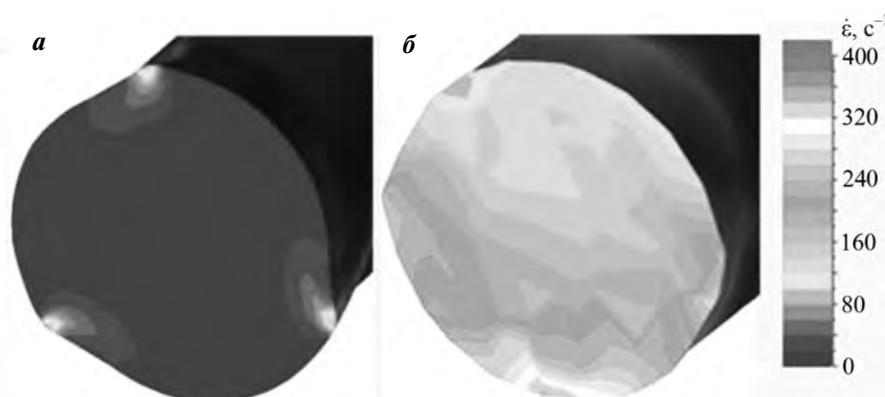


Рис. 7. Скорость деформации на поперечном сечении в процессах РСП (а) и РК1 (б)

напряжение (30 МПа) — в центре заготовки. Напротив, среднее распределение напряжений в объеме послековки является полностью отрицательным: от -70 до -550 МПа.

Хорошо известно, что растягивающие напряжения в центральной зоне и их неоднородное распределение обычно вызывают остаточное напряжение в готовом продукте, которое более значительно, когда проводятся два процесса — РСП1 и РСП2. Однако при помощи комбинации РСП + РК может быть получен продукт с минимальным уровнем остаточных напряжений растяжения.

Анализ микроструктуры сплава Ti–Zr–Nb после РСП и РК

На рис. 9 показана зеренная структура образцов после РСП в трех областях поперечного сечения и после РК в двух областях (от периферии до центра). Хорошо видно, что РСП приводит к образованию неоднородной структуры вдоль поперечного сечения. Микроструктура периферийной зоны состоит из динамически рекристаллизованных зерен со средним размером $d = 25$ мкм (рис. 9, в). При переходе в промежуточную зону величина ча-

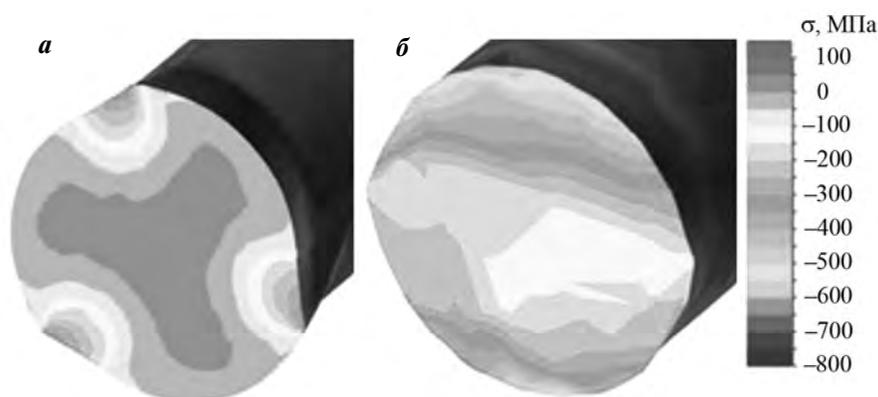


Рис. 8. Распределение среднего напряжения по сечению очага деформации в процессах РСП1 (а) и РК1 (б)

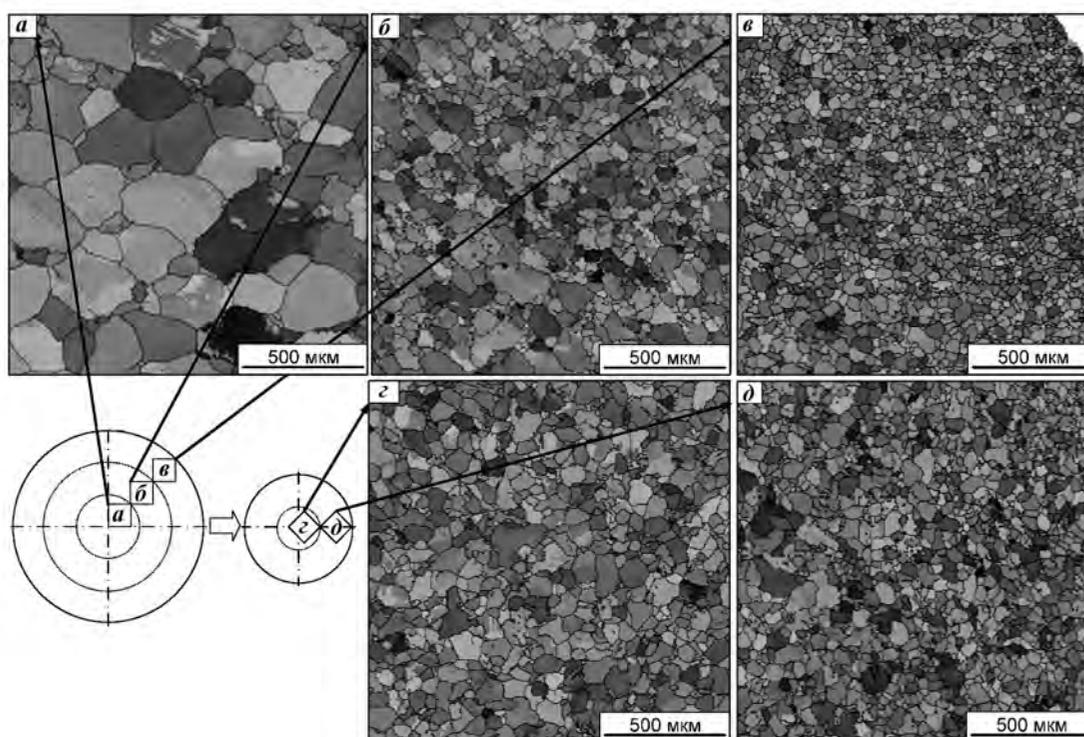


Рис. 9. Микроструктура поперечного сечения прутков из сплава Ti–18Zr–14Nb после процессов РСП (а–в) и РК (г, д)

стиц увеличивается до $d = 44$ мкм, а распределение их размеров проявляет бимодальный характер (рис. 9, б). В этом случае структура состоит из более крупных (~100 мкм) и мелких (~30 мкм) зерен. В центральной зоне большинство зерен крупные ($d = 130$ мкм), окруженные волнистыми границами (рис. 9, а).

Учитывая эти наблюдения, можно утверждать, что динамические процессы структурообразования развиваются от периферии через промежуточную зону в направлении центра в следующей последовательности:

- полная динамическая рекристаллизация;
- частичная динамическая рекристаллизация и динамическая полигонизация, смешанная структура, состоящая из рекристаллизованных зерен и более крупных исходных зерен с динамически полигонизованной субструктурой;

- динамическая полигонизация (и, возможно, статическая рекристаллизация) внутри исходно крупных зерен.

После РК структура сплава становится более однородной. На периферии она мелкозернистая ($d = 34$ мкм), состоящая из рекристаллизованных и нерекристаллизованных зерен, содержащих динамически полигонизованную субструктуру (рис. 9, д). По мере приближения к центру размеры зерен увеличивается до 43 мкм, а их распределение напоминает бимодальное в промежуточной зоне после РСП (ср. рис. 9, б и з).

Заключение

С использованием метода конечных элементов, реализованного в программе QForm VX, проведено моделирование сочетания процессов РСП и РК с целью предсказания распределения пластической деформации изделия по сечению, а также скорости деформации и полей напряжений. Полученные данные сравнивались с результатами, полученными в процессе только РСП, с одинаковыми диаметрами заготовки и продукта. На примере титанового сплава Ti–6Al–4V моделирование показало следующее:

- по сравнению с РСП преимущества комбинированного процесса РСП + РК заключаются в более равномерном распределении пластической деформации и ее скорости, что ожидаемо приводит к улучшению механических свойств, особенно в отношении их равномерности;

- высокий уровень сжимающих напряжений в процессе РК позволяет избежать остаточных

растягивающих напряжений в заготовке, которые могут возникнуть в центральной зоне при РСП.

Экспериментально для сплава Ti–Zr–Nb с памятью формы подтверждено, что при комбинации двух технологий используются преимущества каждой из них — высокий уровень пластической деформации и производительность РСП и однородная по сечению заготовки микроструктура сплава, а также гладкая поверхность после РК. Это обуславливает индустриальную перспективность комбинированного способа деформации для получения длинномерных прутков.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-79-00247).

Литература/References

1. Geetha M., Singh A.K., Asokamani R., Gogia A.K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants — A review. *Progr. Mater. Sci.* 2009. Vol. 54. Iss. 3. P. 397–425.
2. Kim H.Y., Fu J., Tobe H., Kim J.I., Miyazaki S. Crystal structure, transformation strain, and superelastic property of Ti–Nb–Zr and Ti–Nb–Ta alloys. *Shape Memory and Superelasticity*. 2015. Vol. 1. Iss.2. P. 107–116.
3. Шереметьев В.А., Кудряшова А.А., Суан Та Динь, Галкин С.П., Прокошкин С.Д., Браиловский В. Перспективная технология получения прутков из сверхупругого сплава Ti–Zr–Nb медицинского назначения на основе сочетания радиально-сдвиговой прокатки и ротационной ковки. *Металлург*. 2019. No. 1. С. 45–52. Sheremetyev V.A., Kudryashova A.A., Dinh X.T., Galkin S.P., Prokoshkin S.D., Brailovski V. Advanced technology for preparing bar from medical grade Ti–Zr–Nb superelastic alloy based on combination of radial-shear rolling and rotary forging. *Metallurgist*. 2019. Vol. 63. Iss. 1-2. P. 51–61.
4. Sheremetyev V., Kudryashova A., Cheverikin V., Korotitskiy A., Galkin S., Prokoshkin S., Brailovski V. Hot radial shear rolling and rotary forging of metastable beta Ti–18Zr–14Nb (at.%) alloy for bone implants: Microstructure, texture and functional properties. *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 800. P. 320–326.
5. Galkin S.P. Trajectory of deformed metal as basis for controlling the radial-shift and screw rolling. *Stal'*. 2004. No. 7. P. 63–66.
6. Dobatkin S., Galkin S., Estrin Y., Serebryany V., Diez M., Martynenko N., Lukyanova E., Perezhogin V. Grain refinement, texture, and mechanical properties of a magnesium alloy after radial-shear rolling. *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 774. P. 969–979.

7. Akopyan T., Aleshchenko A.S., Belov N.A., Galkin S.P. Effect of radial-shear rolling on the formation of structure and mechanical properties of Al—Ni and Al—Ca aluminum-matrix composite alloys of eutectic type. *Phys. Met. Metallograph.* 2018. Vol. 119. Iss. 3. P. 241—250.
8. Карпов Б.В., Патрин П.В., Галкин С.П., Харитонов Е.А., Карпов И.Б. Радиально-сдвиговая прокатка прутков титанового сплава ВТ-8 с регламентированной структурой из слитков малого диаметра (не более 200 мм). *Металлург.* 2017. No. 10. С. 54—59.
Karpov B.V., Patrin P.V., Galkin S.P., Kharitonov E.A., Karpov I.B. Radial-shear rolling of titanium alloy vt-8 bars with controlled structure for small diameter ingots (≤ 200 mm). *Metallurgist.* 2018. Vol. 61. Iss. 9-10. P. 884—890.
9. Sheremetyev V., Kudryashova A., Dubinskiy S., Galkin S., Prokoshkin S., Brailovski V. Structure and functional properties of metastable beta Ti—18Zr—14Nb (at.%) alloy for biomedical applications subjected to radial shear rolling and thermomechanical treatment. *J. Alloys Compd.* 2018. Vol. 737. P. 678—683.
10. Liu Y., Herrmann M., Schenck C., Kuhfuss B. Plastic deformation components in mandrel free infeed rotary swaging of tubes. *Procedia Manufactur.* 2019. Vol. 27. P. 33—38.
11. Al-Khazraji H., El-Danaf E., Wollmann M., Wagner L. Microstructure, mechanical, and fatigue strength of Ti—54M processed by rotary swaging. *J. Mater. Eng. Perform.* 2015. Vol. 24. Iss. 5. P. 2074—2084.
12. Moumi E., Ishkina S., Kuhfuss B., Hochrainer T., Struss A., Hunkel M. 2D-simulation of material flow during infeed rotary swaging using finite element method. *Procedia Eng.* 2014. Vol. 81. P. 2342—2347.
13. Vollertsen F. *Micro Metal Forming.* Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.
14. Lopatin N.V. Effect of hot rolling by screw mill on microstructure of a Ti—6Al—4V titanium alloy. *Int. J. Mater. Form.* 2013. Vol. 6. No. 4. P. 459—465.
15. Wang Y.L., Molotnikov A., Diez M., Lapovok R., Kim H-E., Wang J.T., Estrin Y. Gradient structure produced by three roll planetary milling: Numerical simulation and microstructural observations. *Mater. Sci. Eng. A.* 2015. Vol. 639. P. 165—172.
16. Андреев В.А., Юсупов В.С., Перкас М.М., Просвирнин В.В., Шелест А.Е., Прокошкин С.Д., Хмелевская И.Ю., Коротицкий А.В., Бондарева С.А., Карелин Р.Д. Механические и функциональные свойства промышленных полуфабрикатов из сплава ТН-1, полученных теплой ротационной ковкой и РКУП. *Деформация и разрушение материалов.* 2017. No. 4. С. 43—48.
Andreev V.A., Yusupov V.S., Perkas M.M., Prosvirnin V.V., Shelest A.E., Prokoshkin S.D., Khmelevskaya I.Yu., Korotitskii A.V., Bondareva S.A., Karelin R.D. Mechanical and functional properties of commercial alloy TN-1 semiproducts fabricated by warm rotary forging and ECAP. *Russ. Metallurgy (Metally).* 2017. Vol. 2017. Iss. 10. P. 890—894.
17. Abedian A., Poursina M., Golestanian H. A comparison between the properties of solid cylinders and tube products in multi-pass hot radial forging using finite element method. In: *AIP Conf. Proc. (NUMIFORM, Porto, Portugal, 17—21 June 2007).* Vol. 908. Iss. 1. P. 963—968.
18. Zhang Q., Jin K., Mu D., Zhang Y., Li Y. Energy-controlled rotary swaging process for tube workpiece. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2015. Vol. 80. Iss. 9-12. P. 2015—2026.
19. Zhang Q., Jin K., Mu D. Tube/tube joining technology by using rotary swaging forming method. *J. Mater. Process. Technol. Elsevier B.V.* 2014. Vol. 214. Iss. 10. P. 2085—2094.
20. Zhang Q., Jin K., Mu D., Ma P., Tian J. Rotary swaging forming process of tube workpieces. *Procedia Eng. Elsevier B.V.* 2014. Vol. 81. P. 2336—2341.
21. Лопатин Н.В., Галкин С.П. Влияние комбинированной прокатки на структуру и свойства прутков титана ВТ1-0. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2013. No. 2. С. 39—46.
Lopatin N.V., Galkin S.P. The effect of combined rolling on the structure and properties of VT1-0 Titanium rods. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings Non-Ferrous Metallurgy).* 2013. No. 2. P. 39—46 (In Russ.).
22. Naizabekov A., Lezhnev S., Arbutov A., Panin E. Computer simulation of the combined process «Helical Rolling-Pressing». *Key Eng. Mater.* 2016. Vol. 716. P. 614—619.
23. Pachla W., Kulczyk M., Przybysz S., Skiba J., Wojciechowski K., Przybysz M., Topolski K., Sobolewski A., Charkiewicz M. Effect of severe plastic deformation realized by hydrostatic extrusion and rotary swaging on the properties of CP Ti grade 2. *J. Mater. Process. Technol.* 2015. Vol. 221. P. 255—268.
24. Колмогоров В.Л. Механика обработки металлов давлением. М.: Металлургия, 1986.
Kolmogorov V.L. Metal forming mechanics. Moscow: Metallurgiya, 1986 (In Russ.).
25. Wu Y., Dong X., Yu Q. Upper bound analysis of axial metal flow inhomogeneity in radial forging process. *Int. J. Mech. Sci. Pergamon.* 2015. Vol. 93. P. 102—110.
26. Романенко В.П., Степанов П.П., Крикович С.М. Производство полых вагонных осей методами винтовой прошивки и радиальнойковки. *Металлург.* 2017. No. 10. С. 44—48.
Romanenko V.P., Stepanov P.P., Kriskovich S.M. Production of hollow railroad axles by screw piercing and radial forging. *Metallurgist.* 2018. Vol. 61. No. 9-10. P. 873—877.

ДИФФУЗИЯ ОЛОВА В ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ СИСТЕМЫ МЕДЬ–ОЛОВО

© 2020 г. В.П. Никулкина, А.О. Родин, Б.С. Бокштейн

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 13.05.19 г., доработана 24.06.19 г., подписана в печать 01.07.19 г.

Методом микрорентгеноспектрального анализа получены концентрационные кривые и рассчитаны коэффициенты объемной диффузии в твердых растворах системы медь–олово в интервале концентраций Sn менее 13,9 мас.% (7,96 ат.%) и диапазоне температур от 500 до 650 °С. Диффузионные пары изготавливали из чистой меди (99,995 %) и двухкомпонентного сплава, полученного путем прямого сплавления металлической меди с химически чистым оловом в атмосфере смеси аргона с водородом при температуре 1100 °С в кварцевом реакторе в течение 2 ч. Коэффициенты диффузии рассчитывали методом Матано–Больцмана, а также способом, предложенным Грубе, – по верхней части концентрационной кривой в интервале концентраций олова от 6 до 8 ат.% (D_1) и по нижней – от 2 ат.% до нуля (D_2). Выявлено, что коэффициенты диффузии олова в концентрированном растворе в несколько раз больше, чем в разбавленном растворе. Показано, что значения энергии активации диффузии практически совпадают с результатами изотопных измерений диффузии олова в чистой меди (187 кДж/моль). Предложено качественное толкование эффекта ускорения диффузии олова в концентрированном твердом растворе системы медь–олово.

Ключевые слова: диффузия, олово, твердый раствор олова в меди, микрорентгеноспектральный анализ.

Никулкина В.П. – аспирант кафедры физической химии НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4).
E-mail: nikulkinavp@gmail.com.

Родин А.О. – канд. физ.-мат. наук., доцент кафедры физической химии НИТУ «МИСиС». E-mail: rodin@misis.ru.

Бокштейн Б.С. – докт. физ.-мат. наук., профессор кафедры физической химии НИТУ «МИСиС».
E-mail: bokstein@mail.ru.

Для цитирования: Никулкина В.П., Родин А.О., Бокштейн Б.С. Диффузия олова в твердом растворе системы медь–олово. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. No. 2. С. 32–38.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-2-32-38.

Nikulkina V.P., Rodin A.O., Bokshstein B.S.

Diffusion of tin in copper–tin system solid solution

Electron probe microanalysis (EPMA) was used to obtain concentration curves and calculate bulk diffusion coefficients in solid solutions of the copper-tin system in the tin concentration range of less than 13.9 wt.% (7.96 at.%) and temperature range of 500 to 650 °C. Diffusion couples were made of pure copper (99,995 %) and two-component alloy obtained by direct alloying of metallic copper with chemically pure tin in Ar–H₂ atmosphere at 1100 °C in the quartz reactor during 2 hours. Diffusion coefficients were calculated using the Matano-Boltzmann method and the method proposed by Grube, i.e. in the tin concentration range from 6 to 8 at.% (D_1) on the top of the concentration curve, and from 2 at.% to zero (D_2) on the bottom of the concentration curve. It is shown that tin diffusion coefficients in the concentrated solution were several times greater than in the diluted one. It is shown that diffusion activation energy values virtually coincide with isotope measurement data on tin diffusion in pure copper (187 kJ/mol). A qualitative interpretation is proposed for the tin diffusion acceleration effect in the concentrated solid solution of the copper-tin system.

Keywords: diffusion, tin, solid solution of tin in copper, EPMA.

Nikulkina V.P. – Postgraduate student, Department of physical chemistry, National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninkii pr., 4). E-mail: nikulkinavp@gmail.com.

Rodin A.O. – Cand. Sci. (Phys.-Mat.), Associate prof., Department of physical chemistry, NUST «MISIS».
E-mail: rodin@misis.ru.

Bokshstein B.S. – Dr. Sci. (Phys.-Mat.), Prof., Department of physical chemistry, NUST «MISIS».
E-mail: bokstein@mail.ru.

Citation: *Nikulkina V.P., Rodin A.O., Bokshstein B.S.* Diffusion of tin in copper–tin system solid solution. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 2. P. 32–38 (In Russ.).
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-2-32-38.

Введение

Система Cu—Sn широко используется в электротехнике, так как имеет высокую теплопроводность, удовлетворительные механические (антифрикционные) свойства, хорошее сопротивление коррозии и при этом экономически выгодна [1]. Кроме того, олово является одним из основных элементов припоев, в том числе для медных сплавов [2], поэтому особенности диффузионного поведения олова в значительных концентрациях в меди представляют определенный интерес.

Следует отметить, что в литературе имеется целый ряд работ, связанных с изучением диффузионных процессов в системе Cu—Sn. В большей степени эти исследования были посвящены образованию интерметаллидных фаз Cu_3Sn и Cu_5Sn между медной подложкой и припоем, а также изучению эффекта Киркендола, приводящего к возникновению избыточных вакансий и коагуляции их в поры [3—6]. В значительной части работ были сделаны прямые измерения (изотопные и методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА)) коэффициентов диффузии (D) [7—14], однако основные данные получены при высоких (более 700 °C) температурах, что, по-видимому, связано

с трудностью измерения величины D при относительно низких температурах.

Согласно фазовой диаграмме (рис. 1 [15]) α -твердый раствор на основе Cu существует в достаточно широком концентрационном интервале (до 9,1 ат.% Sn при $t = 586$ °C), а растворимость олова практически постоянна в диапазоне $t = 350 \div 798$ °C. При низких температурах (около 350 °C и ниже) растворимость начинает резко уменьшаться. Твердый раствор находится в равновесии с жидкой фазой при $t > 798$ °C, с β -фазой со структурой A2 (равновесные концентрации 13,1—14,9 ат.% Sn) — в диапазоне $t = 586 \div 798$ °C, с γ -фазой со структурой DO_3 (равновесные концентрации 15,5—16,5 ат.% Sn) — при $t = 520 \div 586$ °C, с δ - и ϵ -фазами — при более низких температурах.

Термодинамические данные для системы Cu—Sn позволяют достаточно точно описать эти равновесия, так что химические потенциалы компонентов и их активности можно считать известными [16, 17].

Целью настоящей работы было измерение параметров диффузии в широком концентрационном диапазоне при умеренно высоких температурах (500—650 °C), для чего был выбран метод микрорентгеноспектрального анализа.

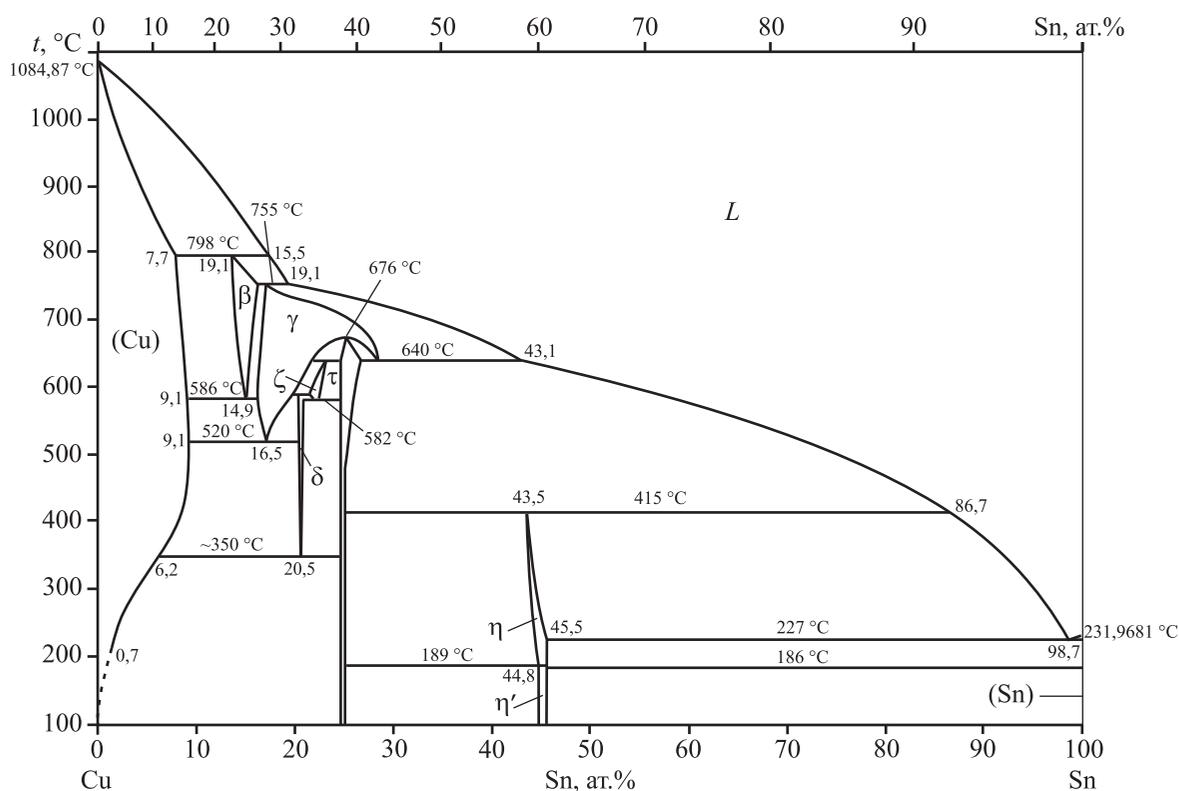


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы Cu—Sn [15]

Методика исследования

Диффузионные пары изготавливали из чистой меди и двухкомпонентного сплава Cu—Sn с концентрацией Sn, соответствующей растворимости олова в меди при температуре перитектической реакции 798 °С. Двухкомпонентный сплав был получен путем прямого сплавления металлической меди с оловом в атмосфере аргона с водородом при температуре 1100 °С в кварцевом реакторе в течение 2 ч. Для приготовления сплава использовали медь чистотой 99,995 % и химически чистое олово. Состав сплава контролировали атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Анализ показал, что содержание олова в различных областях слитка колебалось в пределах 8,0—8,3 ат. %.

Из сплава и чистой меди вырезали пластины толщиной около 1 мм, их поверхность шлифовали и полировали до зеркального блеска с использованием алмазной суспензии. После этого пластину сплава зажимали между двумя пластинами чистой меди в графитовой струбине. Полученный образец предварительно отжигали в инертной атмосфере при температуре 800 °С в течение 1 ч и проверяли надежность соединения.

Диффузионный отжиг образцов проводили в вакуумированных кварцевых ампулах при давлении

3·10⁻³ Па в интервале температур 500—650 °С. Затем образцы разрезали вдоль направления диффузионного потока, после чего предварительно отшлифованные и отполированные образцы травили в 40 %-ном водном растворе аммиака и 1—2 %-ном водном растворе 10 %-ного пероксида водорода [12].

Концентрационные профили олова получали с помощью низковакуумного растрового электронного микроскопа (SEM) JSM-6480LV фирмы «JEOL» с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии INCA ENERGY DryCool, а также на микроскопе FEGFEINavaNanoSEM с приставкой Bruker. Рабочее напряжение для элементного анализа составляло 20 кВ, вакуум в камере — 3·10⁻³ Па, диаметр пучка электронов — около 100 нм. Соответственно, диаметр области анализа был примерно 1—3 мкм. Приборная ошибка не превышала несколько десятых процента.

Для определения коэффициентов диффузии исследовали элементный состав в точках, расположенных перпендикулярно исходной поверхности раздела медь/сплав, вдали от границ зерен. Типичная микрофотография поверхности образца представлена на рис. 2.

Результаты исследования объемной диффузии

Были получены зависимости концентрации олова (*C*) от глубины проникновения (*x*) после отжигов при 500 °С (100 ч), 580 °С (200 ч) и 650 °С (50 ч). Малое время отжига при 500 °С было выбрано в связи с перспективой измерения зернограничной диффузии.

Обращает на себя внимание асимметричный вид концентрационной зависимости (рис. 3). Хорошо видно, что кривизна верхней части кривой меньше, чем нижней. Такая асимметрия, как правило, связана с зависимостью коэффициента диффузии от концентрации *D(C)*.

В этом случае для определения величины *D* используют метод Матано—Больцмана [18] или его аналоги (например, [19]). На рис. 4 для концентрационного профиля, полученного после отжига при 650 °С в течение 50 ч, показано положение плоскости Матано (*x*_М = 82 мкм и *C*_М = 4,3 ат. %).

Коэффициент диффузии рассчитывали при *C*₁ = 7 ат. % и *C*₂ = 1 ат. %, т.е. в точках, наиболее сильно отличающихся по концентрации олова в твердых растворах, по формулам

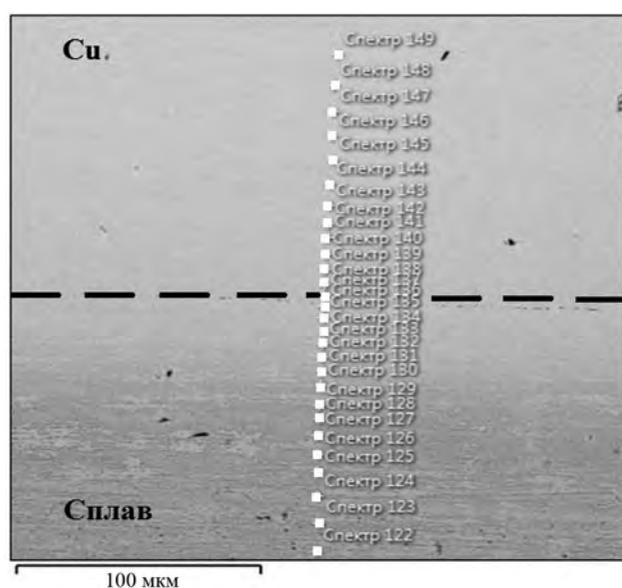


Рис. 2. Микрофотография поверхности диффузионной пары медь/сплав

Маркерами показаны места проведения микрорентгеноспектрального анализа

$$D_1 = -\frac{1}{2\tau} \frac{\partial x}{\partial C} \int_7^{8,2} x dC, \quad (1)$$

$$D_2 = -\frac{1}{2\tau} \frac{\partial x}{\partial C} \int_0^1 x dC, \quad (2)$$

где τ — время отжига.

Заметим, что в методе Матано определяется коэффициент взаимной диффузии. Однако согласно Даркену [20] его величина описывается следующим образом:

$$D = D_{Cu}X_{Sn} + D_{Sn}X_{Cu}, \quad (3)$$

где D_i — парциальные коэффициенты диффузии

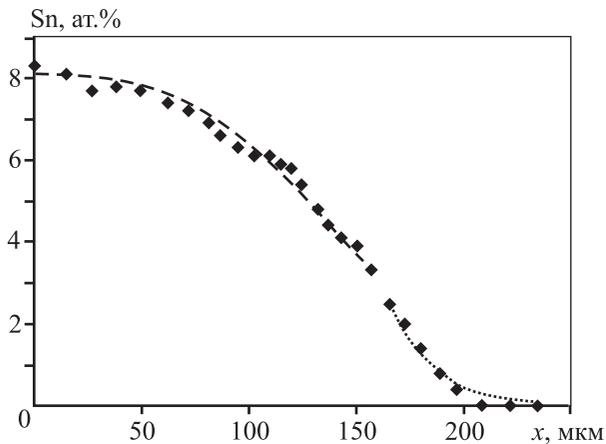


Рис. 3. Концентрационный профиль Sn после отжига при $t = 580\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 200\text{ ч}$

Штриховая линия (D_1) показывает распределение концентрации в области, богатой Sn (6–8 ат.%), пунктирная линия (D_2) — в области, содержащей от 0 до 2 ат.% Sn, \blacklozenge — экспериментальные точки

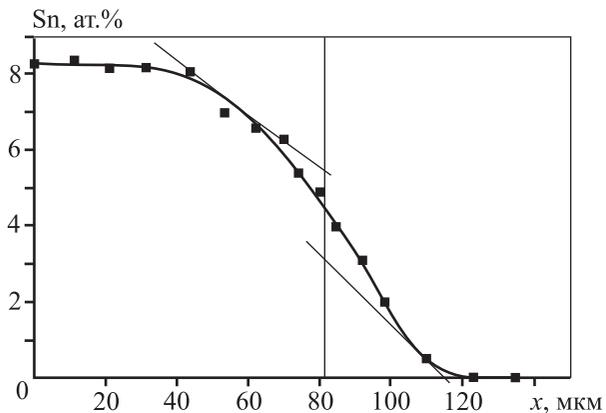


Рис. 4. Концентрационный профиль Sn после отжига при $t = 650\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 50\text{ ч}$

Вертикальная линия показывает положение плоскости Матано, а наклонные — производные в указанных точках концентрационного профиля

компонентов. Так как $D_{Sn} > D_{Cu}$, а мольная доля олова $X_{Sn} \ll X_{Cu}$, то $D \sim D_{Sn}$, т.е. коэффициент взаимной диффузии приблизительно равен парциальному коэффициенту диффузии Sn в твердом растворе.

Результаты расчета по формуле (7) дают значения $D_1 = 3,8 \cdot 10^{-15}\text{ м}^2/\text{с}$ и $D_2 = 1,6 \cdot 10^{-15}\text{ м}^2/\text{с}$ соответственно.

Таким образом, коэффициент диффузии олова в более концентрированном растворе, как можно было предположить по виду концентрационного профиля, больше, чем в разбавленном, однако различие невелико — всего в 2,4 раза. Следовательно, зависимость $D_{Sn}(C)$ — слабая, особенно если учесть (а были измерены концентрационные профили на 4 образцах), что статистическая ошибка составила около 20 % в более концентрированном растворе и около 10 % в более разбавленном.

Известно [21], что определение коэффициента взаимной диффузии методом Матано—Больцмана на концах концентрационного профиля приводит к грубым ошибкам. Поэтому мы воспользовались более точным и простым в использовании методом Грубе [22], который применим в случае слабой зависимости $D(C)$ и фактически является реализацией метода конечных разностей, основанного на замене производных разностными схемами. В этом случае концентрационный профиль разбивается на малые отрезки, для которых принимается $D = \text{const}$ и используется решение второго уравнения Фика для двух полубесконечных пластин [23]:

$$C = \frac{C_0}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{x - x_0}{2(D\tau)^{0,5}} \right), \quad (4)$$

где erfc — дополнение к функции ошибок, со следующими начальными и граничными условиями:

$$C(-\infty, \tau) = C_0, \quad C(\infty, \tau) = 0,$$

$$C(x, 0) = C_0 \text{ при } x < x_0, \quad C(x, 0) = 0 \text{ при } x > x_0.$$

При расчетах принимали $C_0 = 8,2\text{ ат.}\%$ и $x_0 = 4,3\text{ мкм}$, а коэффициент диффузии определяли по верхней части концентрационного профиля в интервале концентраций олова от 6 до 8 ат.% (D_1) и по нижней — от 2 ат.% до нуля (D_2).

При $t = 500\text{ }^\circ\text{C}$ были рассчитаны коэффициенты диффузии по трем концентрационным профилям, при $580\text{ }^\circ\text{C}$ — по девяти и при $650\text{ }^\circ\text{C}$ — по четырем. Следует отметить, что измерения при $500\text{ }^\circ\text{C}$ были наименее точными ввиду малого пути диффу-

зии. Полученные результаты приведены в табл. 1 в сравнении с литературными данными о диффузии олова в чистой меди. Статистическая ошибка расчетов по методу Грубе составляла от 7 до 17 %.

Во всех случаях значения D_2 близки к литературным данным, а отношение D_1/D_2 составляет несколько единиц.

На рис. 5 представлена Аррениусовская зависимость полученных данных.

Температурная зависимость коэффициентов диффузии может быть представлена в виде следующих уравнений:

$$D_1 = 5,6 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{-194 \text{ кДж/моль}}{RT}\right) \text{ м}^2/\text{с}, \quad (5)$$

$$D_2 = 0,92 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{-188 \text{ кДж/моль}}{RT}\right) \text{ м}^2/\text{с}. \quad (6)$$

И первое и, тем более, второе значения энергии активации (–194 и –188 кДж/моль) практически полностью совпадают с результатами изотопных измерений диффузии олова в чистой меди

Таблица 1
Коэффициенты объемной диффузии олова в α -твердом растворе системы Cu–Sn

$t, ^\circ\text{C}$	$D \cdot 10^{16}, \text{ м}^2/\text{с}$			\bar{D}_1/\bar{D}_2
	D [8]	\bar{D}_1	\bar{D}_2	
500	0,17	0,35	0,16	2,2
580	2,7	7,8	3,5	2,2
650	20	44	18	2,4

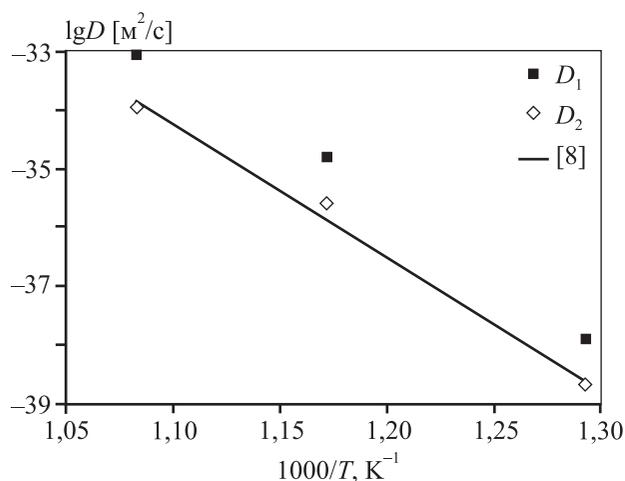


Рис. 5. Аррениусовская зависимость коэффициента диффузии олова в сплавах, богатых и бедных оловом, и в чистой меди

(187 кДж/моль). Отметим, что коэффициент D_1 соответствует диффузии в твердом растворе с температурой ликвидуса значительно ниже, чем температура плавления чистой меди, поэтому следовало бы ожидать уменьшения энергии активации, однако наши результаты показали, что этого не происходит.

Обсуждение результатов

Среди полученных результатов отметим некоторое увеличение D_{Sn} в α -твердом растворе Cu–Sn по сравнению с диффузией Sn в чистой Cu. Целесообразно рассмотреть две возможные причины этого эффекта. Первая может быть связана с термодинамическим фактором. Согласно Даркену [20] коэффициенты диффузии в концентрированном (неидеальном) растворе (D) и разбавленном растворе (D^*) связаны соотношением

$$D = D^* \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln C}\right), \quad (7)$$

где γ — коэффициент активности.

Это объяснение коррелирует с термодинамическими данными, поскольку согласно [16] в α -твердом растворе Cu–Sn коэффициент активности Sn повышается с ростом концентрации (табл. 2).

Таким образом, $D > D^*$. Оценка показывает, что второй член в уравнении (7) меняется от 1 до 0,9 в интересующем нас интервале концентраций, что и дает удвоение коэффициента диффузии.

Другая причина повышения величины D в сплаве может быть связана с образованием избыточных вакансий вследствие большей подвижности атомов олова в сплаве по сравнению с чистой медью. Эта идея была впервые выдвинута авторами [24, 25] при анализе связи между эффектом Киркендола и процессами образования/исчезновения вакансий. Согласно этой модели разница атомных потоков компенсируется потоком вакансий. Избыточные вакансии образуются в той области материала, где диффузия быстрее.

Таблица 2
Зависимость активности олова в α -твердом растворе системы Cu–Sn от концентрации Sn ($t = 1273 ^\circ\text{C}$)

X_{Sn}	0,015	0,03	0,04	0,05	0,06	0,08
$a_{\text{Sn}} \cdot 10^4$	0,09	0,4	0,6	1,0	1,6	2,8
$\gamma_{\text{Sn}} \cdot 10^3$	0,6	1,3	1,5	2,0	2,7	3,5

Как известно [26], при вакансионном механизме диффузии

$$D = D_v X_v, \quad (8)$$

$$E = E_v^f + E_v^M, \quad (9)$$

где D_v — коэффициент диффузии вакансий, X_v — мольная доля вакансий, E_v^f и E_v^M — энергии образования и перемещения вакансий.

В соответствии с полученным результатом прием, что энергии образования и перемещения вакансий постоянны. Тогда избыточная концентрация вакансий (X_v^{ex}) связана только с избыточной энтропией их формирования (S_v^{ex}):

$$X_v^{ex} = X_v^{eq} \exp(S_v^{ex}/R), \quad (10)$$

где X_v^{eq} — равновесная концентрация вакансий, R — газовая постоянная.

В нашем случае концентрация вакансий возрастает по отношению к равновесной как D_1/D_2 , т.е. в 2–3 раза. Это соответствует избыточной энтропии образования вакансий, равной приблизительно R , следовательно, концентрация вакансий удваивается.

Выводы

1. Методом МРСА получены концентрационные профили и рассчитаны коэффициенты диффузии Sn в твердом растворе системы Cu—Sn с концентрацией Sn до 8 ат.% в интервале температур 500–650 °С.

2. Показано, что коэффициенты диффузии олова в концентрированном растворе в несколько раз больше, чем в разбавленном.

3. Температурные зависимости коэффициентов диффузии Sn в интервалах концентраций от 6 до 8 ат.% и от 2 ат.% до нуля могут быть представлены в виде уравнений (5) и (6). Входящие в них значения энергии активации (–194 и –188 кДж/моль) практически полностью совпадают с результатами изотопных измерений диффузии олова в чистой меди (187 кДж/моль).

4. Предложено качественное толкование эффекта ускорения диффузии олова в концентрированном твердом растворе системы Cu—Sn, основанное на том, что коэффициент термодинамической активности олова растет с повышением его концентрации в α -твердом растворе Cu—Sn, а также с предположением о возникновении избыточных вакансий в сплаве вследствие большей

подвижности атомов олова в сплаве по сравнению с чистой медью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-12-10478).

Авторы выражают благодарность В. Есину (Centre des matériaux, CNRS UMR 7633, Paris, France) за помощь в проведении экспериментов.

Литература/References

1. Костржицкий А.И., Гусарева О.Ф. Закономерности формирования структуры железохромистых покрытий при ионном осаждении. *Изв. АН СССР. Металлы*. 1987. No. 1. С. 169–172.
Kostrzhitsky A.I., Gusareva O.F. Patterns of formation of the structure of iron-chromium coatings during ion deposition. Izv. AN SSSR. Metall. 1987. No. 1. P. 169–172 (In Russ.).
2. Wang J., Leinbach C., Liu H.S., Roth M., Jin Z.P. Re-assessment of diffusion mobilities in the face-centered cubic Cu—Sn alloys. *CALPHAD*. 2009. No. 33. P. 704–710.
3. Minh O., Vakanas G., Moelans N., Kajihara M., Zhang W. Formation of compounds and Kirkendall vacancy in the Cu—Sn system. *Microelectronic Engineering*. 2014. Vol. 120. P. 133–137.
4. Baheti V.A., Kashuap S., Kumar P., Chattopadhyaya K., Paul A. J. Solid—state diffusion— controlled growth of the intermediate phases from room temperature to an elevated temperature in the Cu—Sn and the Ni—Sn systems. *J. Alloys Compd.* 2017. No. 727. P. 832–840.
5. Labie R., Ruythooren W., VanHumbeek J. Solid state diffusion in Cu—Sn and Ni—Sn diffusion couples with flip-chip scale dimensions. *Intermetallics*. 2007. No. 15. P. 396–403.
6. Chao B., Chae S-H., Zhang X., Lu K-H., Im J., Ho P.S. Investigation of diffusion and electromigration parameters for Cu—Sn intermetallic compounds in Pb-free solders using simulated annealing. *Acta Mater.* 2007. No. 55. P. 2805–2814.
7. Горбачев В.А., Клоцман С.М., Рабовский Ю.А., Талинский В.К., Тимофеев А.Н. Диффузия примесей в меди. IV. Диффузия олова и сурьмы в монокристаллах меди. *ФММ*. 1973. No. 35. С. 889–893.
Gorbachev V.A., Klotsman S.M., Rabovskiy Y.A., Talinskiy V.K., Timofeev A.N. Diffusion of impurities in copper. IV. Diffusion of tin and antimony in single crystals of copper. Fizika metallov i metallovedenie. 1973. No. 35. P. 889–893 (In Russ.).
8. Fogelson R.L., Ugay Y.A., Akimova I.A. Diffusion of tin in copper. *Fiz. Met. Metallogr.* 1974. No. 37. P. 1107–1108.

9. Oikawa H., Hosoi A. Interdiffusion in Cu—Sn solid solutions confirmation of anomalously large Kirkendall effect. *Scripta Metallurgica*. 1975. No. 9. P. 823—828.
10. Hoshino K., Iijima A.Y., Hirano K.I. Inter-diffusion and Kirkendall effect in Cu—Sn alloys. *Trans. Jap. Inst. Metals*. 1980. No. 21(10). P. 674—682.
11. Santra S., Paul A. Vacancy wind effect on interdiffusion in a dilute Cu(Sn) solid solution. *Philosophical Magazine Letters*. 2012. No. 92(8). P. 1—11.
12. Onishi M., Fujibuchi M. Reaction-diffusion in the Cu—Sn system. *Trans. Jap. Inst. Metals*. 1975. No. 16. P. 539—547.
13. Paul A., Ghoshi C., Boettinger W.J. Diffusion parameters and growth mechanism of phases in the Cu—Sn system. *Metal. Mater. Trans*. 2011. No. 42A. P. 952—963.
14. Kumar S., Handwerker C., Dayamanda M., Phase J. Intrinsic and interdiffusion in Cu—Sn system. *Equilibria and Diffusion*. 2011. No. 32(4). P. 309—319.
15. Massalski B. Binary alloy phase diagrams. Ohio: Metals Park, Amer. Soc. Met., 1986.
16. Predel B., Schallner U. Thermodynamic investigation of the Cu—Ga, Cu—In, Cu—Ge and Cu—Sn Systems. *Mater. Sci. Eng*. 1972. No. 10. P. 249—258.
17. Wallbrecht R.C., Blachnik R., Mills R.C. The heat capacity and enthalpy of some hume—rothery phases formed by copper, silver and gold. Part II. Cu + Ge, Cu + Sn, Ag + Sn, Au + Sn, Au + Pb systems. *Thermochimica Acta*. 1981. No. 46. P. 167—174.
18. Matano C. On the relation between the diffusion coefficient and concentration of solid metals. *Jap. J. Phys.* 1933. No. 8. P. 109—113.
19. den Broeder E.J.A. A general simplification and improvement of the matano-boltzmann method in the determination of the interdiffusion coefficients in binary systems. *Scripta Met*. 1969. No. 3(5). P. 321—325.
20. Darken L. Diffusion, mobility and their interrelation through free energy in binary metallic systems. *Trans. AIME*. 1948. No. 175. P. 184—201.
21. Adda Y., Philibert J. La diffusion dans les solides. Paris: Press Universitaires de France, 1966.
22. Grube G., Jedele A. Die Diffusion der Metalle im esten Zustand. *Z. Elektrochem*. 1932. No. 38. S. 799—807.
23. Crank J. Mathematics of diffusion. Oxford: Clarendon Press, 1956.
24. Bardeen J., Herring C. Atom movements. A.S.M. Cleveland. 1951. P. 87—288.
25. Bardeen J., Herring C. Imperfections in nearly perfect crystals. N.Y.: Wiley, 1952.
26. Mendeleev M.I., Srolovitz D.J. Thermodynamics and kinetics in materials science. Oxford University Press, 2005.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ С АРМИРУЮЩИМИ ЧАСТИЦАМИ ИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ МЕТОДОМ СВАРКИ ПРОКАТКОЙ

© 2020 г. А.Д. Котов, А.В. Михайловская, А.Г. Мочуговский, С.В. Медведева, А.И. Базлов

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 25.10.19 г., доработана 09.12.19 г., подписана в печать 23.12.19 г.

Композиционные материалы (КМ) обеспечивают высокую твердость, прочность и износостойкость при несколько ограниченной технологичности. В качестве армирующего компонента в дискретно-упрочненных КМ наиболее часто используют частицы карбидов, нитридов или оксидов. Аморфные металлические материалы могут служить альтернативным армирующим компонентом, так как упрочнение данными частицами может обеспечить улучшенные свойства из-за большей силы межфазной связи между частицами и матрицей, чем у традиционных упрочнителей. В представленной работе успешно получен лист металломатричного композиционного материала на основе сплава Al–5%Zn–5%Ca, армированного частицами аморфных металлических стекол состава $Co_{48}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Tm_2$ и плакированного сплавом AA5083. Толщина центрального слоя сплава Al–5%Zn–5%Ca, упрочненного частицами металлических стекол, занимала 60 % толщины листа, а плакировка суммарно – 40 %. Гранулы КМ получали путем механического легирования с последующей их консолидацией методом сварки прокаткой в оболочке плакировки при температуре, не превышающей температуру расстеклования аморфного компонента. Методами рентгенофазового и дифференциального термического анализа показано, что после обработки в планетарной мельнице и последующей консолидации в процессе горячей прокатки металлические стекла сохраняют аморфную структуру. С помощью сканирующей электронной микроскопии проведен анализ микроструктуры на разных стадиях получения КМ. Оценены механические свойства при испытаниях на одноосное растяжение материала при комнатной температуре. В прокатанном состоянии объемная доля аморфных частиц составила около 10 %, а их размер варьировался от 2 до 187 мкм. Твердость полученного КМ оказалась на 25 % больше, чем у сплава матрицы Al–5%Zn–5%Ca. При этом предел текучести плакированного композиционного материала в 2 раза выше этого показателя у образцов сплавов матрицы и плакировки.

Ключевые слова: металломатричные композиционные материалы, аморфные металлические материалы, алюминиевые сплавы, механические свойства, сварка прокаткой.

Котов А.Д. – канд. техн. наук, доцент кафедры металловедения цветных металлов (МЦМ) НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: kotov@misis.ru.

Михайловская А.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры МЦМ НИТУ «МИСиС». E-mail: mihaylovskaya@misis.ru.

Мочуговский А.Г. – канд. техн. наук, ассистент кафедры МЦМ НИТУ «МИСиС». E-mail: mochugovskiy@mail.ru.

Медведева С.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры МЦМ НИТУ «МИСиС». E-mail: medvedeva71@list.ru.

Базлов А.И. – канд. техн. наук, ст. преподаватель кафедры МЦМ НИТУ «МИСиС». E-mail: bazlov@misis.ru.

Для цитирования: Котов А.Д., Михайловская А.В., Мочуговский А.Г., Медведева С.В., Базлов А.И. Получение композиционного материала на основе алюминия с армирующими частицами из металлических стекол методом сварки прокаткой. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. No. 2. С. 39–46. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-2-39-46.

Kotov A.D., Mikhaylovskaya A.V., Mochugovskiy A.G., Medvedeva S.V., Bazlov A.I.

Aluminum alloy matrix composite reinforced with metallic glasses particles using hot-roll bonding

Composite materials (CM) exhibit high hardness, strength and wear resistance with slightly limited processing properties. The most popular reinforcing components for discretely reinforced composites are carbide, nitride or oxide particles. Amorphous metal materials can be used as an alternative reinforcing component since reinforcement with these particles can ensure improved properties due to

higher strength of interfacial bonding between the particles and matrix as compared to traditional reinforcements. A metal matrix composite sheet was obtained based on the Al–5%Zn–5%Ca alloy reinforced by particles of $\text{Co}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Tm}_2$ amorphous metallic glasses with the AA5083 cladding layer. The central layer thickness of the Al–5%Zn–5%Ca alloy reinforced by metallic glass particles covered 60 % of the sheet thickness, and the cladding layer covered 40 % in total. Composite material granules were obtained by mechanical alloying with their subsequent consolidation by hot-roll bonding in the cladding shell at the temperature below the amorphous component devitrification temperature. X-ray and differential thermal analysis showed that metallic glasses retain their amorphous structure after processing in the planetary mill and further consolidation during hot rolling. The microstructure at different steps of composite material production was studied by scanning electron microscopy. Mechanical properties were evaluated by uniaxial tension tests at room temperature. The volume fraction of amorphous particles in the as-rolled state was about 10 %, and their size varied between 2 and 187 μm . The hardness of the obtained composite was 25 % higher as compared to the Al–5%Zn–5%Ca matrix alloy. At the same time, yield strength of the clad composite material was two times higher than that of the matrix and cladding alloy samples.

Keywords: metal matrix composite materials, amorphous metallic materials, aluminum alloys, mechanical properties, hot-roll bonding.

Kotov A.D. – Cand. Sci. (Tech.), Associate prof., Department of physical metallurgy of non-ferrous metals, National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: kotov@mail.ru.

Mikhailovskaya A.V. – Cand. Sci. (Tech.), Associate prof., Department of physical metallurgy of non-ferrous metals, NUST «MISIS». E-mail: mihaylovskaya@isis.ru.

Mochugovskiy A.G. – Cand. Sci. (Tech.), Assistant, Department of physical metallurgy of non-ferrous metals, NUST «MISIS». E-mail: mochugovskiy@mail.ru.

Medvedeva S.V. – Cand. Sci. (Tech.), Associate prof., Department of physical metallurgy of non-ferrous metals, NUST «MISIS». E-mail: medvedeva71@list.ru.

Bazlov A.I. – Cand. Sci. (Tech.), Senior lecture, Department of physical metallurgy of non-ferrous metals, NUST «MISIS». E-mail: bazlov@isis.ru.

Citation: Kotov A.D., Mikhailovskaya A.V., Mochugovskiy A.G., Medvedeva S.V., Bazlov A.I. Aluminum alloy matrix composite reinforced with metallic glasses particles using hot-roll bonding. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 2. P. 39–46 (In Russ.).
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-2-39-46.

Введение

Композиционные материалы (КМ) на основе алюминиевых сплавов отличаются низкой плотностью при повышенной прочности и хорошей износостойкости, что делает их привлекательными для применения в аэрокосмической, оборонной, автомобильной и других отраслях промышленности [1–3]. В этих материалах в качестве армирующей добавки наиболее широко используют Al_2O_3 или SiC в виде волокон или дискретных частиц [4–7]. Однако низкая прочность межфазной связи между упрочняющими частицами и матрицей может приводить к повышению пористости, снижению механических свойств и коррозионной стойкости [8, 9], а разница в коэффициентах термического расширения — к образованию остаточных напряжений после термической обработки материалов [10, 11].

Металлические стекла являются альтернативным армирующим компонентом в КМ, так как упрочнение данными частицами может обеспечить улучшенные свойства из-за большей адгезии между частицами и матрицей, чем у традиционных керамических упрочнителей. В работах [12–14]

описаны КМ на основе алюминиевых сплавов, использующие в качестве армирующих частиц аморфные металлические материалы на разных основах. Для получения композиционных материалов применены методы механического легирования, горячего прессования и горячей экструзии [12, 13], а также пропитки жидким металлом при литье под давлением [14]. Авторами [12–14] отмечено значительное увеличение механических свойств полученных материалов благодаря равномерному распределению упрочняющих частиц и измельчению зеренной структуры. Однако остается актуальным вопрос возможности производства КМ из порошков с упрочняющими частицами из металлических стекол с помощью горячей прокатки. Применение данного метода предполагает получение композиционных материалов в виде листового полуфабриката.

Таким образом, главной целью представленной работы являлось получение, исследование структуры и свойств алюмоматричного композиционного листового материала, полученного путем консолидации методом прокатки механически ле-

гированных гранул частицами металлических стекол. Для решения этой задачи в качестве матрицы был выбран алюминиевый сплав Al–5%Zn–5%Ca с эвтектическим типом структуры, а в качестве упрочняющего компонента — частицы металлических стекол состава $\text{Co}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Tm}_2$ [15].

Материалы и методика эксперимента

Исходным материалом служили слитки алюминиевого сплава, состав которого приведен в таблице, а также ленты металлического стекла (МС) $\text{Co}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Tm}_2$. Материалы матрицы и упрочняющих частиц были выбраны, исходя из близости температуры солидуса сплава Al–5%Zn–5%Ca и температуры расстеклования металлического стекла. При этом Al–сплав матрицы обладает хорошей коррозионной стойкостью и высокой технологичностью при горячей прокатке [16]. Слитки из алюминиевых сплавов получали плавкой в печи Nabertherm K4/13 в графитошамотном тигле с последующим литьем в медную водоохлаждаемую изложницу размерами 100×40×20 мм со скоростью охлаждения при кристаллизации 15 К/с, а затем их подвергали гомогенизационному отжигу. Термическую обработку проводили в электрической печи сопротивления Nabertherm N30/65A. Из гомогенизированных слитков изготавливали

стружку механической обработкой на фрезерном станке.

Слитки из металлов (99,9 мас.% чистоты) с добавлением графита С (99,5 мас.%) и В (99,99 мас.%) подвергали дуговой плавке в атмосфере аргона. Из слитков получали ленты $\text{Co}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Tm}_2$ толщиной около 20 мкм и шириной ~5 мм методом разлива расплава на вращающийся медный диск с тангенциальной скоростью около 40 м/с [15], которые размалывали в планетарной мельнице для получения аморфных металлических частиц различной дисперсности. Затем проводили смешивание и механическое легирование частиц алюминиевых сплавов частицами металлических стекол в расчете на 10 об.% содержания частиц в материале основы. Получение порошковых материалов, а также смешивание и механическое легирование осуществляли в планетарной шаровой мельнице РМ400 фирмы «Retsch» (Германия) в среде аргона.

После приготовления механически легированных гранул на основе сплава Al–5%Zn–5%Ca, армированного частицами МС, гранулы засыпали в оболочку из сплава AA5083 и проводили горячую прокатку со степенью деформации 90 % на лабораторном двухвалковом прокатном стане ДУО250. Конечная толщина плакированного листа составила 1 мм. Схема получения листовых полуфабрикатов представлена на рис. 1.



Рис. 1. Схема получения листов методом прокатки

Фактический химический состав алюминиевых сплавов

Сплав	Содержание легирующих компонентов, мас.%							
	Al	Mg	Mn	Zn	Si	Cr	Fe	Ca
AA5083	94,35	4,82	0,66	–	0,02	0,14	0,02	–
Al–5%Zn–5%Ca	90,06	–	–	4,98	0,02	–	0,02	4,92

Для определения температур расстеклования (T_g) и кристаллизации (T_x) металлических стекол, а также температуры солидуса алюминиевых сплавов проводили дифференциальный термический анализ (ДТА) на калориметре Setaram Labsys в атмосфере аргона со скоростью нагрева 20 К/с.

Микроструктуру образцов изучали при помощи светового микроскопа (СМ) 200MMAT фирмы «Carl Zeiss» и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) TESCAN Vega 3 LMH. Микрошлифы готовили методами механической шлифовки и полировки с использованием шлифовально-полировального станка Struers LaboPol-5. При необходимости применяли электролитическую полировку в хлорно-спиртовом электролите, травление или анодное оксидирование. Количественный анализ параметров микроструктуры выполняли методом случайных секущих с использованием прикладной программы Sizer и при помощи программного модуля Axio Vision фирмы «Carl Zeiss».

Твердость измеряли методом Виккерса по стандартной методике ASTM E 92 [17] на универсальном твердомере Wolpert Wilson 930N. Испытания на одноосное растяжение образцов, вырезанных из листов, проводили по стандартной методике на универсальной испытательной машине Zwick Z250 («Zwick Roell Group», Германия). При этом скорость растяжения составляла 5 мм/мин. Для экспериментов использовали плоские образцы с размерами рабочей части $1 \times 6 \times 14$ мм, которые вырезали из

листов вдоль направления прокатки. Испытывали по 3 образца для каждого материала.

Результаты и их обсуждение

Температуры расстеклования ($T_g \approx 555$ °С) и кристаллизации ($T_x \approx 650$ °С) аморфной ленты были определены по результатам дифференциального термического анализа (рис. 2, кр. 1), с учетом которых температура дальнейшей термической обработки лент не должна превышать 555 °С с целью сохранения аморфного состояния, характеризующегося повышенной прочностью [18,19]. При нагревании выше T_g скорость диффузии скачкообразно увеличивается на несколько порядков [20–23], что приводит к уменьшению времени, требуемого для изотермической кристаллизации.

После обработки в планетарной мельнице ленты МС приобрели форму неравноосных пластин со средним размером 84 ± 5 мкм (от 6 до 323 мкм). Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 3), после измельчения образцы сохранили аморфную структуру. Порошок из алюминиевого сплава имел более компактную, близкую к сферической форму со средним размером частиц 130 ± 7 мкм (разброс по размерам составил 37–336 мкм) (рис. 4, а, з), что типично для таких материалов после обработки стружки в планетарной мельнице [24–26].

Гранулы сплава Al–5%Zn–5%Ca, армированные 10 % частиц металлических стекол, после 1 ч обработки методом механического легирования имели размер и морфологию, аналогичную исходным порошкам матричного сплава, со средним размером частиц 254 ± 26 мкм (37–421 мкм) (см. рис. 4).

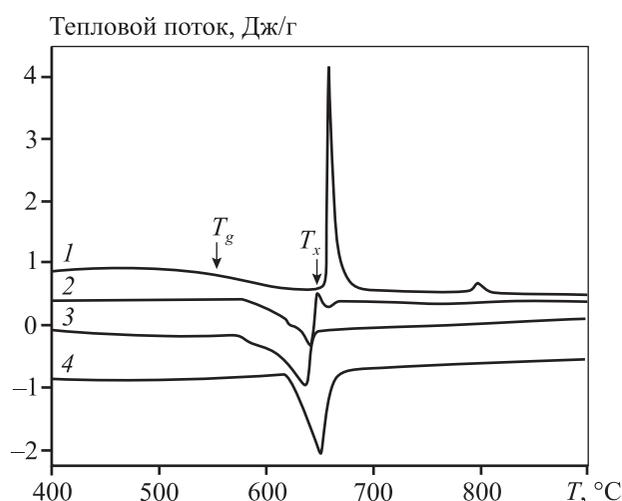


Рис. 2. Результаты ДТА-анализа лент МС (1), композиционного материала на основе Al–5%Ca–5%Zn, упрочненного частицами МС (2), а также сплавов AA5083 (3) и Al–5%Ca–5%Zn (4)

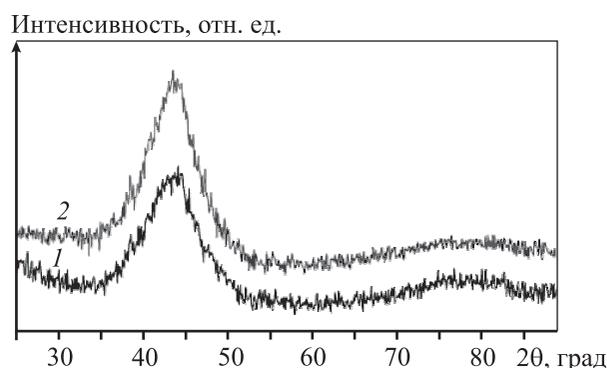


Рис. 3. Дифрактограммы образцов металлических стекол до (1) и после (2) обработки в планетарной мельнице

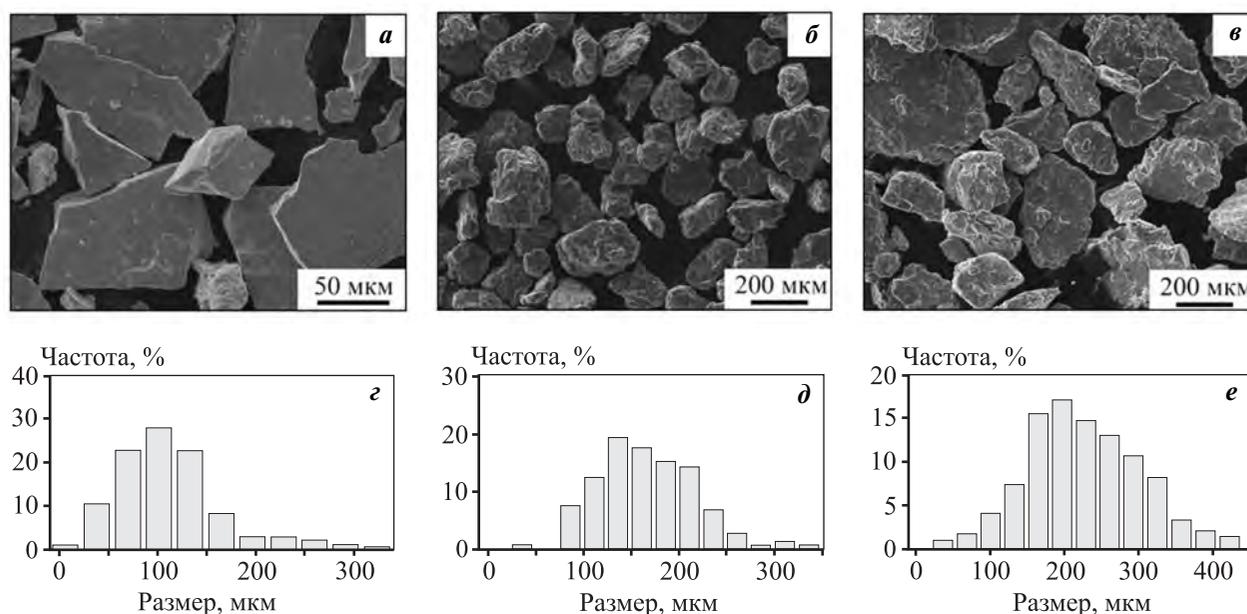


Рис. 4. СЭМ-изображения и гистограммы распределения размеров частиц после обработки в планетарной мельнице металлических стекол (*а, з*), алюминиевого сплава Al–5%Zn–5%Ca (*б, д*) и гранул сплава Al–5%Zn–5%Ca с армирующими частицами MC (*в, е*)

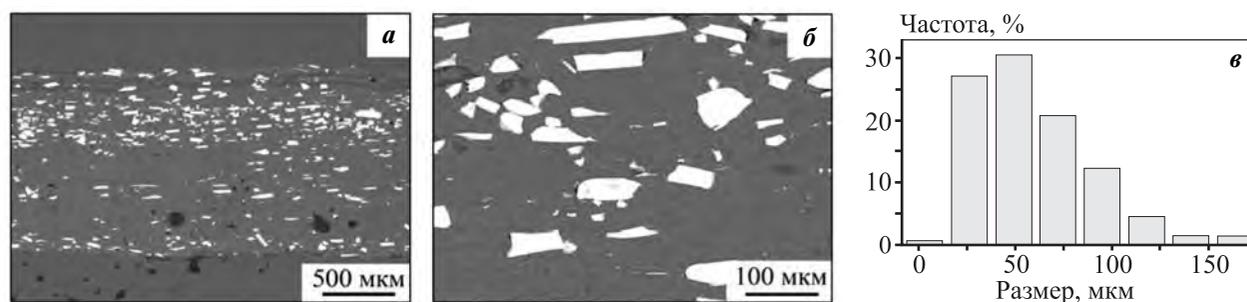


Рис. 5. Микроструктуры полученного композиционного материала с упрочняющими частицами MC (в матрице из сплава Al–5%Zn–5%Ca) (*а, б*) и гистограмма распределения частиц MC по размерам (*в*)

На рис. 5 представлены микроструктуры образцов после консолидации гранул в листовую заготовку, плакированную листом сплава AA5083. Полученный слой плакировки занимал 40 % от общей толщины листа (по 20 % с каждой стороны). Частицы MC несколько неравномерно распределены по толщине листа (см. рис. 5, *а*), имеются области с пониженной плотностью частиц, но при этом расслоения или трещин на поверхности раздела частица–матрица не обнаружено (см. рис. 5, *б*). Размер частиц стекол варьировался от 2 до 187 мкм (см. рис. 5, *в*).

По данным дифференциально-термического анализа, при нагреве полученного консолидированного образца (см. рис. 2, кр. 2) выявляется эн-

дотермический эффект при $T = 577$ °С, соответствующий температуре плавления оболочки из AA5083 (см. рис. 2, кр. 3). Температура солидуса сплава матрицы Al–5%Ca–5%Zn составляет 617 °С (см. рис. 2, кр. 4), что близко к температуре кристаллизации металлического стекла, т.е. эндотермический эффект от плавления накладывается на экзотермический эффект от кристаллизации. При этом экзотермический пик, соответствующий кристаллизации металлических стекол, выявляется, но при более низкой температуре.

Небольшой сдвиг экзотермического пика кристаллизации в сторону меньших температур обусловлен, вероятно, частичной реакцией армирующих частиц с расплавом матричного сплава.

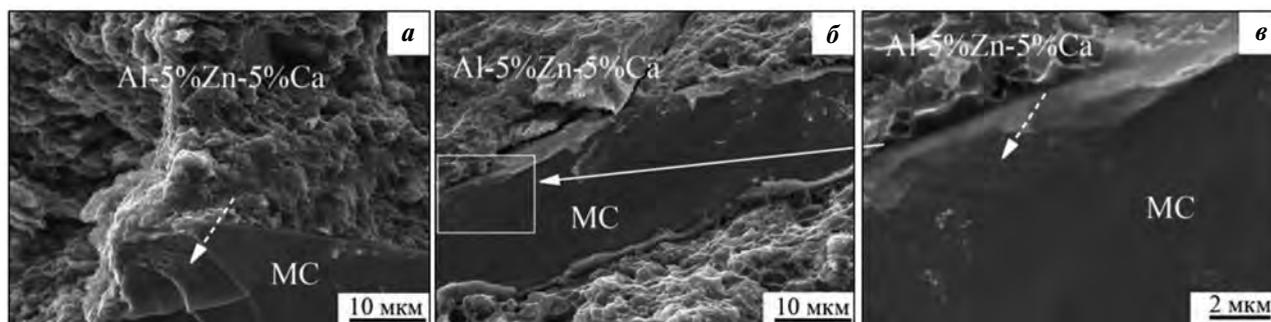


Рис. 6. СЭМ-изображения излома полученного композиционного материала на основе сплава Al–5%Zn–5%Ca, армированного частицами MC

Штриховые стрелки указывают на следы скола
 в – увеличенный фрагмент выделенной области

Таким образом, армирующий компонент частично или полностью сохранил аморфное состояние.

Твердость полученного прокаткой КМ (без учета плакировки) составила 105 ± 4 HV, а сплава матрицы, прокатанного в идентичных условиях, — 80 ± 3 HV, т.е. композиционный материал на 25 % тверже матричного сплава.

По результатам испытаний на одноосное растяжение предел текучести КМ на основе сплава Al–5%Zn–5%Ca, армированного 10 % металлических стекол и плакированного сплавом AA5083, составил 245 ± 6 МПа, а относительное удлинение — $0,3 \div 0,5$ %. Предел текучести сплава Al–5%Zn–5%Ca в горячекатаном состоянии составил 130 ± 5 МПа, сплава AA5083 — 120 ± 5 МПа. Соответственно, значение предела текучести благодаря армированию материала частицами из металлических стекол возрастает почти в 2 раза.

На изломах полученного КМ наблюдались участки вязкого разрушения с ямочной структурой в матричном сплаве и типичное хрупкое разрушение частиц металлических стекол (рис. 6, а) [27]. На поверхности частиц металлических стекол обнаружены характерные следы скола. Распространение трещины происходит по сплаву-матрице, частицы металлических стекол тормозят ее рост и разрушаются (см. рис. 6, б). По характеру изломов можно судить о наличии адгезии частиц металлических стекол и матричного алюминиевого сплава.

В заключение стоит отметить, что неравномерность распределения армирующего компонента может являться следствием недостаточного времени обработки в планетарной мельнице, что требует дополнительного исследования. Однако можно заключить, что получение композиционного материала с повышенными прочностными характе-

ристиками по предложенной технологии без кристаллизации армирующего компонента возможно.

Заключение

Методом сварки прокаткой получен новый композиционный материал на основе сплава Al–5%Zn–5%Ca, армированного частицами металлических стекол на основе кобальта. Показано, что после обработки в планетарной мельнице и последующей консолидации горячей прокаткой при температуре ниже температуры переохлажденной жидкости металлические стекла сохраняют аморфную структуру. В состоянии после горячей прокатки КМ размер аморфных металлических частиц варьировался от 2 до 187 мкм, а их объемная доля составила около 10 %. При этом анализ поверхности изломов показал наличие адгезии частиц стекол и матрицы.

Разработанный композиционный материал (без учета плакировки) демонстрирует твердость на 25 % выше, чем у сплава матрицы Al–5%Zn–5%Ca. Предел текучести КМ на основе сплава Al–5%Zn–5%Ca, упрочненного частицами металлических стекол, с 20 %-ной двусторонней плакировкой в 2 раза выше этого показателя для образцов сплавов матрицы и плакировки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания № 11.7172.2017/8.9 на 2017–2019 гг.

Литература/References

1. Kainer K.U. Metal matrix composites. Custom-made materials for automotive and aerospace engineer-

- ing. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2006.
2. Embury J.D., Lloyd D.J., Ramachandran T.R. Strengthening mechanisms in aluminum alloys. In: *Aluminum alloys — contemporary research and applications*. Academic Press, Inc., 1989. Vol. 31, Ch. 22. P. 579—601.
 3. Alves F.L., Baptista A., Marques A. Metal and ceramic matrix composites in aerospace engineering. In: *Advanced composite materials for aerospace engineering. Processing, properties and applications*. Adv. Composit. Mater. Aerospace Eng. Woodhead Publ., 2016. Ch. 3. P. 59—99.
 4. Garg P., Jamwal A., Kumar D., Sadasivuni K.K., Hussain C.M., Gupta P. Advance research progresses in aluminium matrix composites: Manufacturing & applications. *J. Mater. Res. Technol.* 2019. Vol. 8. No. 5. P. 4924—4939. DOI: 10.1016/j.jmrt.2019.06.028.
 5. Miracle D.B. Metal matrix composites — From science to technological significance. *Composit. Sci. Technol.* 2005. Vol. 65. No. 15-16. P. 2526—2540. DOI: 10.1016/j.compscitech.2005.05.027.
 6. Чернышов Е.А., Романов А.Д., Романова Е.А., Мильников В.В. Разработка технологии получения алюмоматричного литого композиционного материала с помощью синтеза упрочняющей фазы оксида алюминия в расплаве алюминия. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2017. No. 4. С. 29—36.
Chernyshov E.A., Romanov A.D., Romanova E.A., Mylnikov V.V. Development of the production technology of cast aluminum matrix composite by alumina strengthening phase synthesis in an aluminum melt. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2019. Vol. 60. P. 76—80. DOI: 10.3103/S1067821219010036.
 7. Sharifi H., Borujeni H.R., Nasresfahani M.R. The influence of volume fraction of SiC particles on the properties of Al/SiCp nanocomposites produced by powder metallurgy with high energy ball milling. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2016. Vol. 57. P. 728—733. DOI: 10.3103/S1067821216070130.
 8. Guler K.A., Kisasoz A., Karaaslan A. The fabrication and characterization of Al/SiC-MMC castings produced by vacuum assisted solid mould investment casting process. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2013. Vol. 54. No. 4. P. 320—324. DOI: 10.3103/S1067821213040068.
 9. Rana R.S., Purohit R., Das S. Review of recent studies in Al matrix composites. *Int. J. Sci. Eng. Res.* 2012. Vol. 3. No. 6. P. 1—7.
 10. Dudina D.V., Georgarakis K., Li Y., Aljerf M., LeMoulec A., Yavari A.R., Inoue A. A magnesium alloy matrix composite reinforced with metallic glass. *Composit. Sci. Technol.* 2009. Vol. 69. No. 15-16. P. 2734—2736. DOI: 10.1016/j.compscitech.2009.08.001.
 11. Deuis R.L., Subramanian C., Yellup J.M. Dry sliding wear of aluminium composites — A review. *Composit. Sci. Technol.* 1997. Vol. 57. P. 415—435. DOI: 10.1016/S0266-3538(96)00167-4.
 12. Zheng R., Yang H., Liu T., Ameyama K., Ma C. Microstructure and mechanical properties of aluminum alloy matrix composites reinforced with Fe-based metallic glass particles. *Mater. Design.* 2014. Vol. 53. P. 512—518. DOI: 10.1016/j.matdes.2013.07.048.
 13. Scudino S., Surreddi K. B., Sager S., Sakaliyska M., Kim J.S., Löser W., Eckert J. Production and mechanical properties of metallic glass-reinforced Al-based metal matrix composites. *J. Mater. Sci.* 2008. Vol. 43. No. 13. P. 4518—4526. DOI: 10.1007/s10853-008-2647-5.
 14. Lee M.H., Kim J.H., Park J.S., Kim J.C., Kim W.T., Kim D.H. Fabrication of Ni—Nb—Ta metallic glass reinforced Al-based alloy matrix composites by infiltration casting process. *Scripta Mater.* 2004. Vol. 50. No. 11. P. 1367—1371. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2004.02.038.
 15. Louzguine-Luzgin D.V., Bazlov A.I., Ketov S.V., Inoue A. Crystallization behavior of Fe- and Co-based bulk metallic glasses and their glass-forming ability. *Mater. Chem. Phys.* 2015. Vol. 162. P. 197—206. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2015.05.058.
 16. Ramírez P., Alday F.G., Adabbo H.E., Ruano O.A. Superplastic behaviour of Al—5 wt.%Ca—5 wt.%Zn alloy. *Mater. Sci. Eng.* 1987. Vol. 93. P. L11—L15. DOI: [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(87\)90433-2](https://doi.org/10.1016/0025-5416(87)90433-2).
 17. ASTM E 92 Standard test method for vickers hardness of metallic materials, American society for testing and materials 100 Barr Harbor Dr., West Conshohocken. PA 19428. Reprinted from the Annual Book of ASTM Standards. Copyright AST.1997.
 18. Meduri C., Hasan M., Adam S., Kumar G. Effect of temperature on shear bands and bending plasticity of metallic glasses. *J. Alloys Compd.* 2018. Vol. 732. P. 922—927. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.276>.
 19. Churyumov A.Yu., Bazlov A.I., Tsarkov A.A., Solonin A.N., Louzguine-Luzgin D.V. Microstructure, mechanical properties, and crystallization behavior of Zr-based bulk metallic glasses prepared under a low vacuum. *J. Alloys Compd.* 2016. Vol. 654. P. 87—94. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.003>.
 20. Faupel F., Frank W., Macht M.-P., Mehrer H., Naundorf V., Rätzke K., Schober H.R., Sharma S.K., Teichler H. Diffusion in metallic glasses and supercooled melts. *Rev. Mod. Phys.* 2003. Vol. 75. P. 237—280. DOI: 10.1103/RevModPhys.75.237.

21. Ehmler H., Heesemann A., Rätzke K., Faupel F., Geyer U. Mass dependence of diffusion in a supercooled metallic melt. *Phys. Rev. Lett.* 1998. Vol. 80. P. 4919—4922. DOI: 10.1103/PhysRevLett.80.4919.
22. Лузгин Д.В., Полькин В.И. Свойства объемных металлических стекол. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2016. No. 6. С. 71—85.
Louzguine-Luzgin D.V., Polkin V.I. Properties of bulk metallic glasses. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2017. Vol. 58. No. 1. P. 80—92. DOI: 10.3103/S1067821217010084.
23. Nakajima H., Honma Y., Nonaka K., Shiozawa K., Nishiyama N., Inoue A., Masumoto T. Diffusion of iron in $Mg_{60}Ni_{25}Nd_{15}$ amorphous alloys with a wide supercooled liquid region. *Mater. Sci. Eng. A.* 1994. Vol. 179-180. P. 334—336. DOI: 10.1016/0921-5093(94)90221-6.
24. Rofman O.V., Prosviryakov A.S., Mikhaylovskaya A.V., Kotov A.D., Bazlov A.I., Cheverikin V.V. Processing and microstructural characterization of metallic powders produced from chips of AA2024 alloy. *JOM.* 2019. Vol. 71 (9). P. 2986—2995. DOI: 10.1007/s11837-019-03581-x.
25. Wan B., Chen W., Lu T., Liu F., Jiang Z., Mao M. Review of solid state recycling of aluminum chips. *Res. Conserv. Recycl.* 2017. Vol. 125. P. 37—47. DOI: 10.1016/j.resconrec.2017.06.004.
26. *Soni P.R.* Mechanical alloying: Fundamentals and applications. Cambridge: Cambridge Inter. Sci. Publ., 1999.
27. Wang Z., Ketov S.V., Sun B., Chen C., Churyumov A.Y., Louzguine-Luzgin D.V. Eutectic crystallization during fracture of Zr—Cu—Co—Al metallic glass. *Mater. Sci. Eng. A.* 2016. Vol. 657. P. 210—214. DOI: 10.1016/j.msea.2016.01.096.

СОСТАВ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТРОЙНЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ Ta–Ni–Al

© 2020 г. А.С. Щукин, С.В. Коновалихин, Д.Ю. Ковалёв, А.Е. Сычёв

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мерджанова РАН (ИСМАН), г. Черноголовка, Московская обл.

Статья поступила в редакцию 24.10.19 г., доработана 27.12.19 г., подписана в печать 16.01.20 г.

Проведены исследования состава и кристаллической структуры соединений, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из порошковой смеси состава, ат. %: 5Ta–2Ni–3Al с последующим вакуумным переплавом при температуре 3000 °С. В результате СВС получен продукт, содержащий фазы TaNiAl (τ_1 -фаза Лавеса), NiAl, Ni₂Al₃ и Ta. Его микроструктура характеризуется наличием тройных фаз, имеющих, по данным элементного анализа, состав Ta₈₅Ni₇Al₈, Ta₅₂Ni₂₀Al₂₈ и Ta₅₃Ni₂₅Al₂₂. На рентгенограмме переплавленного материала обнаружены отражения, не принадлежащие ни одной из известных тройных фаз в рассматриваемой системе Ta–Ni–Al. На основе гомологического подхода установлено, что эти отражения принадлежат трем фазам со структурными типами W₆Fe₇ ($R\bar{3}m$), Ti₂Ni ($Fd\bar{3}m$) и Ta₃Al ($P4_2/mnm$). Их удалось идентифицировать как отражения трех соединений Ta_{6,5}Ni_{6,5}, Ti₂Ni и Ta_{2,84}Al_{0,91} с параметрами элементарной ячейки, отличающимися от таковых для этих же соединений при сохранении структурного типа. Отмечено увеличение параметров элементарной ячейки всех обнаруженных фаз по сравнению с известными бинарными интерметаллидами. Это может быть связано с наличием в кристаллической решетке атомов Al для фазы Ta_{6,5}Ni_{6,5} и атомов Al и Ta в фазе со структурным типом Ti₂Ni. Методом рентгеноструктурного анализа и кристаллохимического моделирования фазы Ta_{6,5}Ni_{6,5} и Ti₂Ni идентифицированы как Ta₆Ni₆Al и Ta₂Ni_{0,5}Al_{0,5}, определены их структурный тип, состав и параметры элементарной ячейки. Методом полнопрофильного анализа проведено уточнение структуры и состава, а также определены параметры элементарной ячейки фаз и их количественное соотношение в материале. Установлен фазовый состав материала, мас. %: 47 Ta₆Ni₆Al, 16 Ta₂Ni_{0,5}Al_{0,5} и 37 Ta₃Al.

Ключевые слова: интерметаллид, тройная фаза, система Ta–Ni–Al, кристаллическая структура, кристаллохимическое моделирование, микроструктура.

Щукин А.С. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории физического материаловедения ИСМАН (142432, Московская обл., Ногинский р-н, г. Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, 8).
E-mail: shchukin@ism.ac.ru.

Коновалихин С.В. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории рентгеноструктурных исследований ИСМАН.
E-mail: ksv17@ism.ac.ru.

Ковалёв Д.Ю. – канд. техн. наук, зав. лабораторией рентгеноструктурных исследований ИСМАН.
E-mail: kovalev@ism.ac.ru.

Сычёв А.Е. – канд. техн. наук, зав. лабораторией физического материаловедения ИСМАН.
E-mail: sytshev@ism.ac.ru.

Для цитирования: Щукин А.С., Коновалихин С.В., Ковалёв Д.Ю., Сычёв А.Е. Состав и кристаллическая структура тройных фаз в системе Ta–Ni–Al. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. No. 2. С. 47–54.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-2-47-54.

Shchukin A.S., Konovalikhin S.V., Kovalev D.Yu., Sytshev A.E.

Composition and crystal structure of ternary phases in the Ta–Ni–Al system

The study covers the composition and crystal structure of compounds produced by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) from the 5Ta–2Ni–3Al (at. %) powder mixture followed by vacuum remelting at 3000 °C. The SHS product contains the following phases: TaNiAl (Laves τ_1 -phase), NiAl, Ni₂Al₃, and Ta. Its microstructure features by the presence of ternary phases with the composition Ta₈₅Ni₇Al₈, Ta₅₂Ni₂₀Al₂₈ and Ta₅₃Ni₂₅Al₂₂ according to elemental analysis. The X-ray diffraction pattern of the remelted material revealed reflections that do not belong to any of the known ternary phases in the Ta–Ni–Al system considered. Based on the homological approach, it was found that these reflections belong to three phases with the structural types W₆Fe₇ ($R\bar{3}m$), Ti₂Ni ($Fd\bar{3}m$) and Ta₃Al ($P4_2/mnm$). It was possible to define them as reflections of three compounds – Ta_{6,5}Ni_{6,5}, Ti₂Ni and Ta_{2,84}Al_{0,91} with unit cell parameters different from those for the same compounds with the retained structural type. The increase in the unit cell parameters for

all the phases identified was noted as compared to the known binary intermetallics. It may be associated with the presence of Al atoms in the crystal lattice for the $Ta_{6,5}Ni_{6,5}$ phase and Al and Ta atoms in the phase with the structural type Ti_2Ni . X-ray diffraction analysis and crystal-chemical modeling made it possible to identify $Ta_{6,5}Ni_{6,5}$ and Ti_2Ni phases as Ta_6Ni_6Al and $Ta_2Ni_{0,5}Al_{0,5}$, to determine their structural type, composition and unit cell parameters. Full-profile analysis was conducted to specify the structure and composition and determine unit cell parameters of the phases and their quantitative ratio in the material. The material phase composition is 47 wt.% Ta_6Ni_6Al , 16 wt.% $Ta_2Ni_{0,5}Al_{0,5}$ and 37 wt.% Ta_3Al .

Keywords: intermetallic, ternary phase, Ta–Ni–Al system, crystal structure, crystal chemical modeling, microstructure.

Shchukin A.S. – Cand. Sci. (Tech.), Senior researcher, Laboratory of materials science, Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow reg., Chernogolovka, Acad. Osip'yan str., 8). E-mail: shchukin@ism.ac.ru.

Konovalikhin S.V. – Cand. Sci. (Chem.), Senior researcher, Laboratory of X-ray diffraction studies, ISMAN. E-mail: ksv17@ism.ac.ru.

Kovalev D.Yu. – Cand. Sci. (Tech.), Head of Laboratory of X-ray diffraction studies, ISMAN. E-mail: kovalev@ism.ac.ru.

Sytshev A.E. – Cand. Sci. (Tech.), Leading researcher, Head of Laboratory of materials science, ISMAN. E-mail: sytshev@ism.ac.ru.

Citation: *Shchukin A.S., Konovalikhin S.V., Kovalev D.Yu., Sytshev A.E.* Composition and crystal structure of ternary phases in the Ta–Ni–Al system. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 2. P. 47–54 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-2-47-54.

Введение

В системе Ta–Ni–Al известны три тройных соединения [1, 2]: $TaNiAl$ (τ_1 -фаза Лавеса), $TaNi_2Al$ (фаза Геслера) и $TaNi_6Al$ (π -фаза [3]), а также обширный ряд двойных интерметаллидов [4]. Линии ликвидуса и солидуса, а также фазовые превращения известных соединений в этой системе достаточно хорошо изучены [5, 6]. Особый интерес представляет исследование тройных систем с высоким содержанием Ta, поскольку, согласно термодинамическим расчетам [7–9], в этой области фазовой диаграммы возможно существование тройных фаз $Ta_5Ni_2Al_3$, $TaNiAl_2$ и $Ta_{55}Ni_{10}Al_{35}$. Однако в настоящее время существование фаз с высоким содержанием тантала не было подтверждено экспериментально [10].

В недавнем исследовании [11] показано формирование фазы Лавеса $TaNiAl$ при взаимодействии $NiAl$ и Ta в системе Ta–Ni–Al при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе (СВС). В работе [12] методами высокотемпературной обработки и электротеплового взрыва под нагрузкой получены материалы, содержащие различные фазы с высоким содержанием Ta следующих составов: $Ta_{52}Ni_{20}Al_{28}$, $Ta_{53}Ni_{25}Al_{22}$, $Ta_{77}Ni_5Al_{18}$ и $Ta_{50}Ni_{21}Al_{29}$, которые образуются при полном взаимном растворении Ta и $TaNiAl$.

Цель данной работы — определение содержания и кристаллической структуры фаз, формирующихся в системе Ta–Ni–Al в области диаграммы, соответствующей составу, ат. %: 5Ta–2Ni–3Al.

Методика исследований

Для проведения экспериментов из порошков металлов Ni ($d < 71$ мкм, ПНЭ), Al ($d = 30 \div 40$ мкм, АСД-1) и Ta ($d < 20$ мкм) готовили смесь состава, ат. %: 5Ta–2Ni–3Al, из которой прессовали прямоугольные образцы размером $13 \times 30 \times 15$ мм. Масса прессованных заготовок составляла 40 г, относительная плотность — 69 %. Процесс СВС осуществляли в среде Ag при давлении 0,1 МПа. Образцы помещали между двух нагревательных элементов и нагревали со скоростью 70 град/мин до воспламенения. Из образцов вырезали фрагменты размером $2 \times 2 \times 2$ мм и переплавляли их в вакууме в течение 10 мин при температуре около 3000 °С, что фиксировалось по плавлению Ta-фольги, находящейся непосредственно рядом с плавильным тиглем.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН-3М с излучением CuK_{α} в интервале углов $2\theta = 10^\circ \div 80^\circ$, с шагом съемки $0,02^\circ$ и экспозицией 2 с. Рентгеноструктурные расчеты выполняли в программном пакете PDWin НПП «Буревестник» (г. Санкт-Петербург) методом полнопрофильного анализа. При этом уточнялись профильные характеристики линий, фон, параметры элементарных ячеек и заселенности позиций атомов. Теоретические рентгенограммы по кристаллографическим данным и рисунки кристаллических структур получали с помощью программы Mercury 3.5.1 [13].

Микроструктуру синтезированного материала исследовали на автоэмиссионном сканирующем

электронном микроскопе Ultra Pius («Carl Zeiss», Германия) на базе Ultra 55 с системой энергодисперсионного микроанализа (ЭДА) INCA Energy 350 XT («Oxford Instruments», Великобритания).

Результаты и их обсуждение

Температура воспламенения образцов составила 480 °С, а максимальная температура процесса СВС — 750 °С. По данным РФА после синтеза образцы содержат непрореагировавший Та, фазу Лавеса TaNiAl, интерметаллиды NiAl и Ni₂Al₃ (рис. 1). Микроструктурные исследования показали, что на границе между Та и TaNiAl обнаружен промежуточный слой толщиной около 1–2 мкм с усредненным составом Ta₅₁Ni₂₀Al₂₉.

Пики не идентифицированы, так как не совпадают ни с одним из известных соединений в системе Та–Ni–Al.

Поскольку материал содержит значительное количество непрореагировавшего Та, следовательно, для полного взаимодействия в системе необходимы более высокая температура и большее время выдержки. Поэтому образцы, полученные в результате СВС, были подвергнуты переплавке в вакууме в течение 10 мин. Температура переплавки превышала температуры плавления NiAl (1638 °С), TaNiAl (1720 °С [14]) и Та (3017 °С), а также температуры кипения Al (2517 °С) и Ni (2911 °С). При переплавке произошло полное растворение частиц Та в Ni–Al. Интегральный состав переплавленных образцов составляет в среднем, ат. %: 55,4Та–21,6Ni–23,0Al, что отличается от состава исходной порошковой смеси (50Та–20Ni–30Al) вследствие испарения части Al и Ni. Микроструктура материала после вакуумной переплавки СВС-продукта характеризуется наличием трех тройных фаз, имеющих, по данным элементного анализа, усреднен-

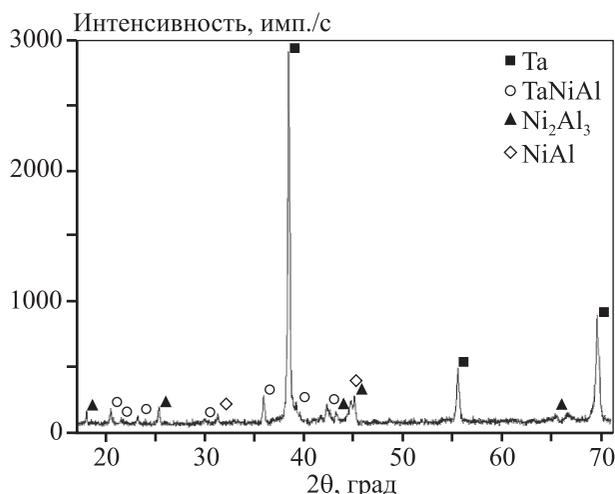
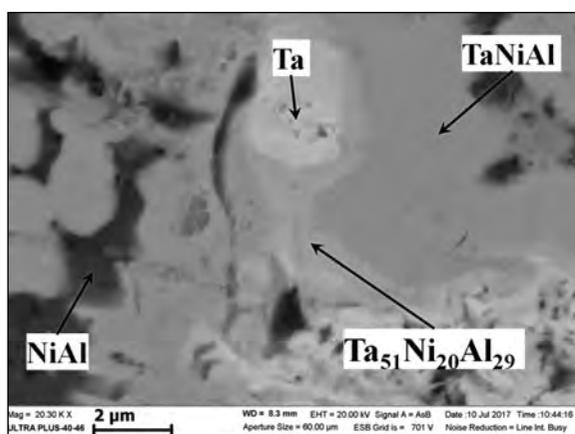


Рис. 1. Микроструктура и результаты РФА образца, полученного методом СВС

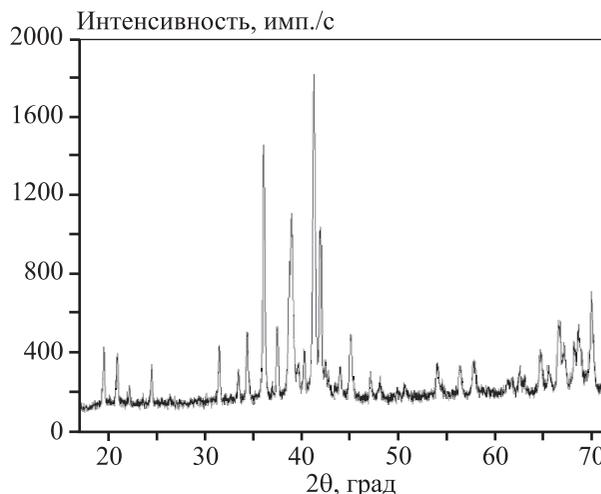
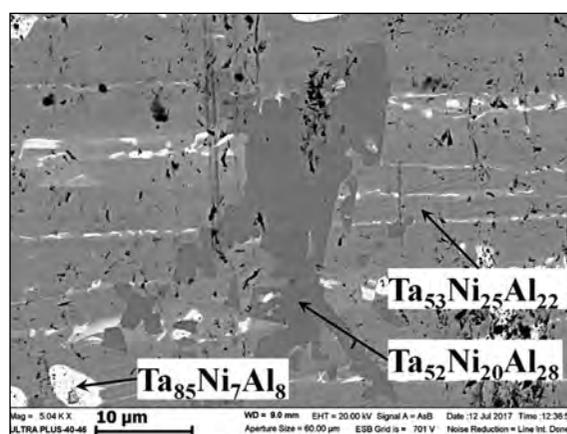


Рис. 2. Микроструктура и результаты РФА переплавленного образца

Кристаллографические данные фаз исследуемого материала

Фаза	Прототип	Простр. группа	Параметры решетки, Å			$V, \text{Å}^3$	PDF2 Card
			a	b	c		
Ta _{6,5} Ni _{6,5} [15] Ta ₆ Ni ₆ Al* [*]	W ₆ Fe ₇	$R\bar{3}m$ (№ 166)	4,921(40) 4,9917(1)	4,921(40) 4,9917(1)	26,905(2) 27,424(2)	564,3 591,76(6)	00-015-0270 –
Ti ₂ Ni [16] Ta ₂ Ni _{0,5} Al _{0,5} * [*]	Ti ₂ Ni	$Fd\bar{3}m$ (№ 227)	11,3193(3) 11,4105(4)	11,3193(3) 11,4105(4)	11,3193(3) 11,4105(4)	1450,3 1485,7(2)	01-072-0442 –
Ta ₂ Al [17] Ta _{2,84} Al _{0,91} [18] Ta ₃ Al* [*]	CrFe	$P4_2/mnm$ (№ 136)	9,972 10,014(1) 10,235(1)	9,972 10,014(1) 10,235(1)	5,214 5,211(1) 5,159(2)	518,5 522,56 540,4(3)	000-14-0459 01-076-3638 –

* Данные настоящей работы.

ные составы Ta₈₅Ni₇Al₈, Ta₅₂Ni₂₀Al₂₈ и Ta₅₃Ni₂₅Al₂₂ (рис. 2). Результаты РФА переплавленного образца показали, что полученный набор дифракционных линий не совпадает ни с одним из известных соединений в рассматриваемой системе, информация о которых приведена в базах рентгеноструктурных данных поликристаллов (PDF-2) и неорганических монокристаллов (ICSD).

Рентгеноструктурный анализ проводили на основе гомологического подхода, исходя из предположения, что структура неидентифицированных фаз подобна кристаллической структуре двойных соединений систем Ta–Al и Ta–Ni. Обнаруженные отражения удалось определить как отражения соединений Ta_{6,5}Ni_{6,5} [15], Ti₂Ni [16] и Ta_{2,84}Al_{0,91} [17] с параметрами элементарной ячейки, отличающимися от таковых для этих соединений при сохранении структурного типа (см. таблицу).

Предположено, что изменение параметров элементарной ячейки фаз связано с наличием в кристаллической решетке атомов Al для фазы Ta_{6,5}Ni_{6,5} и атомов Al и Ta в фазе со структурным типом Ti₂Ni. Основанием для этого служит увеличение параметров элементарной ячейки всех фаз по сравнению с известными бинарными интерметаллидами (см. таблицу). Известно, что радиус атомов Al (1,29 Å) больше, чем Ni (1,20 Å), и меньше, чем Ta (1,42 Å) [19].

Таким образом, повышение параметров элементарной ячейки в кристаллах тройных фаз Ta₆Ni₆Al и Ta₂Ni_{0,5}Al_{0,5} связано с замещением атомов Ni на атомы Al и увеличением заселенности позиций атомов Ta и Al в кристаллах Ta₃Al. Ниже рассмотрены структурные особенности полученных фаз.

Фаза Ta₆Ni₆Al

По сравнению с кристаллами Ta_{6,5}Ni_{6,5} увеличение объема фазы предполагаемого состава Ta₆Ni₆Al составило 5 % (см. таблицу). Металлический радиус атомов Ta больше, чем Ni, на 18 %, в то время как для атомов Al эта разница составляет 7 %. Следовательно, замещение атомами Al позиций атомов Ni в структуре Ta_{6,5}Ni_{6,5} представляется более вероятным, чем в позиции атомов Ta. По сравнению с двойным соединением Ta_{6,5}Ni_{6,5} у фазы Ta₆Ni_{7-x}Al_x наблюдается перераспределение интенсивностей ряда отражений. У кристаллов Ta_{6,5}Ni_{6,5} отражение $I(110) > I(116)$, а у Ta₆Ni_{7-x}Al_x $I(110) < I(116)$ (рис. 3, а). Аналогичная ситуация с отражениями 024 и 205: у кристаллов Ta_{6,5}Ni_{6,5} $I(024) > I(205)$, а у Ta₆Ni_{7-x}Al_x $I(024) < I(205)$. Проведенная оценка структурных факторов интенсивности дифракционных линий при замещении части атомов Ni на атомы Al показала, что только замещением объяснить этот эффект нельзя и он, вероятно, является следствием наложения дифракционных линий другой фазы. Таким образом, можно рассматривать эти кристаллы как тройное соединение состава Ta₆Ni_{7-x}Al_x (структурный прототип W₆Fe₇), в котором часть позиций атомов Ni занята атомами Al.

Для кристаллов Ta₆Ni_{7-x}Al_x был проведен полнопрофильный РФА с уточнением заселенности позиций (μ) $3a$ (0; 0; 0) и $18h$ (0,5; -0,5; 0,59). В позицию $3a$ были введены атомы Al, Ta и Ni с заселенностью по 0,33 каждый, а в позицию $18h$ — атомы Al и Ni с $\mu = 0,5$. Выбор именно таких значений μ сделан в соответствии с результатами кристаллохимического моделирования. При такой

заселенности обнаружено наилучшее совпадение экспериментальной и теоретической рентгенограмм (рис. 3). По данным расчетов в кристаллах $Ta_6Ni_{7-x}Al_x$ в позиции $3a$ расположен только атом Ni, а в позиции $18h$ — атом Ni с $\mu = 0,83$ и атом Al с $\mu = 0,17$, т.е. состав кристаллов соответствует формуле Ta_6Ni_6Al . Показатели качества подгонки профиля экспериментальной и модельной рентгенограмм при данной заселенности позиций составили $R_{wp} = 10,8\%$, $R_p = 8,0\%$, $R_e = 13,1\%$, $GofF = 0,8$.

Структура фазы Ta_6Ni_6Al имеет слоистое строение. В ней можно выделить 4 слоя, обозначенных на рис. 4 плоскостями 1–4. Слои 1, 2 и 3 — плоские, а 4-й — гофрированный. Первый слой образован атомами Al и Ni, частично занимающими позицию $18h$, второй — атомами Ta ($0,0; 0,0; 0,448$), третий — атомами Ta ($0,0; 0,0; 0,167$) и четвертый — атомами Ta ($0,0; 0,0; 0,346$) и Ni, занимающими позицию $3a$. Максимальный выход атомов из средней плоско-

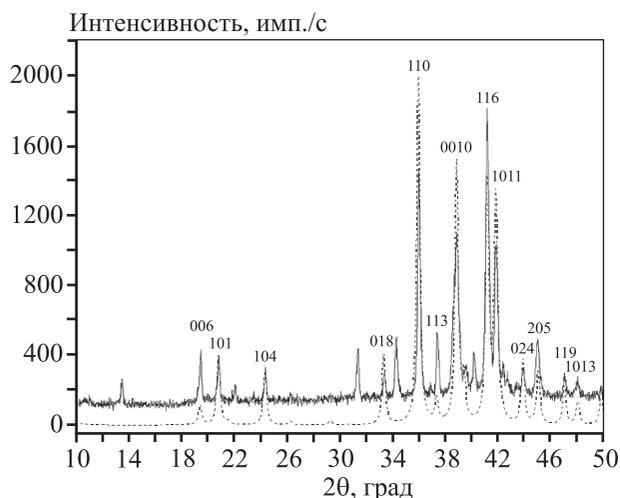


Рис. 3. Экспериментальная (сплошная линия) и теоретическая (пунктирная) рентгенограммы кристаллов переплавленного материала Ta_6Ni_6Al

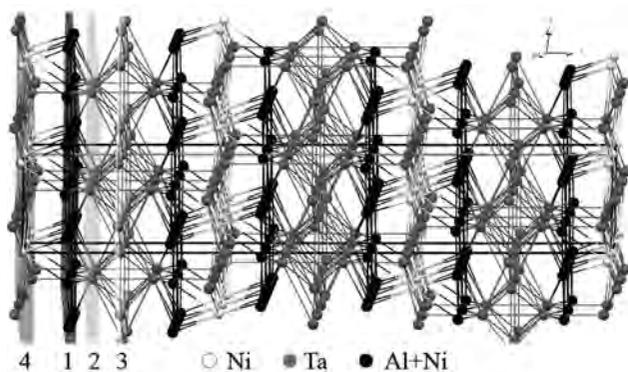


Рис. 4. Структура кристаллов Ta_6Ni_6Al

сти составил $0,27 \text{ \AA}$. Расстояния между соседними плоскостями следующие: $d(1/2) = 1,04 \text{ \AA}$, $d(1/4) = 2,10 \text{ \AA}$ и $d(2/3) = 2,47 \text{ \AA}$. Длины связей Ta—Ta равны $2,80 \text{ \AA}$, что короче таковых в структуре $Ta_{6,5}Ni_{6,5}$ ($2,84 \text{ \AA}$) [15]. Связи Ta—Al (Ni) составили $2,86 \text{ \AA}$, что на $0,03 \text{ \AA}$ длиннее, чем в структуре $Ta_{6,5}Ni_{6,5}$.

Фаза $Ta_2Ni_{0,5}Al_{0,5}$

По сравнению с кристаллами со структурным типом Ti_2Ni увеличение объема кристаллов $Ta_2Ni_{0,5}Al_{0,5}$ составило $2,5\%$. Как и для Ta_6Ni_6Al , на основе атомных радиусов элементов было предположено, что частичное заселение позиций $32e$ ($0,215; 0,215; 0,215$) атомами Al и Ni более вероятно, чем позиций $16c$ ($0; 0; 0$) и $48f$ ($0,440; 0,125; 0,125$) атомами Ta. По этой причине у кристаллов предполагаемого состава $Ta_2Ni_{1-y}Al_y$ уточнялись заселенности только позиции $32e$, в которую были введены атомы Al и Ni с $\mu = 0,5$. По данным структурных расчетов позицию $32e$ занимают атомы Ni с $\mu = 0,52$ и Al с $\mu = 0,48$, т.е. состав близок к $Ta_2Ni_{0,5}Al_{0,5}$.

Экспериментальная и теоретическая рентгенограммы приведены на рис. 5. Структура тройной фазы $Ta_2Ni_{0,5}Al_{0,5}$ аналогична структуре Ti_2Ni [16]. В кристаллах $Ta_2Ni_{0,5}Al_{0,5}$ можно выделить плоскости вдоль диагоналей ячейки 101, 110, 011 (рис. 6). Слои — гофрированные, максимальный выход атомов из средней плоскости достаточно большой — около $0,84 \text{ \AA}$. Расстояние между средними плоскостями $\approx 3,29 \text{ \AA}$. Длины связей между атомами лежат в интервале $2,71\text{--}3,05 \text{ \AA}$, что совпадает в

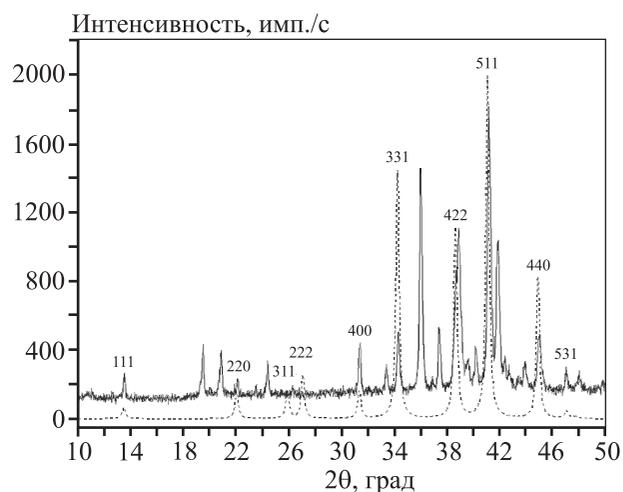


Рис. 5. Экспериментальная (сплошная линия) и теоретическая (пунктирная) рентгенограммы кристаллов переплавленного материала $Ta_2Ni_{0,5}Al_{0,5}$

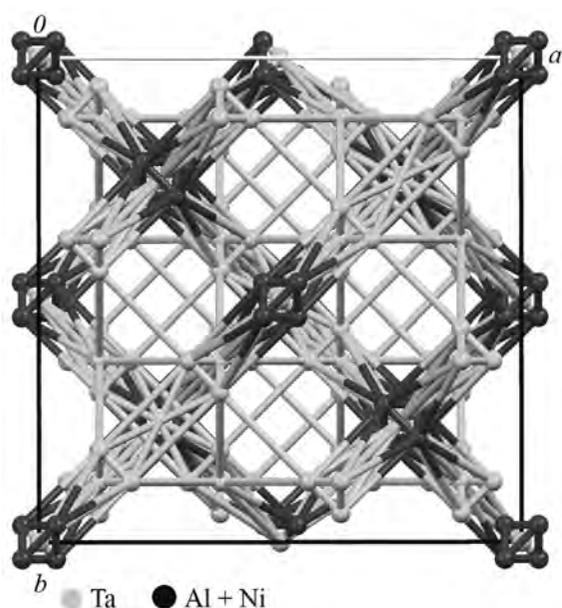


Рис. 6. Проекция структуры фазы $Ta_2Ni_{0,5}Al_{0,5}$ на плоскость ab элементарной ячейки

пределах погрешности с данными [16]. Для слоистых структур характерны изменения параметров ячейки, обусловленные замещением атомов в одной из позиций.

Фаза $Ta_3Al_{1-z}Ni_z$

У кристаллов предполагаемой фазы $Ta_3Al_{1-z}Ni_z$ уточнялись заселенности всех позиций атомов. На данный момент известно, что кристаллы составов $Ta_{1,09\pm 2,89}Al_{0,91\pm 1,1}$ [17, 18, 20, 21] относятся к тетрагональной сингонии. Все структуры разупорядочены, за исключением Ta_2Al [17, 19, 20]. Атомы Ta и Al занимают 5 частично заселенных кристаллографически независимых позиций. При расчетах методом полнопрофильного РФА была предпринята попытка внедрения атомов Ni во все 5 разупорядоченных позиций. Результатом стало увеличение R -факторов более 20 % и $\mu < 0$. Отсюда следует, что внедрения Ni в позиции атомов Al и Ta не происходит. Состав кристаллов соответствует кристаллам двойных фаз состава $Ta_{1,09\pm 2,89}Al_{0,91\pm 1,1}$.

По данным [18] объем элементарной ячейки растет с повышением соотношения Ta/Al в кристаллах. Увеличение параметров элементарной ячейки говорит о более высоком содержании Ta и (или) Al в кристаллах. Расчет значений заселенности позиций атомами Ta и Al показал, что в исследованных кристаллах они равны 1, т.е. соответствуют составу Ta_3Al . В литературе отсутствуют данные о кристаллах такого состава.

Экспериментальная и теоретическая рентгенограммы переплавленного материала Ta_3Al приведены на рис. 7, а кристаллическая структура — на рис. 8. Следует отметить, что рентгенограммы соединений, относящихся к одной пространственной группе симметрии с близкими параметрами элементарной ячейки и составом, будут различаться только угловым положением отражений. Поэтому вывод о составе Ta_3Al сделан только на основе данных по увеличению объема элементарной ячейки.

Количественный РФА с учетом полученных структурных данных показал следующий состав исследуемого материала, мас. %: 47 Ta_6Ni_6Al , 16 $Ta_2Ni_{0,5}Al_{0,5}$ и 37 Ta_3Al . Различие составов фаз, установленных методом ЭДА и полученных по результатам полнопрофильного РФА, объясняется особенностями структурного анализа. Во-первых, сказывается наложение дифракционных линий разных фаз (см. рис. 3, 5 и 7). В этом случае под-

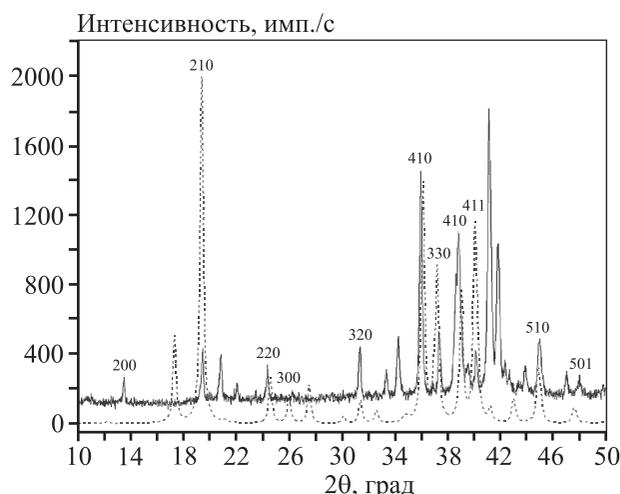


Рис. 7. Экспериментальная (сплошная линия) и теоретическая (пунктирная) рентгенограммы кристаллов переплавленного материала Ta_3Al

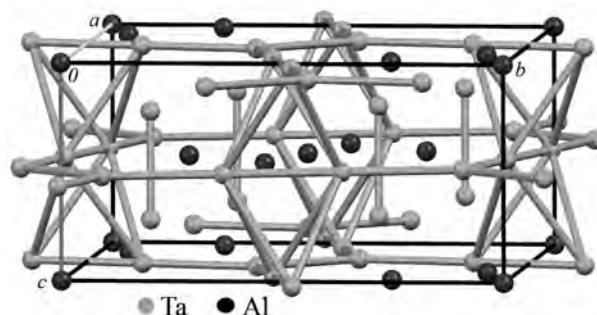


Рис. 8. Кристаллическая структура кристаллов Ta_3Al

гонка профиля линии, рассчитанного теоретически, к экспериментальной кривой может быть неоднозначна [22]. Возникают корреляции между уточняемыми параметрами. Например, изменение степени полинома, уточняющего фон, с 7 до 19 меняет состав фазы $Ta_6Ni_{7-x}Al_x$ до $Ta_6Ni_{5,8}Al_{1,2}$. Во-вторых, важным фактором является различие электронного строения атомов Ta (73 электрона), Al (13 \bar{e}) и Ni (28 \bar{e}), т.е. атомный фактор рассеяния рентгеновских лучей атомом Ta в 625 раз выше, чем у Al. В результате на фоне высокой рассеивающей способности Ta заселенность позиций атомами Al и Ni определяется с высокой погрешностью.

Заключение

В результате высокотемпературной переплавки продукта, полученного по технологии СВС из порошковой смеси $5Ta-2Ni-3Al$, был получен материал с интегральным составом, ат. %: 55,4Ta—21,6Ni—23,0Al, содержащий тройные фазы (по данным ЭДА) $Ta_{85}Ni_7Al_8$, $Ta_{52}Ni_{20}Al_{28}$ и $Ta_{53}Ni_{25}Al_{22}$. Рентгенофазовый анализ показал наличие отражений, не принадлежащих ни одной из известных тройных фаз в данной системе.

Методами рентгеноструктурного анализа и кристаллохимического моделирования определены структурный тип, состав и параметры элементарной ячейки полученных соединений Ta_6Ni_6Al и $Ta_2Ni_{0,5}Al_{0,5}$. Обнаружены отражения, принадлежащие двойной фазе предполагаемого состава Ta_3Al . Расчеты методом полнопрофильного рентгенофазового анализа с учетом заселенности позиций выявили следующий состав материала, мас. %: 47 Ta_6Ni_6Al , 16 $Ta_2Ni_{0,5}Al_{0,5}$ и 37 Ta_3Al .

Литература/References

1. Raghavan V. Al—Ni—Ta (aluminum—nickel—tantalum). *J. Phase Equil. Diffus.* 2006. Vol. 27. No. 4. P. 405—407. DOI: 10.1007/s11669-006-0016-0.
2. da Rocha F.S., Fraga G.L.F., Brandão D.E., Da Silva C.M., Gomes A.A. Specific heat and electronic structure of Heusler compounds Ni_2TAI (T = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta). *Physica B: Cond. Matter.* 1999. Vol. 269. No. 2. P. 154—162. DOI: 10.1016/S0921-4526(99)00102-7.
3. Zhou S., Chen L.Q., MacKay R.A., Liu Z.K. Evaluation of the thermodynamic properties and phase equilibria of the ordered γ' and disordered γ phases in the Ni—Al—Ta system. *MRS Proceedings.* 2002. Vol. 755. P. 443—450. DOI: 10.1557/PROC-755-DD11.25.
4. Subramanian P.R., Miracle D.B., Mazdiyasi S. Phase relationships in the Al—Ta system. *Metal. Trans. A.* 1990. Vol. 21. No. 2. P. 539—545. DOI: 10.1007/BF02671926.
5. Miura S., Hong Y. M., Suzuki T., Mishima Y. Liquidus and solidus temperatures of Ni—solid solution in Ni—Al—X (X: V, Nb and Ta) ternary systems. *J. Phase Equil. Diffus.* 2001. Vol. 22. No. 3. P. 345—351. DOI: 10.1361/105497101770338860.
6. Johnson D.R., Oliver B.F. Ternary peritectic solidification in the NiAl— Ni_2AlTa — $NiAlTa$ system. *Mater. Lett.* 1994. Vol. 20. No. 3-4. P. 129—133. DOI: 10.1016/0167-577X(94)90074-4.
7. Zakharov A. Aluminium—nickel—tantalum. In: *Ternary alloys: A comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams: Al—Mg—Se to Al—Ni—Ta.* N.Y.: Wiley-VCH, 1992. Vol. 7. P. 483—497.
8. Villars P., Prince A., Okamoto H. Al—Ni—Ta. Handbook of ternary alloy phase diagrams. *ASM International.* 1995. Vol. 4. P. 4186—4192.
9. Kuznetsov V. Al—Ni—Ta (aluminium—nickel—tantalum). In: *Light metal systems.* Pt. 3. Landolt—Börnstein — Group IV physical chemistry. Berlin—Heidelberg: Springer-Verlag, 2005. Vol. 11A3. P. 425—439. DOI: 10.1007/10915998_33.
10. Palm M., Sanders W., Sauthoff G. Phase equilibria in the Ni—Al—Ta system. *Zeitschrift für Metallkunde.* 1996. Bd. 87. No. 5. S. 390—398.
11. Shchukin A.S., Vrel D., Sytshev A.E. Interaction of NiAl intermetallic during SHS synthesis with Ta substrate. *Adv. Eng. Mater.* 2018. Vol. 20. No. 8. P. 1701077. DOI: 10.1002/adem.20170107.
12. Щукин А.С., Ковалёв Д.Ю., Сычëв А.Е., Щербаков А.В. Получение новых интерметаллидных фаз в системе Ta—Ni—Al. *Перспективные материалы.* 2019. No. 10. С. 5—13. DOI: 10.30791/1028-978X-2019-10-5-13. Shchukin A.S., Kovalev D.Yu., Sytshev A.E., Shcherbakov A.V. Formation of new intermetallic phases in the Ta—Ni—Al system. *Perspektivnye materialy.* 2019. No. 10. P. 5—13 (In Russ.).
13. Macrae C.F., Bruno I.J., Chisholm J.A., Edgington P.R., McCabe P., Pidcock E., Rodriguez-Monge L., Taylor R., van de Streek J., Wood P.A. Mercury CSD 2.0 — New features for the visualization and investigation of crystal structures. *J. Appl. Crystallography.* 2008. Vol. 41. No. 2. P. 466—470. DOI: 10.1107/S0021889807067908.
14. Zeumert B., Sauthoff G. Intermetallic NiAl—Ta alloys with strengthening Laves phase for high-temperature applications. I. Basic properties. *Intermetallics.* 1997. Vol. 5. No. 7. P. 563—577. DOI: 10.1016/S0966-9795(97)00031-9.

15. Крипякевич П.И., Гладышевский Е.И., Пылаева Е.Н. Соединения типа W_6Fe_7 в системах Ta—Ni и Nb—Ni. *Кристаллография*. 1962. Т. 7. No. 2. С. 212—216.
Kripyakevich P.I., Gladyshevskij E.I., Pylaeva E.N. W_6Fe_7 compounds in Ta—Ni and Nb—Ni systems. *Kristallografiya*. 1962. Vol. 7. No. 2. P. 212—216 (In Russ.).
16. Yurko G.A., Barton J.W., Parr J.G. The crystal structure Ti_2Ni . *Acta Crystallograph.* 1959. Vol. 12. No. 11. P. 909—911. DOI: 10.1107/S0365110X59002559.
17. Edshammar Lars-Erik, Holmberg B. The σ -phase Ta_2Al . *Acta Chem. Scand.* 1960. Vol. 14. No. 5. P. 1219—1220. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.14-1219.
18. Boulineau A., Joubert J.M., Cerny R. Structural characterization of the Ta-rich part of the Ta—Al system. *J. Solid State Chem.* 2006. Vol. 179. No. 11. P. 3385—3393. DOI: 10.1016/j.jssc.2006.07.001.
19. Бацанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости. М.: Диалог-МГУ, 2000.
Vacarov S.S. Structural chemistry. Facts and dependencies. Moscow: Dialog-MGU, 2000 (In Russ.).
20. Novotny H., Bruki C., Benesovsky F. Untersuchungen in den systemen tantal—aluminium—silicium und wolfram—aluminium—silicium. *Monatsh. Chem.* 1961. Vol. 92. No. 1. P. 116—127.
21. Bilic A., Gale J.D., Gibson M.A., Wilson N., McGregor K. Prediction of novel alloy phases of Al with Sc or Ta. *Sci. Rep.* 2015. Vol. 5. Step. 9909. DOI: 10.1038/step9909.
22. McCusker L.B., Von Dreele R.B., Cox D.E., Louër D., Scarudi P. Rietveld refinement guidelines. *J. Appl. Crystallograph.* 1999. Vol. 32. No. 1. P. 36—50. DOI: 10.1107/S0021889898009856.

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ ГРАДИЕНТНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ПСЕВДОСПЛАВА Cu–Cr–W, ПОЛУЧЕННЫЙ МЕТОДАМИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ И ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

© 2020 г. **Н.Ф. Шкодич, Ю.С. Вергунова, К.В. Кусков, Г.В. Трусов, И.Д. Ковалев**

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мерджанова РАН (ИСМАН), г. Черноголовка, Московская обл.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 17.12.19 г., доработана 16.01.20 г., подписана в печать 20.01.20 г.

В настоящей работе сочетанием методов непродолжительной (до 150 мин) высокоэнергетической механической обработки (ВЭМО) и искрового плазменного спекания (ИПС) были получены наноструктурированные механокомпозиты из несмешивающихся между собой металлов Cu, Cr и 5÷70 мас.% W, наноструктурированные консолидированные материалы на их основе и наноструктурированный градиентный материал Cu / Cu–Cr–W с различным содержанием вольфрама. Для получения механокомпозитов Cu–Cr–W проводилась ВЭМО порошковых смесей Cu + Cr + (5÷70мас.%W) в шаровой планетарной мельнице Активатор-2S при скорости вращения барабанов 1388 об/мин и планетарного диска 694 об/мин в среде аргона в течение 150 мин. Консолидация механокомпозитов Cu–Cr–W осуществлялась методом ИПС при температурах 800–1000 °С, давлении 50 МПа в течение 10 мин. Наноструктурированный градиентный спеченный материал на основе Cu–Cr–W-псевдосплавов запрессовывался послойно в следующей последовательности (от чистой меди к псевдосплаву с увеличением массовой доли вольфрама): Cu / Cu–Cr–5%W / Cu–Cr–15%W / Cu–Cr–70%W и спекался при температуре 800 °С в течение 10 мин. Исследованы кристаллическая структура, микроструктура и свойства механокомпозитов Cu–Cr–W и консолидированных материалов на их основе в зависимости от условий получения. Показано, что наноструктура, сформированная в механокомпозитах на стадии непродолжительной ВЭМО (до 150 мин), сохранялась после ИПС для всех составов Cu–Cr–W (5÷70 мас.% W). По данным СЭМ и ЭДС тугоплавкие частицы W ($d \sim 20\div 100$ нм) и Cr ($d \sim 20\div 50$ нм) равномерно распределены в объеме материала (в медной матрице). Твердость спеченных образцов Cu–Cr–15%W, полученных из наноструктурированных порошковых смесей (после 150 мин ВЭМО) методом ИПС при $t = 800$ °С в ~6 раз превышает твердость образцов, спеченных из смеси исходных компонентов (без ВЭМО). Для наноструктурированного состава Cu–Cr–70%W ($t_{\text{ипс}} = 1000$ °С) значение твердости было в ~3 раза выше, чем у микроструктурированных аналогов. Образцы Cu–Cr–15%W и Cu–Cr–70%W обладали наибольшей относительной плотностью – до 0,91. Удельное электрическое сопротивление наноструктурированных композитов Cu–Cr–W приблизительно в 2 раза превышало этот показатель для микроструктурированных образцов. Это может быть обусловлено увеличением границ зерен и накоплением различного рода дефектов в материале на стадии ВЭМО. Полученные результаты показывают перспективность использования сочетания методов кратковременной ВЭМО и последующего ИПС для создания консолидированных нанокристаллических композитов Cu–Cr–W и градиентных материалов на их основе.

Ключевые слова: псевдосплав, высокоэнергетическая механическая обработка, искровое плазменное спекание, наноструктура, градиентный материал, электрический контакт.

Шкодич Н.Ф. – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории динамики микрогетерогенных процессов ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, 8). E-mail: n.f.shkodich@mail.ru.

Вергунова Ю.С. – мл. науч. сотрудник лаборатории динамики микрогетерогенных процессов ИСМАН. E-mail: yulya-ser94@yandex.ru.

Кусков К.В. – инженер НИЦ «Конструкционные керамические наноматериалы» (ККН) НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: kkuskov@misis.ru.

Трусов Г.В. – инженер НИЦ «ККН» НИТУ «МИСиС». E-mail: german.v.trusov@gmail.com

Ковалев И.Д. – канд. техн. наук, науч. сотрудник лаборатории рентгеноструктурных исследований ИСМАН. E-mail: i2212@yandex.ru.

Для цитирования: Шкодич Н.Ф., Вергунова Ю.С., Кусков К.В., Трусов Г.В., Ковалев И.Д. Наноструктурированный градиентный материал на основе псевдосплава Cu–Cr–W, полученный методами высокоэнергетической механической обработки и искрового плазменного спекания. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. No. 2. С. 55–65. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-2-55-65.

Shkodich N.F., Vergunova Yu.S., Kuskov K.V., Trusov G.V., Kovalev I.D.

Nanostructured gradient material based on Cu–Cr–W pseudo alloy prepared by high energy ball milling and spark plasma sintering

This study was conducted to obtain nanostructured mechanically activated composite particles from immiscible metals Cu, Cr and 5±70 wt.% W, nanostructured bulk materials based on them and Cu / Cu–Cr–W nanostructured gradient material with different tungsten content by combined short-term (up to 150 min) high-energy ball milling (HEBM) and spark plasma sintering (SPS). Cu–Cr–W mechanically activated composites were obtained by HEBM of Cu + Cr + (5±70 wt.%)W powder mixtures in the Activator-2S ball planetary mill at the rotating speed of 1388 rpm for the grinding chamber and 694 rpm for the planetary disk in an argon atmosphere for 150 min. Cu–Cr–W mechanically activated composite particles were consolidated by SPS in the temperature range of 800–1000 °C at a pressure of 50 MPa for 10 min. The nanostructured gradient sintered material based on Cu–Cr–W pseudo alloys was pressed layer by layer in the following sequence (from pure copper to pseudo alloy with increasing tungsten content): Cu / Cu–Cr–5%W / Cu–Cr–15%W / Cu–Cr–70%W and sintered at 800 °C for 10 min. The crystal structure, microstructure, and properties of Cu–Cr–W mechanically activated composites and consolidated materials based on them were studied depending on production conditions. It was shown that the nanostructure formed in mechanically activated composites at the short-term HEBM stage (up to 150 min) was preserved for all Cu–Cr–W (5±70 wt.% W) compounds after SPS. Based on SEM and EDX, refractory particles of W ($d \sim 20\div 100$ nm) and Cr ($d \sim 20\div 50$ nm) were uniformly distributed in the material volume (in the copper matrix). The hardness of Cu–Cr–W (15 wt.% W) bulk samples obtained from nanostructured powder mixtures (after 150 min HEBM) by SPS at 800 °C was approximately 6 times higher than the hardness of samples sintered from the mixture of starting components (without HEBM). For the Cu–Cr–70%W nanostructured compound ($t_{\text{SPS}} = 1000$ °C) the hardness value was ~3 times higher than that for microcrystalline analogues. The highest relative density of 0.91 was achieved for Cu–Cr–15%W and Cu–Cr–70%W samples. Electrical resistivity for nanostructured Cu–Cr–W composites were 2 times higher than for microcrystalline samples. Apparently, this is due to an increase in grain boundaries and various defects accumulated in the material at the HEBM stage. The obtained results show that combined short-term HEBM and subsequent SPS is a promising way to produce nanocrystalline Cu–Cr–W composites and gradient materials based on them.

Keywords: pseudo alloy, high energy ball milling, spark plasma sintering, nanostructure, gradient material, electric contact.

Shkodich N.F. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior researcher, Laboratory of dynamics of microheterogeneous processes, Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow reg., Chernogolovka, Acad. Osip'yan str., 8). E-mail: n.f.shkodich@mail.ru.

Vergunova Yu.S. – Junior researcher, Laboratory of dynamics of microheterogeneous processes, ISMAN. E-mail: yulya-ser94@yandex.ru.

Kuskov K.V. – Engineer, SRC «Construction ceramic nanomaterials», NUST «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninkii pr., 4). E-mail: kkuskov@misis.ru

Trusov G.V. – Engineer, SRC «Construction ceramic nanomaterials», NUST «MISIS». E-mail: german.v.trusov@gmail.com

Kovalev I.D. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Researcher, Laboratory of X-Ray investigation, ISMAN. E-mail: i2212@yandex.ru.

Citation: *Shkodich N.F., Vergunova Yu.S., Kuskov K.V., Trusov G.V., Kovalev I.D.* Nanostructured gradient material based on Cu–Cr–W pseudo alloy prepared by high energy ball milling and spark plasma sintering. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 2. P. 55–65 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-2-55-65.

Введение

Благодаря уникальному комплексу свойств (электрических, механических и теплофизических) и перспективам практического применения в электротехнике и машиностроении, псевдосплавы (ПС) — металлические композиты, состоящие из взаимно нерастворимых компонентов, имеющие разные температуры плавления, — являются одними из наиболее привлекательных для изучения металлическими материалами [1–10]. Псевдосплавы на основе меди, как бинарные [4–16], так и включающие различные добавки, которые не образуют сплав [17–20], нашли широкое применение в качестве материалов для электрических контактов, дугостойких электродов, теплоотводящих

элементов в микроэлектронных устройствах и др. [1–3]. Поэтому большое количество работ посвящено изучению воздействия высоковольтного разряда в вакууме и вакуумной электрической дуги на поверхность таких материалов [4, 5, 10, 17, 19]. Эти и многие другие свойства (эксплуатационные, прочностные и др.) металлических композитов на основе ПС во многом определяются структурой материала (однородностью распределения элементов в матрице, размером зерен, наличием различных включений и т.д.), которая, в свою очередь, зависит от исходных характеристик материала и методов его получения.

Основные промышленные технологии получе-

ния материалов на основе ПС, такие как пропитка расплавом пористых каркасов или спекание в присутствии жидкой фазы, на сегодняшний день не решают в полной мере проблему получения высоконадежных и эффективных композиционных материалов из несмешивающихся металлов. Материалы, полученные традиционными методами, зачастую имеют неоднородную структуру, большой размер зерна и, как следствие, невысокий уровень механических и эксплуатационных характеристик. Для повышения физико-механических и эксплуатационных свойств композитов необходимо, чтобы материал был малопористым (в идеале — беспористым) с субмикронной нанокристаллической структурой [8, 11].

В последние годы интенсивно развиваются твердофазные методы механического сплавления, такие как интенсивная пластическая деформация [21] и высокоэнергетический шаровой размол в планетарных мельницах [8, 13, 22].

Например, композиционный материал с размером зерна 10–20 нм и микротвердостью 3,8 ГПа был получен интенсивной пластической деформацией кручением под давлением при комнатной температуре [21]. Методом высокоэнергетического механического размола удавалось изготовить нанокомпозиты Cu—Cr с размером зерен в несколько десятков нанометров в течение 50 ч [20, 23] или 80 ч [24].

Для получения беспористых (малопористых) объемных наноструктурированных материалов все чаще используют инновационные технологии, одна из которых — искровое плазменное спекание (ИПС) [25]. По сравнению с традиционными способами порошковой металлургии (спекание, горячее прессование) ИПС позволяет получать материалы с высокими эксплуатационными характеристиками при относительно низких температурах и непродолжительном времени спекания, оказывая минимальное воздействие на структуру материала и рост зерна.

Эффективность этого метода была показана, в частности, при получении наноструктурированных интерметаллидов Fe—Al из механокомпозитов [25, 26], а также наноструктурированных псевдосплавов Cu—Cr [8].

В настоящее время сплавы меди с 25–50 % Cr и 75–80 % W являются единственными материалами, которые широко используются для контактов в дугогасительных камерах вакуумных выключателей большой мощности [8–10, 14].

Благодаря исключительной тугоплавкости и высоким прочностным характеристикам, вольфрам является наиболее перспективной основой для изделий и материалов, работающих в условиях значительных нагрузок и высоких температур. Кроме того, он обладает отличными радиационно-защитными свойствами ввиду самого большого удельного веса (19,3 г/см³) и высокого коэффициента поглощения γ -излучения.

Несмотря на то, что температура плавления хрома (2180 К) ниже, чем у вольфрама (3695 К), он обладает повышенными твердостью, химической стабильностью, жаростойкостью, коррозионной стойкостью и др., что делает этот металл весьма перспективным для электротехнических приложений при комнатной и повышенных температурах.

Ввиду непрерывно меняющихся и возрастающих требований к электроконтактным материалам обеспечение их высокой надежности остается актуальной проблемой.

В данной работе с целью создания наноструктурированного градиентного материала на основе псевдосплавов Cu—Cr—W с различной концентрацией вольфрама (от 5 до 70 мас.%) и повышения его физико-механических свойств использовалось сочетание методов высокоэнергетического механического сплавления и искрового плазменного спекания.

Методика экспериментов

Для получения экспериментальных образцов нанокомпозитных материалов на основе псевдосплава Cu—Cr—W в качестве исходных компонентов были выбраны порошки меди марки ПМС-В (ГОСТ 4960-75, средний размер частиц $d = 45 \pm 100$ мкм), хрома марки ПХ1 (ТУ 14-1-1474-75, $d < 125$ мкм) и вольфрама марки ПВ2 (ТУ14-22-143-2000, $d = 3,8 \pm 6,0$ мкм). Порошки Cu, Cr и W смешивали в фарфоровой ступке в течение 10 мин для приготовления следующих составов, мас. %: 55Cu—40Cr—5W, 55Cu—35Cr—10W, 55Cu—30Cr—15W и 20Cu—10Cr—70W. Взвешивание компонентов проводили с помощью электронных лабораторных весов ОКБ «Веста» с точностью не ниже 0,01 г.

Высокоэнергетическую механическую обработку (ВЭМО) полученных порошковых смесей Cu + Cr + W осуществляли в шаровой планетарной мельнице Активатор-2S при скорости вращения ее барабанов 1388 об/мин и планетарного диска 694 об/мин.

Предварительно смешанную шихту Cu + Cr + W загружали в барабаны мельницы вместе с мелющими стальными шарами \varnothing 8 мм в массовом соотношении 20 : 1 (360 г стальных шаров на 18 г смеси). Барабаны активатора герметично закрывали крышками, через клапаны которых откачивался воздух до остаточного давления 0,01 Па. Затем их заполняли аргоном до 4 атм. Продолжительность ВЭМО составляла от 30 до 150 мин. Полученные механокомпозиты Cu—Cr—W с разным содержанием вольфрама спекали методом искрового плазменного спекания на установке Labox 650 («SinterLand», Япония). Смесь порошков Cu + Cr + W засыпали в цилиндрическую графитовую прессформу ($d_{\text{внут}} = 15$ мм) и спекали в течение 10 мин в интервале $t = 800 \div 1000$ °C со скоростью 100 °C/мин при давлении 50 МПа.

Градиентный спеченный материал на основе Cu—Cr—W-псевдосплавов запрессовывали послойно в следующей последовательности (от чистой меди к ПС с увеличением массовой доли вольфрама): Cu / Cu—Cr—5%W / Cu—Cr—15%W / Cu—Cr—70%W и спекали на установке Labox 650 при $t = 800$ °C в течение 10 мин.

Комплексное исследование структуры механокомпозитов и градиентного материала на основе ПС Cu—Cr—W проводили методами рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ARLX'TRA («Thermo Fisher Scientific», Швейцария), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Zeiss Ultra+ («Carl Zeiss», Германия) с применением энергодисперсионного анализа (ЭДС). Твердость спеченных образцов Cu—Cr—W определяли методом Виккерса (ГОСТ 2999-75) с помощью цифрового твердомера марки HVS-50, а плотность — путем гидростатического взвешивания. Удельное электрическое сопротивление композитов оценивали четырехконтактным методом при постоянном токе на экспериментальной установке компании ООО «КРИОТЭЛ» (Россия).

Результаты экспериментов и их обсуждение

После механообработки исходных смесей Cu—Cr—W различных составов были получены композитные порошки с содержанием 5, 10, 15 и 70 мас.% W. Их частицы представляли собой гранулы неправильной формы, размер которых уменьшался с увеличением как продолжительности ВЭМО, так

и массовой доли вольфрама в смеси. Это обусловлено тем, что вольфрам (так же, как и хром), имея объемно-центрированную кубическую (ОЦК) структуру, обладает высокой твердостью, но при этом он хрупок, а медь с гранцентрированной кубической (ГЦК) решеткой достаточно пластична.

При малых содержаниях вольфрама происходят пластическая деформация медных частиц и их наклеп на стенки барабанов и мелющих шаров. Более продолжительная механообработка приводит к накоплению дефектов в материале, вследствие чего медь теряет пластичность, а тугоплавкие компоненты Cr и W дробятся на более мелкие частицы. В результате образуются композитные частицы, состоящие из слоев исходных компонентов. При кратковременной ВЭМО для всех составов Cu—Cr—W формировалась слоистая структура композитов, а при более длительной механообработке и с увеличением доли тугоплавкой составляющей структура материала представляла гомогенную смесь на субмикронном уровне. Подобное изменение структуры в двухкомпонентных композитах из несмешивающихся металлов (Cu—Cr, Cu—Mo) было отмечено в работах [6, 9].

Результаты рентгенофазового анализа исходной и механически обработанных порошковых смесей Cu + Cr + W с различным содержанием вольфрама и разной продолжительностью ВЭМО представлены на рис. 1.

По мере увеличения времени высокоэнергетического механического смешения (до 30 мин) для составов Cu—Cr—W (5—15 мас.% W) наблюдается уширение дифракционных пиков W (110), (200), (211), Cu (200), (220), Cr (200) и снижение их интенсивностей, в то время как основные пики Cu (111) и Cr (110), а также W (221) и Cu (220) становятся очень широкими и частично перекрываются. Дальнейшее увеличение продолжительности механической обработки (60—150 мин) приводит к уменьшению интенсивности всех дифракционных рефлексов, образованию общих асимметричных пиков в интервале углов $\theta \sim 42^\circ \div 45^\circ$ (Cu (111) и Cr (110)) и $\theta \sim 73^\circ \div 75^\circ$ (W (211) и Cu (220)), что является следствием уменьшения размеров ОКР и накопления дефектов в материале. При этом смещения пиков не наблюдается, т.е. во время механического размола образования пересыщенного твердого раствора не происходит.

Для состава с высоким содержанием вольфрама (70 мас.%) уже после 30 мин ВЭМО дифракционные пики Cu (111), (200) и Cr (110), (200) становятся

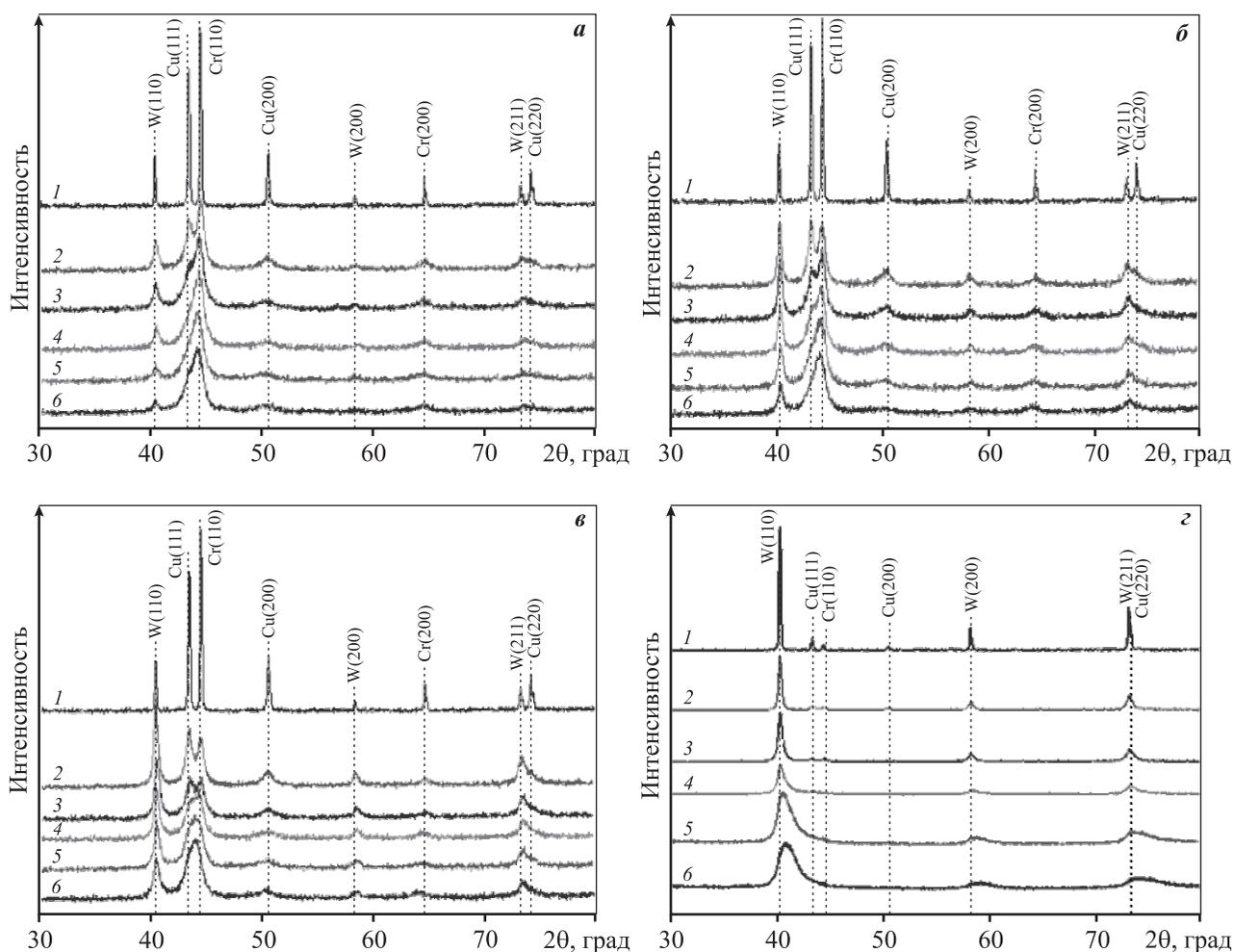


Рис. 1. Рентгенограммы исходной и механически обработанных с разной продолжительностью порошковых смесей Cu–Cr–W

a – Cu–Cr–5%W, *б* – Cu–Cr–10%W, *в* – Cu–Cr–15%W, *г* – Cu–Cr–70%W

a–в: 1 – исходная смесь, 2 – $\tau = 30$ мин, 3 – 60 мин, 4 – 90 мин, 5 – 120 мин, 6 – 150 мин

г: 1 – исходная смесь, 2 – $\tau = 5$ мин, 3 – 15 мин, 4 – 30 мин, 5 – 45 мин, 6 – 60 мин

рентгеноаморфными, а пики W (211) и Cu (220) образуют один общий асимметричный пик.

Следующим этапом исследований было изучение структуры механокомпозитов Cu–Cr–W всех составов, спеченных методом ИПС в интервале температур 800–1000 °С. Установлено, что в процессе спекания происходит восстановление кристаллической структуры Cu, Cr и W. На рис. 2 представлены дифрактограммы спеченных композитных частиц состава Cu–Cr–5%W после разной продолжительности (90, 120 и 150 мин) ВЭМО, где видны пики исходных металлов, форма и интенсивность которых почти полностью совпадают с формой пиков Cu, Cr и W на рентгенограмме исходной смеси.

Микроструктура образца Cu–Cr–5%W, спеченного без предварительной механообработки,

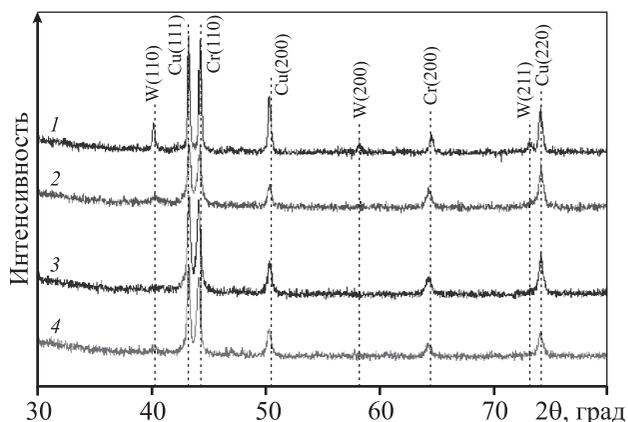


Рис. 2. Рентгенограммы спеченных при $t = 800$ °С методом ИПС композитов Cu–Cr–5%W, полученных из исходной и механически обработанных (при разной продолжительности ВЭМО) порошковых смесей

1 – исходная смесь, 2 – $\tau = 90$ мин, 3 – 120 мин, 4 – 150 мин

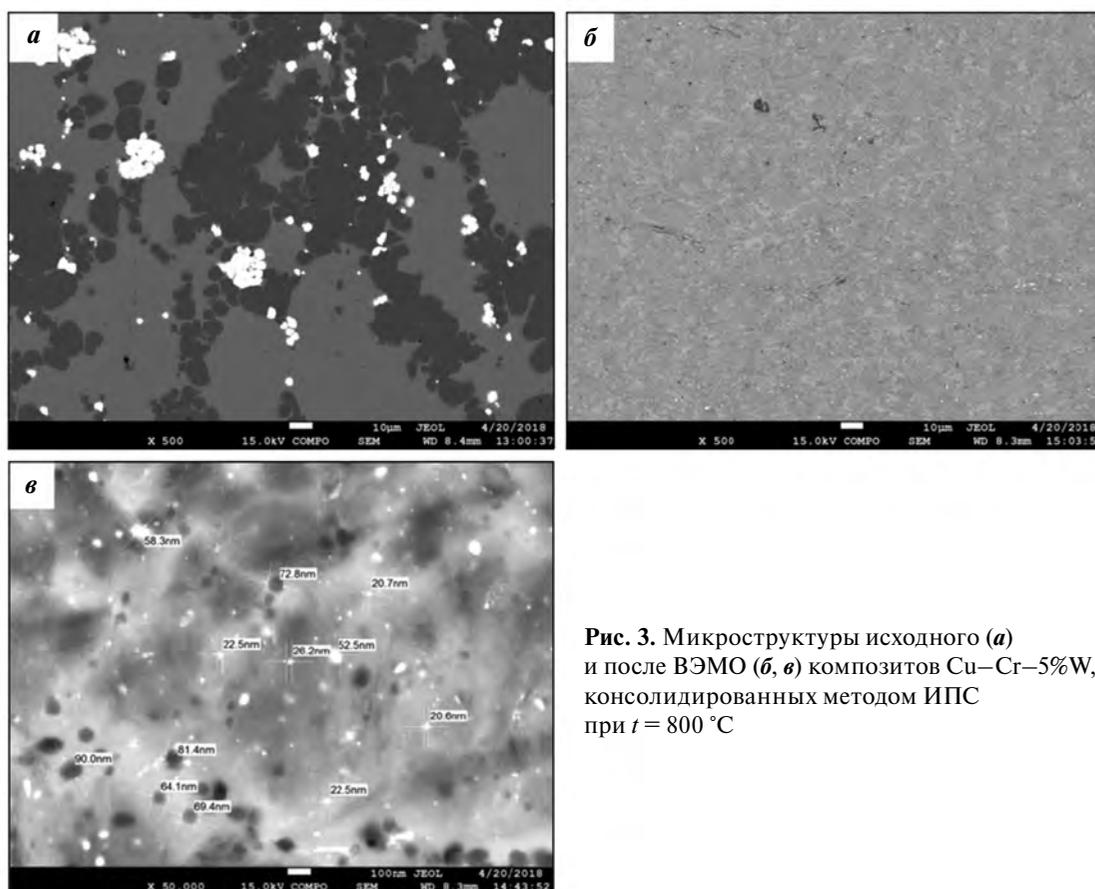


Рис. 3. Микроструктуры исходного (а) и после ВЭМО (б, в) композитов Cu–Cr–5%W, консолидированных методом ИПС при $t = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$

состоит из частиц вольфрама округлой формы (белая фаза), хрома (темно-серая фаза), пространство между которыми заполняют частицы меди (светло-серая фаза) (рис. 3, а). Зафиксировано незначительное спекание частиц меди между собой, в то время как форма и размер тугоплавких составляющих (W, Cr) остаются без изменений. Совершенно иная микроструктура наблюдается в образцах Cu–Cr–5%W, спеченных из композитных порошков, полученных в результате высокоэнергетической механической обработки в течение 150 мин. В материале имеются области, по форме напоминающие композитные частицы, сформировавшиеся на стадии ВЭМО, в которых в медной матрице распределены наноразмерные включения вольфрама ($d \sim 20\div 100\text{ нм}$) и хрома ($d \sim 20\div 50\text{ нм}$) (см. рис. 3, б, в). При этом форма включений близка к округлой, а области между собой разделены медной прослойкой.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что использование метода ИПС для консолидации механокомпозитов Cu–Cr–5%W позволило сохранить наноразмерную структуру материала, полученную на этапе ВЭМО.

По данным энергодисперсионного анализа (рис. 4) тугоплавкие составляющие (W и Cr) равномерно распределены в объеме материала (в медной матрице). Образование медных прослоек на границах спеченных композитных частиц в процессе ИПС при относительно высокой (для меди) температуре под давлением, по-видимому, обусловлено увеличением межфазных границ и накоплением дефектов в структуре материала на стадии ВЭМО.

Также в смеси присутствует примесь железа ($\sim 0,6\text{ мас.}\%$), наличие которого обусловлено использованием стальных барабанов и мелющих стальных шаров при ВЭМО. Этого нежелательного явления можно избежать, используя барабаны мельницы и мелющие шары, материал которых не содержит железа. Однако незначительный намол железа в процессе механообработки для псевдоплавов иногда может оказывать и благоприятное воздействие. Так, например, в работе [26] наличие до $1,2\text{ мас.}\%$ Fe в псевдосплаве Cu–Mo после размола привело к увеличению коэффициента термического расширения и росту теплопроводности.

Из механокомпозитных порошков методом ИПС при температуре $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ был получен нанострукту-

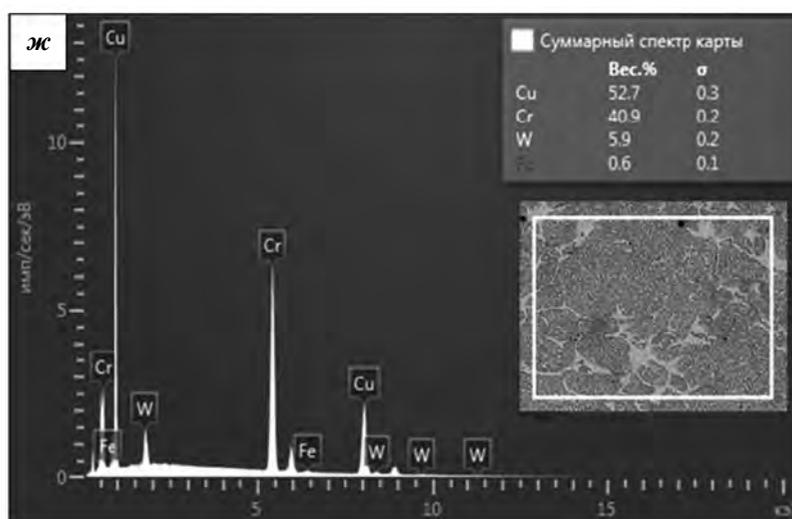
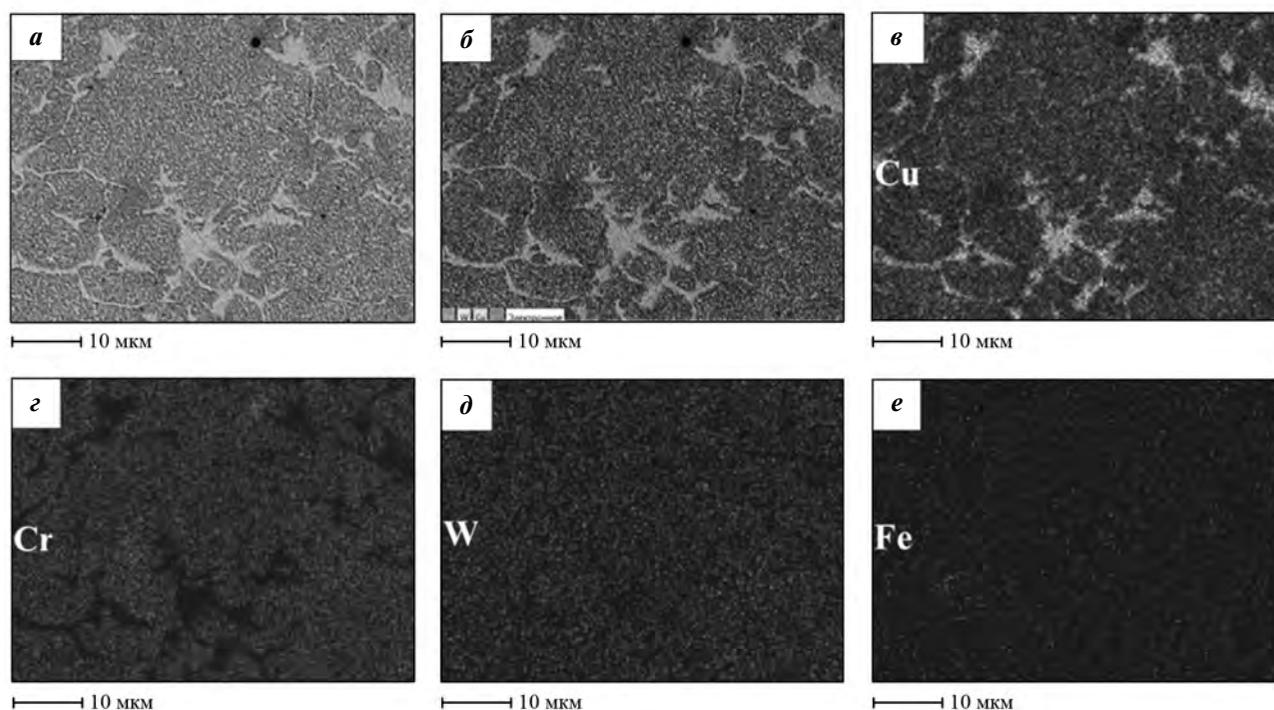


Рис. 4. СЭМ-изображение микроструктуры (а), карты распределения элементов (б–е) и суммарный спектр карты распределения элементов (ж) смеси Cu–Cr–5%W, спеченной при $t = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ методом ИПС после 150 мин ВЭМО

рированный градиентный композиционный материал на основе псевдосплава Cu–Cr–W, состоящий из 4 слоев: Cu — [Cu–Cr–5%W (150 мин)] — [Cu–Cr–15%W (150 мин)] — [Cu–Cr–70%W (60 мин)]. Исследования его микроструктуры методами СЭМ (рис. 5, а) с ЭДС (рис. 5, б–д) показали, что исходные компоненты равномерно распределены в каждом слое материала, а размер частиц тугоплавких компонентов (W и Cr) не превышает 100 нм.

С увеличением массовой доли вольфрама в слое материала наблюдается тенденция к уменьшению

размеров зерен W и Cr (рис. 6). Также следует отметить, что переходная зона между слоями материала практически отсутствует.

Твердость по Виккерсу консолидированных материалов Cu–Cr–W, полученных из ВЭМО-порошков (Cu–Cr–15%W, режим ИПС: $t = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 150\text{ мин}$, $\nu = 694\text{ об/мин}$), составила $HV = 6,5\text{ ГПа}$ (см. таблицу), что в ~ 6 раз выше, чем у образцов Cu–Cr–W, полученных из порошков без предварительной механической обработки (ИПС при $t = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$), у которых $HV = 1,02\text{ ГПа}$.

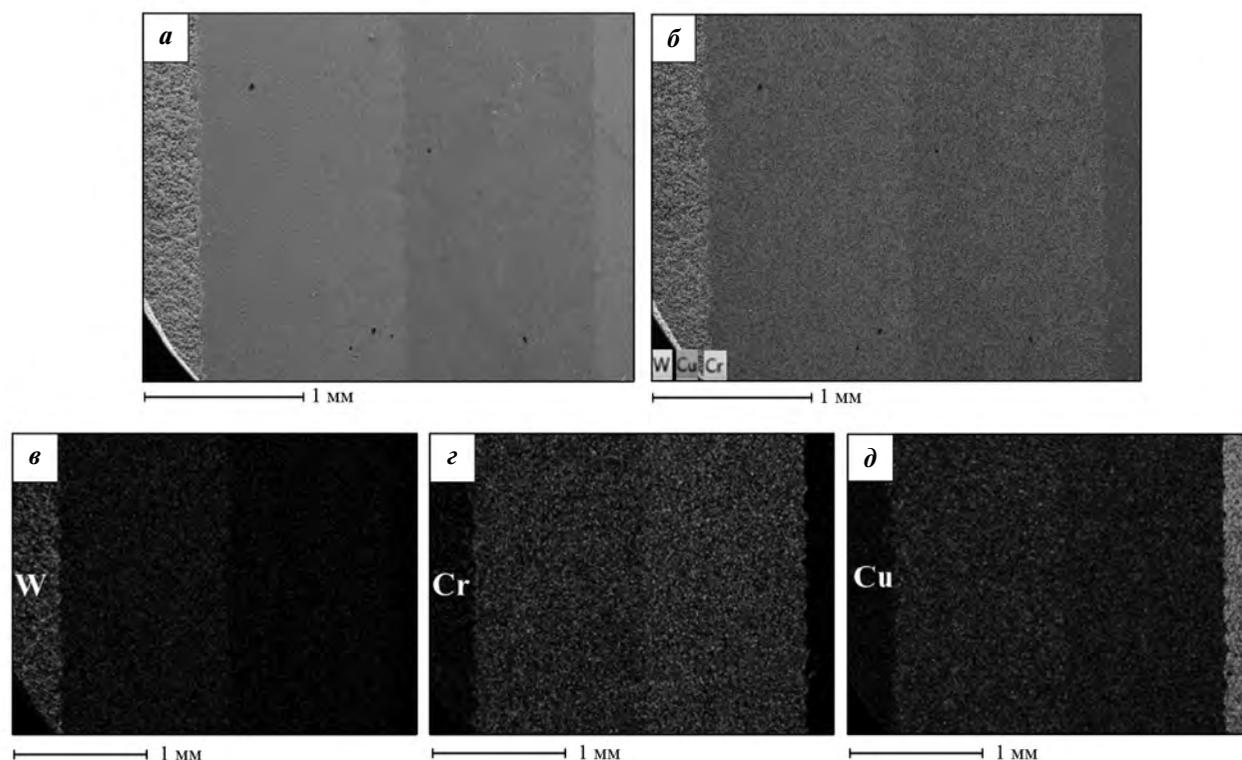


Рис. 5. СЭМ-изображение микроструктуры (а) и карты распределения элементов (б–д) градиентного материала Cu – [Cu–Cr–5%W (150 мин/694 об/мин)] – [Cu–Cr–15%W (150 мин/694 об/мин)] – [Cu–Cr–70%W (60 мин/694 об/мин)], спеченного при $t = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$

Микротвердость и относительная плотность образцов состава Cu–Cr–W

Состав	Режим ИПС			HV, ГПа	$\rho_{\text{отн}}$
	τ , мин	ν , об/мин	t , $^{\circ}\text{C}$		
Cu–Cr–70%W	60	694	900	$3,14 \pm 0,27$	0,75
Cu–Cr–70%W	60	694	950	$6,35 \pm 0,12$	0,91
Cu–Cr–70%W	60	694	1000	$9,5 \pm 0,72$	0,82
Cu–Cr–15%W	Исх.	694	800	$1,02 \pm 0,05$	0,62
Cu–Cr–5%W	150	694	800	$5,5 \pm 0,09$	0,79
Cu–Cr–10%W	150	694	800	$5,4 \pm 0,09$	0,79
Cu–Cr–15%W	150	694	800	$6,5 \pm 0,12$	0,91
W				3,43	
Cu				0,369	
Cr				1,06	

Использование ВЭМО перед консолидацией методом ИПС позволило получить материал с относительной плотностью до 0,91 для составов, содержащих 15 и 70 % W.

Температурная зависимость удельного электрического сопротивления (R) образцов, спеченных из исходной микрокристаллической порошковой сме-

си и наноструктурированных механокомпозитов Cu–Cr–15%W представлена на рис. 7. Как видно, с ростом температуры происходит линейное увеличение показателя R для обоих типов образцов. Однако для образцов, спеченных из смеси Cu–Cr–15%W, значения R примерно в 2 раза больше, чем у микрокристаллических аналогов. Это можно объяснить

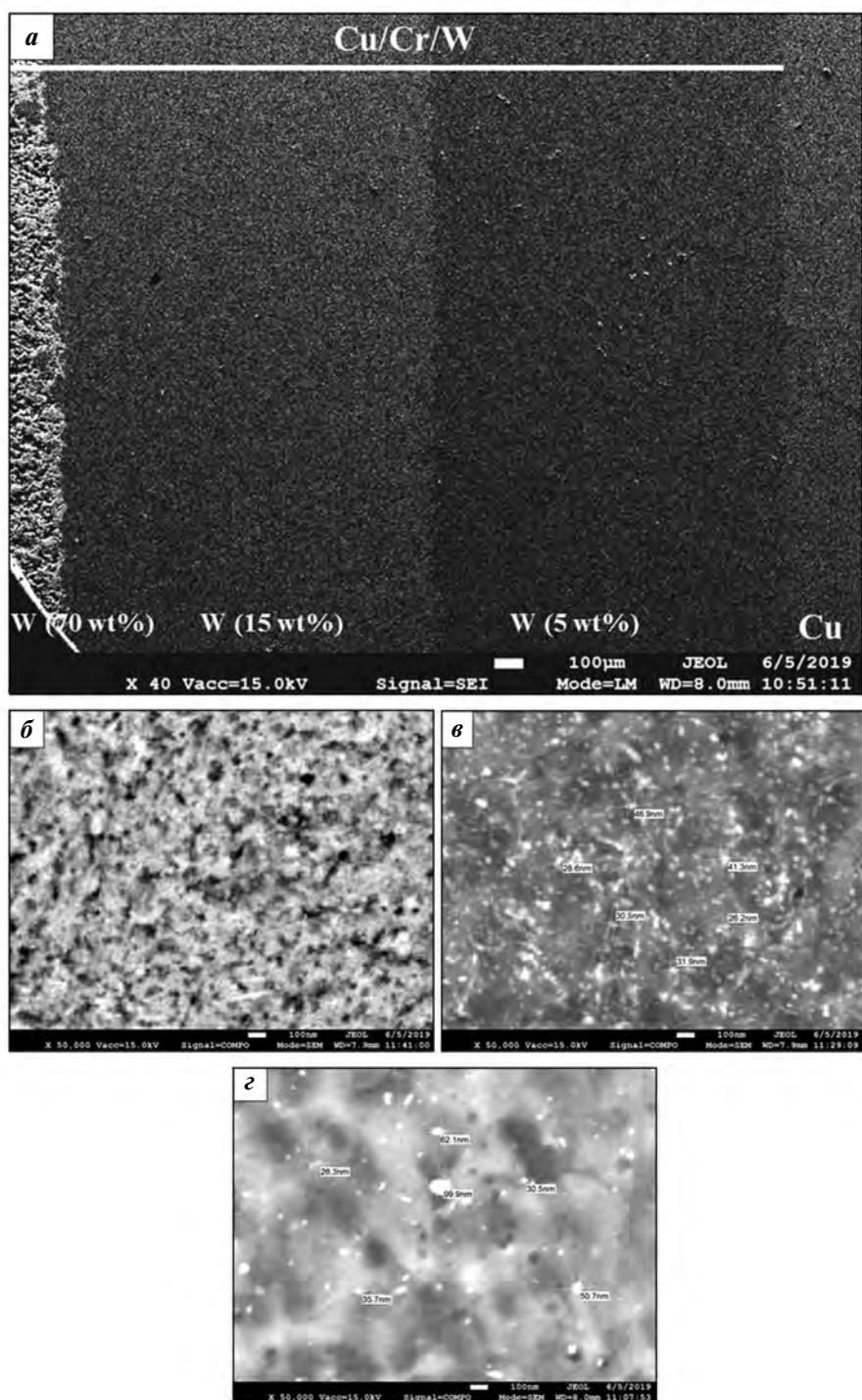


Рис. 6. Микрофотографии наноструктурированного градиентного материала Cu – [Cu–Cr–5%W (150 мин/694 об/мин)] – [Cu–Cr–15%W (150 мин/694 об/мин)] – [Cu–Cr–70%W (60 мин/694 об/мин)] (а), спеченного при $t = 800$ °С методом ИПС, и его слоев: [Cu–Cr–70%W (60 мин/694 об/мин)] (б), [Cu–Cr–15%W (150 мин/694 об/мин)] (в) и [Cu–Cr–5%W (150 мин/694 об/мин)] (z)

тем, что удельное электрическое сопротивление является структурно-чувствительной характеристикой, которая зависит как от микроструктуры, так и от атомно-кристаллической структуры материала.

Большую роль в электрической проводимости играют границы зерен, различного рода дефекты и примеси. Процесс ВЭМО способствует увеличению границ зерен и дефектов в материале. Несмо-

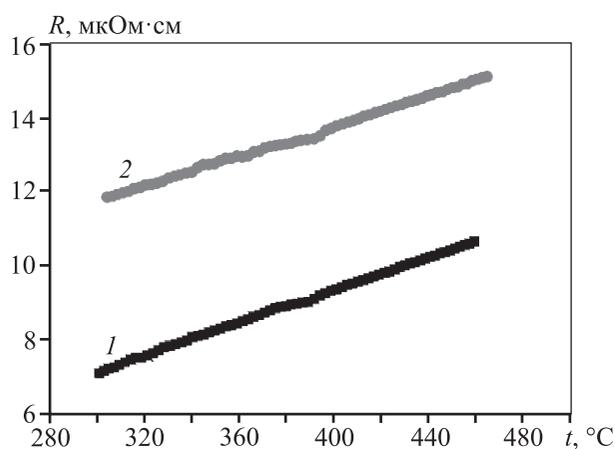


Рис. 7. Зависимость удельного электрического сопротивления псевдосплавов Cu—Cr—15%W, полученных методом ИПС из исходной порошковой смеси (1) и механокомпозитов (ВЭМО, $\tau = 150$ мин) (2), от температуры нагрева

тря на это, удельное электрическое сопротивление полученных наноструктурированных композитов имеет значения, вполне приемлемые для использования в качестве электроконтактных материалов.

Полученные в данной работе результаты показывают перспективность использования сочетания методов кратковременной ВЭМО и последующего ИПС для создания консолидированных нанокристаллических композитов Cu—Cr—W и градиентных материалов на их основе.

Заключение

Наноструктурированные порошки псевдосплавов из несмешивающихся металлов Cu, Cr и W получены методом непродолжительной (до 150 мин) ВЭМО. Консолидация этих порошков с использованием ИПС позволила получить нанокомпозитные материалы с относительной плотностью до 0,91, обладающие высокой твердостью ($HV \sim 9,5$ ГПа) и приемлемыми значениями электропроводности ($R \sim 11,8$ мкОм·см) для использования их в качестве материалов для электрических контактов.

Сочетанием методов ВЭМО и ИПС показана возможность получения наноструктурированного градиентного композиционного материала на основе псевдосплавов Cu—Cr—W, содержащего 5—70 мас.% W, в каждом слое которого исходные компоненты распределены равномерно, а размер частиц тугоплавких компонентов (W и Cr) не превышает 100 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-38-00843 мол_а).

Литература/References

1. Мышкин Н.К., Кончиц В.В., Браунович М. Электрические контакты. Долгопрудный: Интеллект, 2008. Myshkin N.K., Konchits V.V., Braunovich M. Electrical contacts. Dolgoprudnyy: Intellekt, 2008 (In Russ.).
2. Slade P. The vacuum interrupter contact. *Components, Hybrids, and Manufacturing Technol., IEEE Trans.* 1984. Vol. 7. No. 1. P. 25—32.
3. Аврамов Ю.С., Шляпин А.Д. Новые композиционные материалы на основе несмешивающихся компонентов: Получение, структура, свойства. М.: МГИУ, 1999. Avramov Yu.S., Shlyapin A.D. New composite materials based on immiscible components: Preparation, structure, properties. Moscow: MGIU, 1999 (In Russ.).
4. Yang Z., Zhang Q., Wang Q., Zhang Ch., Ding B. Vacuum arc characteristics on nanocrystalline Cu—Cr alloys. *Vacuum.* 2006. Vol. 81. P. 545—549.
5. Wei X., Yu D., Sun Z., Yang Z., Song X., Ding B. Arc characteristics and microstructure evolution of W—Cu contacts during the vacuum breakdown. *Vacuum.* 2014. Vol. 107. P. 83—89.
6. Shkodich N.F., Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Moskovskikh D.O., Sachkova N.V., Rouvimov S., Mukasyan A.S. Bulk Cu—Cr nanocomposites by high-energy ball milling and spark plasma sintering. *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 617. P. 39—46.
7. Patra S., Gouthama, Mondal K. Densification behavior of mechanically milled Cu—8 at% Cr alloy and its mechanical and electrical properties. *Progress in Natural Science: Materials International.* 2014. Vol. 24. Iss. 6. P. 608—622.
8. Rogachev A.S., Kuskov K.V., Moskovskikh D.O., Usenko A.A., Orlov O.A., Shkodich N.F., Alymov M.I., Mukasyan A.S. Влияние механического активирования на тепло- и электропроводность спеченных порошков Cu, Cr и композита Cu/Cr. *Докл. АН.* 2016. Т. 468. No. 5. С. 508—512. Rogachev A.S., Kuskov K.V., Moskovskikh D.O., Usenko A.A., Orlov O.A., Shkodich N.F., Alymov M.I., Mukasyan A.S. Effect of mechanical activation on thermal and electrical conductivity of sintered Cu, Cr, and Cu/Cr composite powders. *Doklady Physics.* 2016. Vol. 61. Iss. 6. P. 257—260.
9. Шкодич Н.Ф., Рогачев А.С., Мукасян А.С., Московских Д.О., Кусков К.В., Щукин А.С., Хоменко Н.Ю. Получение нанокристаллических псевдосплавов

- медь/молибден путем сочетания методов механического активирования и искрового плазменного спекания. *Химическая физика*. 2016. Т. 52. No. 12. С. 1—8.
- Shkodich N.F., Rogachev A.S., Mukasyan A.S., Moskovskikh D.O., Kuskov K.V., Schukin A.S., Khomenko N.Yu.* Preparation of copper—molybdenum nanocrystalline pseudoalloys using a combination of mechanical activation and spark plasma sintering. *Tech. Russ. J. Phys. Chem. B*. 2017. Vol. 11. No. 1. P. 173—179.
10. *Rogachev A.S., Kuskov K.V., Shkodich N.F., Moskovskikh D.O., Orlov A.O., Usenko A.A., Karpov A.V., Kovalyev I.D., Mukasyan A.S.* Influence of high-energy ball milling on electrical resistance of Cu and Cu/Cr nanocomposite materials produced by spark plasma sintering. *J. Alloys Compd.* 2016. Vol. 688. P. 468—474.
 11. *Lahiri I., Bhargava S.* Compaction and sintering response of mechanically alloyed Cu—Cr powder. *Powder Technol.* 2009. Vol. 189. No. 3. P. 433—438.
 12. *Fang Q., Kang Z., Gan Y., Long Y.* Microstructures and mechanical properties of spark plasma sintered Cu—Cr composites prepared by mechanical milling and alloying. *Mater. Design*. 2015. Vol. 88. P. 8—15.
 13. *Kumar A., Jayasankar K., Debata M., Mandal A.* Mechanical alloying and properties of immiscible Cu—20 wt.% Mo alloy. *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 647. P. 1040—1047.
 14. *Wang D., Dong X., Zhou P., Sun A., Duan B.* The sintering behavior of ultra-fine Mo—Cu composite powders and the sintering properties of the composite compacts. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2014. Vol. 42. P. 240—245.
 15. *Zhanlei W., Huiping W., Zhonghua H., Hongyu X., Yifan L.* Dynamic consolidation of W—Cu nano-alloy and its performance as liner materials. *Rare Met. Mater. Eng.* 2014. Vol. 43. P. 1051—1055.
 16. *Fang Q., Kang Z.* An investigation on morphology and structure of Cu—Cr alloy powders prepared by mechanical milling and alloying. *Powder Technol.* 2015. Vol. 270. Pt. A. P. 104—111.
 17. *Yang X., Zou J., Xiao P., Wang X.* Effects of Zr addition on properties and vacuum arc characteristics of Cu—W alloy. *Vacuum*. 2014. Vol. 106. P. 16—20.
 18. *Wei X., Yu D., Sun Z., Yang Z., Song X., Ding B.* Effect of Ni addition on the dielectric strength and liquid phase separation of Cu—Cr alloys during the vacuum breakdown. *Vacuum*. 2014. Vol. 109. P. 162—165.
 19. *Weichan C., Shuhua L., Xiao Z., Xianhui W., Xiaohong Y.* Effect of Mo addition on microstructure and vacuum arc characteristics of CuCr50 alloy. *Vacuum*. 2011. Vol. 85. P. 943—948.
 20. *Sheibani S., Heshmati-Manesh S., Ataie A.* Influence of Al₂O₃ nanoparticles on solubility extension of Cr in Cu by mechanical alloying. *Acta Mater.* 2010. Vol. 58. P. 6828—6834.
 21. *Sauvage X., Jessner P., Vurpillot F., Rippan R.* Nanostructure and properties of a Cu—Cr composite processed by severe plastic deformation. *Scripta Mater.* 2008. Vol. 58. P. 1125—1128.
 22. *Kumar A., Kumar Pradhan S., Jayasankar K., Debata M., Kumar Sharma R., Mandal A.* Structural investigations of nanocrystalline Cu—Cr—Mo alloy prepared by high-energy ball milling. *J. Electr. Mater.* 2017. Vol. 46. Iss. 2. P. 1339—1347.
 23. *Mula S., Panigrahi J., Kang P.C., Koch C.C.* Effect of microwave sintering over vacuum and conventional sintering of Cu based nanocomposites. *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 588. P. 710—715.
 24. *Sheibani S., Heshmati-Manesh S., Ataie A., Caballero A., Criado J.M.* Spinodal decomposition and precipitation in Cu—Cr nanocomposite. *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 587. P. 670—676.
 25. *Paris S., Gaffet E., Bernard F., Munir Z.A.* Spark plasma synthesis from mechanically activated powders: A versatile route for producing dense nanostructured iron aluminides. *Scripta Mater.* 2004. Vol. 50. P. 691—696.
 26. *Xian-liang Zhou, Ying-hu Dong, Xiao-zhen Hua, Rafi-uddin, Zhi-guoYe.* Effect of Fe on the sintering and thermal properties of Mo—Cu composites. *Mater. Des.* 2010. Vol. 31. P. 1603—1606.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ФОРМИРОВАНИЕ СТАБИЛЬНЫХ И МЕТАСТАБИЛЬНЫХ АЛЮМИНИДНЫХ ФАЗ В СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Al–Zr–Nb

© 2020 г. Э.А. Попова, П.В. Котенков, И.О. Гилев, С.Ю. Мельчаков, А.Б. Шубин

Институт металлургии (ИМЕТ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 02.12.19 г., доработана 28.01.20 г., подписана в печать 04.02.20 г.

Рассмотрены условия формирования стабильных и метастабильных алюминидов $Al_n(Zr_{1-x}Nb_x)$, образующихся при кристаллизации перегретых расплавов системы Al–Zr–Nb. При близком содержании циркония в сплавах (0,23–0,25 ат.%) содержание ниобия изменялось от 0,05 до 0,21 ат.%. Сплавы готовили в печи сопротивления при температуре 1230 °C в атмосфере аргона в графитовых тиглях. Разливку сплавов проводили в бронзовую изложницу, скорость охлаждения в которой составляла примерно 200 град/с. Электронной сканирующей и оптической микроскопией, а также методами рентгенофазового, рентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального анализов, в том числе атомно-эмиссионной спектроскопией с индуктивно связанной плазмой, изучены структурные особенности, характер распределения, морфология, состав матрицы, дендритных ячеек и алюминидов, а также структурный тип интерметаллидов в исследуемых сплавах. Показано, что при перегреве расплавов системы Al–Zr–Nb над температурой ликвидуса на 360–365 °C происходит смена форм роста стабильных алюминидов структурного типа $D0_{23}$ от гранной к дендритной и начинают формироваться метастабильные алюминидные фазы с кубической решеткой структурного типа $L1_2$. При перегреве на 390–395 °C и выше в сплавах образуются только метастабильные алюминиды, имеющие как полиэдрические, так и дендритные формы роста. Околоперитектический (по ниобию) состав сплава Al–Zr–Nb (при содержании циркония, более чем в 7 раз превышающем перитектическое) определяет формирование в нем большей доли метастабильных алюминидов Al_nZr с кубической решеткой $L1_2$. Показано, что в соответствии с правилами изоморфизма Nb замещает Zr в эквивалентных позициях кристаллической решетки алюминидов. С увеличением температуры перегрева расплавов интенсивность изоморфизма в формирующихся интерметаллидах $Al_4(Zr_{0,79}Nb_{0,21})$ возрастает.

Ключевые слова: сплавы системы Al–Zr–Nb, метастабильные алюминиды, кубическая решетка, перегрев, цирконий, ниобий.

Попова Э.А. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории физической химии металлургических расплавов ИМЕТ УрО РАН (620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101). E-mail: po.elvira@gmail.com.

Котенков П.В. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории физической химии металлургических расплавов ИМЕТ УрО РАН. E-mail: p.kotenkoff@yandex.ru.

Гилев И.О. – аспирант, мл. науч. сотрудник лаборатории физической химии металлургических расплавов ИМЕТ УрО РАН. E-mail: i.o.gilev@yandex.ru.

Мельчаков С.Ю. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории физической химии металлургических расплавов ИМЕТ УрО РАН. E-mail: s.yu.melchakov@gmail.com.

Шубин А.Б. – докт. хим. наук, зав. лабораторией физической химии металлургических расплавов ИМЕТ УрО РАН. E-mail: fortran@list.ru.

Для цитирования: Попова Э.А., Котенков П.В., Гилев И.О., Мельчаков С.Ю., Шубин А.Б. Влияние температуры на формирование стабильных и метастабильных алюминидных фаз в сплавах системы Al–Zr–Nb. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. No. 2. С. 66–72. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-2-66-72.

Popova E.A., Kotenkov P.V., Gilev I.O., Melchakov S.Yu., Shubin A.B.

Effect of temperature on the formation of stable and metastable aluminide phases in the Al–Zr–Nb alloys

The paper considers formation conditions for stable and metastable aluminides $Al_n(Zr_{1-x}Nb_x)$ obtained in the crystallization of superheated Al–Zr–Nb melts. At the close zirconium content in the alloys of 0.23–0.25 at.%, the niobium content varied from 0.05 to 0.21 at.%. Alloys were prepared in a resistance furnace at 1230 °C in an argon atmosphere in graphite crucibles. Alloys were cast into a bronze mold where the cooling rate was estimated at 200 °C per second. The structural features, distribution pattern, morphology, the composition of the matrix, dendritic cells and aluminides, as well as the structural type of intermetallics in the investigated alloys were studied using scanning electron and optical microscopy, X-ray phase analysis, X-ray diffraction analysis, electron microprobe analysis

including inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. It was shown that the growth forms of stable aluminides ($D0_{23}$ structural type) change from the faceted to dendritic one, and primary metastable aluminides ($L1_2$ structural type) begin to form during the Al–Zr–Nb melt overheating at 360–365 °C above the liquidus temperature. Only metastable aluminides with both polyhedral and dendritic growth forms are formed in the alloys when overheated by 390–395 °C and higher. The near-peritectic niobium composition of the Al–Zr–Nb alloy (at the zirconium content more than seven times higher than the peritectic one) are crucial factors in the formation of a large fraction of metastable Al_nZr aluminides having a cubic $L1_2$ structure. It was shown that, in accordance with isomorphism rules, Nb replaces Zr at equivalent positions of the crystal lattice of aluminides. The intensity of isomorphism of the Al₄(Zr_{0.79}Nb_{0.21}) intermetallics formed increases with the increasing melt overheating temperature.

Keywords: Al–Zr–Nb alloys, metastable aluminides, cubic lattice, overheating, zirconium, niobium.

Popova E.A. – Cand. Sci. (Eng.), Senior researcher, Laboratory of the physical chemistry of metallurgical melts, Institute of Metallurgy (IMET) of Urals Branch of the RAS (620016, Russia, Yekaterinburg, Amundsena str., 101).
E-mail: po.elvira@gmail.com.

Kotenkov P.V. – Cand. Sci. (Chem.), Senior researcher, Laboratory of the physical chemistry of metallurgical melts, IMET.
E-mail: p.kotenkoff@yandex.ru.

Gilev I.O. – PhD student, Junior researcher, Laboratory of the physical chemistry of metallurgical melts, IMET.
E-mail: i.o.gilev@yandex.ru

Melchakov S.Yu. – Cand. Sci. (Chem.), Senior researcher, Laboratory of the physical chemistry of metallurgical melts, IMET.
E-mail: s.yu.melchakov@gmail.com.

Shubin A.B. – Dr. Sci. (Chem.), Head of the Laboratory of the physical chemistry of metallurgical melts, IMET.
E-mail: fortran@list.ru.

Citation: Popova E.A., Kotenkov P.V., Gilev I.O., Melchakov S.Yu., Shubin A.B. Effect of temperature on the formation of stable and metastable aluminide phases in the Al–Zr–Nb alloys. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 2. P. 66–72 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-2-66-72.

Введение

Изучение условий образования алюминидов при неравновесных условиях кристаллизации Al-расплавов с переходными металлами (ПМ) привлекает внимание многих исследователей в связи с возможностью управления структурообразованием и получения алюминиевых сплавов с необходимым комплексом физико-химических и механических свойств [1–6].

В течение длительного периода авторы настоящей работы занимаются изучением условий образования первичных метастабильных алюминидных фаз при быстрой кристаллизации перегретых расплавов на основе алюминия с двумя переходными металлами III, IV или V группы Периодической системы [7–10]. Из этих ПМ только Sc образует с Al термодинамически стабильные триалюминиды структурного типа $L1_2$ с кубической решеткой. Находящиеся рядом ПМ четвертой (Ti, Zr, Hf) и пятой (V, Nb, Ta) групп при обычных условиях кристаллизации формируют стабильные алюминиды с тетрагональными решетками типа $D0_{22}$ или $D0_{23}$, которые из-за низкой симметрии тетрагональной структуры являются более хрупкими. При кристаллизации этих сплавов в неравновесных условиях возможно образование метастабильных алюминидов с кубической решеткой

структурного типа $L1_2$ [11–17]. При этом вероятность перехода стабильной тетрагональной структуры в метастабильную кубическую больше для элементов четвертой группы, чем для пятой [17].

Отметим, что в процессе старения (при распаде пересыщенных твердых растворов Al–ПМ) возникающие внутренние напряжения в закаленных образцах инициируют выделение метастабильных алюминидов с кубической фазой $L1_2$. Они термически устойчивы при $t > 450$ °C, и требуется выдержка в сотни часов при этих температурах для обратного перехода метастабильной фазы в равновесную [11]. Переходные металлы медленно диффундируют в α -Al, а совместное введение двух ПМ с различающимися коэффициентами диффузии может способствовать сдерживанию роста вторичных фаз и тем самым привести к повышению сопротивления огублению [18–21].

Комбинацией определенных добавок ПМ можно повысить стабильность и объемную долю образующихся вторичных фаз при высоких температурах [18–20]. С этих позиций легирование алюминиевых сплавов малыми добавками ПМ является одним из перспективных путей дальнейшего повышения прочности, жаропрочности, коррозионной стойкости и других эксплуатационных и тех-

нологических характеристик [21–23]. Изучение температурных и концентрационных условий формирования стабильных и метастабильных алюминидов в сплавах Al–ПМ расширяет массив информации для решения проблем управления структурообразованием.

Цель настоящей работы состояла в изучении условий формирования метастабильных и стабильных алюминидов при быстрой кристаллизации перегретых расплавов системы Al–Zr–Nb.

Материалы и методы исследования

Сплавы системы Al–Zr–Nb готовили из гранулированного алюминия марки А97, йодидного циркония (99,89 %) и ниобия (99,97 %). Выплавку образцов проводили при температуре 1230 °С в атмосфере аргона в графитовых тиглях. Слитки массой ~200 г с линейными размерами 100×80×10 мм получали разливкой расплавов в бронзовую изложницу со скоростью ~200 град/с.

Температуры ликвидуса полученных тройных сплавов оценивали аддитивным методом с учетом данных их химического анализа и диаграмм состояния соответствующих бинарных систем [24, 25]. Далее рассчитывали величины перегрева (Δt) расплавов — разницу между температурой проведения плавок и расчетными температурами ликвидуса полученных сплавов. Металлографический анализ образцов выполняли с помощью инвертированного микроскопа GX-57 («Olympus») при увеличениях от 50[×] до 1500[×], а также сканирующих электронных микроскопов «Carl Zeiss» EVO 40 и «TESCAN» MIRA3 LMH. Систему для рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) INCA X-Act фирмы «Oxford Instruments» использовали для определения химического состава α -Al-матрицы, эвтектических выделений по границам ее зерен и алюминидов ПМ. Сам РСМА проводили при напряжении на катоде 20 кВ и силе тока на зонде 700 пА.

Все приведенные в работе электронные изображения получены с использованием датчика обратнорассеянных электронов (BSE-детектора) с контрастом по атомному номеру. Рентгенофазовый (РФА) и рентгеноструктурный (РСА) анализы выполнены с помощью дифрактометра XRD-7000 фирмы «Shimadzu» с программным обеспечением ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор на отраженном пучке). В качестве внешнего стандарта использовали кристаллический кремний.

Результаты и их обсуждение

Составы полученных сплавов¹ системы Al–Zr–Nb и формирующихся в них стабильных и метастабильных алюминидов приведены в таблице. Там же указаны расчетные значения перегрева расплавов над температурой ликвидуса (Δt), атомные отношения Nb/Zr в сплавах и алюминидах, а также их сопоставление в виде показателя интенсивности изоморфизма ниобия по отношению к цирконию. Чем больше отношение Nb/Zr в алюминидах по сравнению с таковым в сплаве, тем более активно ниобий замещает цирконий в решетке алюминидов. Заметим, что в соответствии с правилами полярности (направленности) изоморфизма элемент, обладающий большим зарядом (Nb^{+5}) и меньшим ионным радиусом, замещает элемент с меньшим зарядом (Zr^{+4}) и большим ионным радиусом в эквивалентных позициях кристаллической решетки.

В бинарных системах Al–Zr и Al–Nb со стороны богатого алюминием угла диаграмм протекают перитектические реакции при $t = 660,8$ и $661,4$ °С соответственно [24, 25]. Значения растворимости Zr и Nb в жидком Al при этих температурах близки и составляют соответственно 0,033 и 0,047 ат.%, а значения максимальной растворимости в твердом алюминии — 0,083 и 0,066 ат.%. В обычных условиях кристаллизации этих сплавов Zr и Nb образуют с алюминием стабильные триалюминиды с тетрагональной решеткой структурного типа $D0_{23}$ и $D0_{22}$, характерной формой роста которых являются ограниченные вытянутые пластины или иглы. При кристаллизации тройных сплавов с Zr и Nb в них формируются триалюминиды, в которых Nb замещает Zr.

Первый сплав Al–0,23%Zr–0,21%Nb (мас. %: Al–0,77Zr–0,717Nb) имеет заперитектические по Zr и Nb составы и близкие по значению их концентрации. Микроструктура этого сплава и характер распределения в нем алюминидов показаны на рис. 1. По границам зерен α -Al, средний размер которых составляет ~50 мкм, выделяется эвтектика, содержащая небольшое количество Fe и Si.

Перегрев расплава на 360–365 °С отвечает, по-видимому, интервалу температур, при котором происходит смена форм роста стабильных алю-

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

минидов от гранной к дендритной. В сплаве наблюдаются как отдельные ограненные вытянутые пластины (длиной до 250 мкм) стабильных алюминидов с тетрагональной решеткой $D0_{23}$, так и дендритные кристаллы с ярко выраженной анизотропией скорости роста первичных и вторичных ветвей этих же алюминидов. Кроме того, при таком перегреве в сплаве, как видно на рис. 1, б, в, формируются также много выделений алюминидов, имеющих форму равноосных образований размерами не более 5 мкм. Можно полагать, что это алюминиды с кубической решеткой структурного типа $L1_2$. Все проанализированные алюминиды содержат ниобий. Средний их состав $Al_4(Zr_{0,51}Nb_{0,49})$ с $Nb/Zr = 0,96$, что хорошо коррелирует с составом сплава, в котором соотношение $Nb/Zr = 0,91$. Это свидетельствует о полярности изоморфизма от ниобия к цирконию.

Два следующих сплава системы Al–Zr–Nb имеют окологерметический состав по ниобию и загерметический по цирконию. Образцы выплавлены при перегреве расплавов над температурой ликвидуса 390–395 °С. Структуру сплавов, разнообразие морфологии и форм роста алюминидов иллюстрируют рис. 2 и 3. Размеры зерен сплавов составляют в среднем $\sim 20\div 25$ мкм. По границам зерен α -Al выделяется эвтектика, содержащая некоторое количество железа и кремния. Наблюдаются алюминиды, имеющие как полиэдрические, так и дендритные формы роста, а также как сплошное, так и слоистое строение. Дополнительное небольшое увеличение перегрева расплавов над температурой ликвидуса привело к формированию равноосных алюминидов, которые, по данным РФА и РСА, имеют кубическую решетку структурного типа $L1_2$.

Близкое к перитектическому содержание ниобия (0,05–0,06 ат.%) в этих сплавах (при содержании циркония, более чем в 7 раз превышающем перитектическое) определило наличие большой доли интерметаллидов состава Al_nZr . Это твердые растворы алюминидов циркония, в которых n изменяется в широком диапазоне ($\sim 3\div 11$), и чем выше перегрев, тем больше значение n . При их микроанализе, как правило, имеет место «захват» электронным зондом алюминия из матрицы и, как результат, его завышенное содержание. Содержание Zr в них, по данным РСМА, колеблется от

Близкое к перитектическому содержание ниобия (0,05–0,06 ат.%) в этих сплавах (при содержании циркония, более чем в 7 раз превышающем перитектическое) определило наличие большой доли интерметаллидов состава Al_nZr . Это твердые растворы алюминидов циркония, в которых n изменяется в широком диапазоне ($\sim 3\div 11$), и чем выше перегрев, тем больше значение n . При их микроанализе, как правило, имеет место «захват» электронным зондом алюминия из матрицы и, как результат, его завышенное содержание. Содержание Zr в них, по данным РСМА, колеблется от

Основные характеристики сплавов системы Al–Zr–Nb

Состав сплавов, ат.%	ΔT , °С	Nb/Zr, в сплавах	Состав алюминидов	Тип решетки	Nb/Zr, в алюминидах	Интенсивность изоморфизма
Al–0,23Zr–0,21Nb	360–365	0,91	$Al_4(Zr_{0,51}Nb_{0,49})$	$D0_{23}$ $L1_2$	0,96	1,05
Al–0,25Zr–0,06Nb	390	0,24	Al_nZr , $Al_4(Zr_{0,77}Nb_{0,23})$	$L1_2$	– 0,30	– 1,25
Al–0,24Zr–0,05Nb	395	0,21	Al_nZr , $Al_4(Zr_{0,79}Nb_{0,21})$	$L1_2$	– 0,27	– 1,28

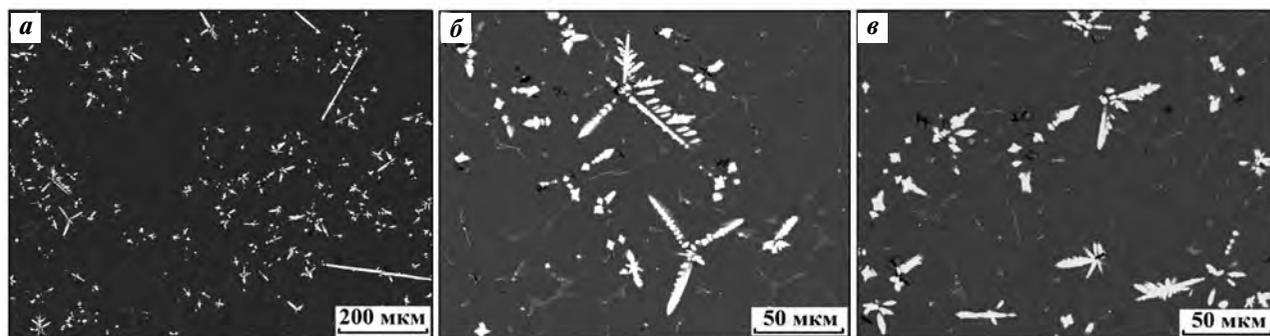


Рис. 1. Распределение алюминидов (а) и формы их роста (б, в) в сплаве Al–0,23%Zr–0,21%Nb

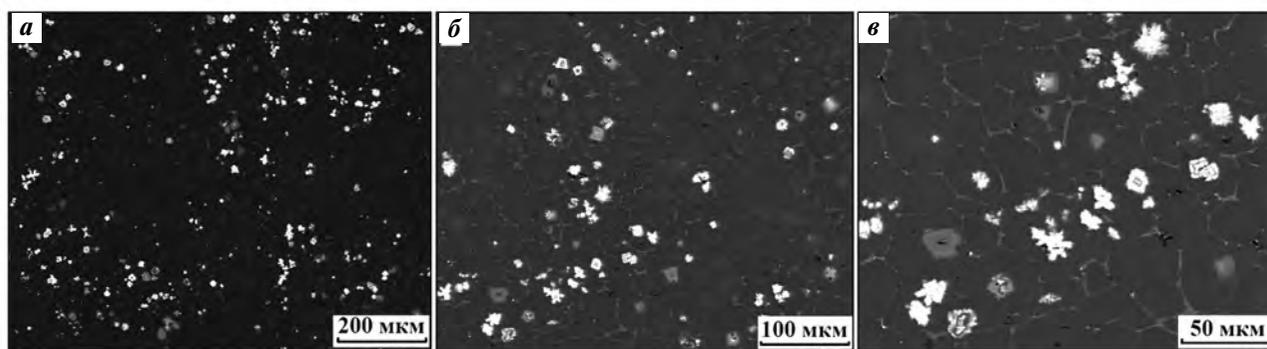


Рис. 2. Распределение алюминидов (а), их морфология и формы роста (б, в) в сплаве Al–0,25%Zr–0,06%Nb

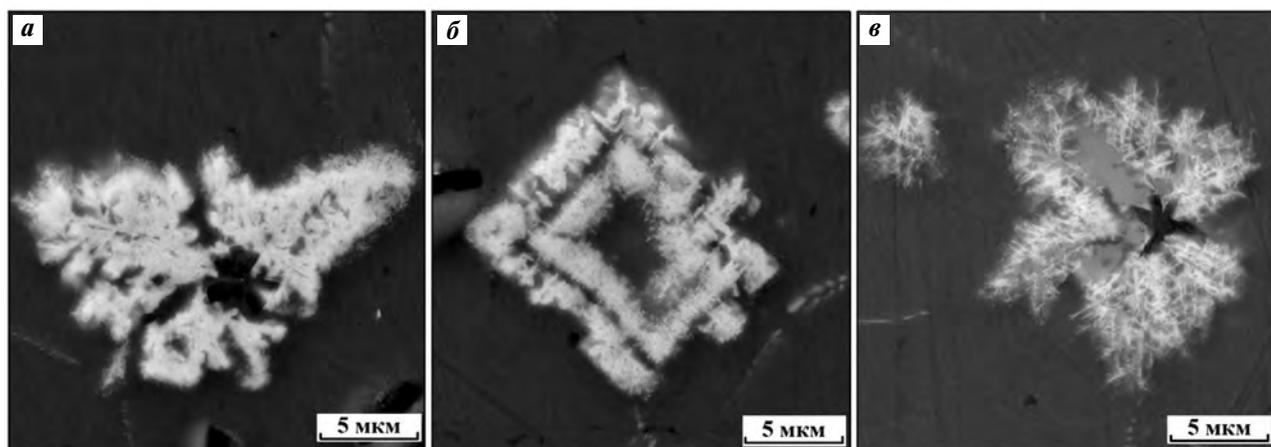


Рис. 3. Многообразие форм роста алюминидов в сплаве Al–0,25%Zr–0,06%Nb

14,63 до 8,3 ат.%, а размер выделений — от 3 до 15 мкм (точность определения $\pm 0,3$ мкм). В среднем на каждые 10 спектров проанализированных алюминидов приходилось только 2 спектра, в которых присутствовали оба элемента — цирконий и ниобий.

Алюминиды, в состав которых вошел ниобий, в обоих сплавах имеют почти одинаковый состав — $Al_4(Zr_{0,77}Nb_{0,23})$ и $Al_4(Zr_{0,79}Nb_{0,21})$, т.е. в среднем $Al_4(Zr_{0,78}Nb_{0,22})$. Отношение содержаний (ат.%) Nb/Zr в них коррелирует с таковым в сплавах. Его увеличение в алюминидах по сравнению со сплавами свидетельствует о соблюдении полярности изоморфизма. Кроме того, проявляется влияние температуры как внешнего фактора, способствующего усилению изоморфизма: с повышением Δt расплавов отношение Nb/Zr в алюминидах (по сравнению с таковым в сплавах) возрастает с 1,05 до 1,28.

Многообразию форм роста алюминидов на примере сплава Al–0,25%Zr–0,06%Nb демонстрирует рис. 3.

Для оценки размеров алюминидов в сплаве Al–0,25%Zr–0,06%Nb на площади шлифа в $12,75 \text{ мм}^2$ просмотрено 51 поле размером $500 \times 500 \text{ мкм}$. Как видно на рис. 4, они изменяются в широком ди-

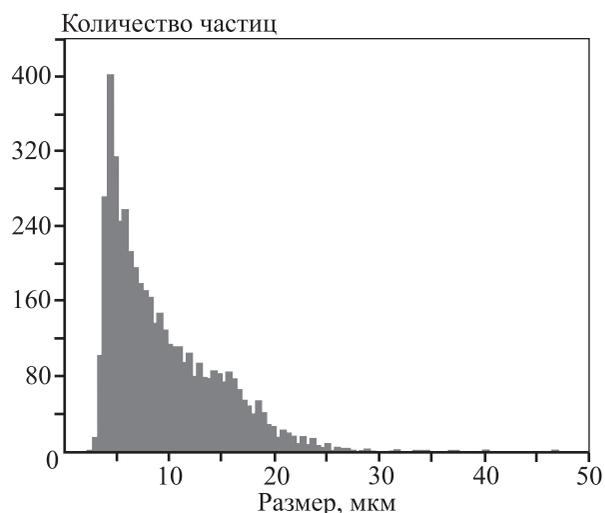


Рис. 4. Распределение частиц алюминидов по размеру в сплаве Al–0,25%Zr–0,06%Nb на площади $12,75 \text{ мм}^2$

апазоне (от 2,7 до 47 мкм), при этом размер выше 25 мкм имеют только единичные частицы. Средний размер алюминидов составляет 9,5 мкм, а наибольшее количество частиц — от 4 до 16 мкм.

Выводы

1. Перегрев сплавов системы Al—Zr—Nb на 360—365 °С над расчетной температурой ликвидуса находится, по-видимому, в интервале температур, в котором происходит смена форм роста стабильных алюминидов с тетрагональной решеткой структурного типа $D0_{23}$ от гранной к дендритной и начинают формироваться метастабильные алюминиды с кубической решеткой структурного типа $L1_2$.

2. При перегреве сплавов системы Al—Zr—Nb на 390—395 °С над расчетной температурой ликвидуса в них формируются только метастабильные алюминиды $Al_4(Zr_{0,78}Nb_{0,22})$ и Al_nZr с кубической решеткой $L1_2$. Они имеют в основном полиэдрические формы роста и как однородное, так и слоистое строение.

3. Околоперитектический по ниобию состав сплавов Al—Zr—Nb и содержание циркония, более чем в 7 раз превышающее перитектическое, определяют формирование в сплаве большой доли бинарных алюминидов Al_nZr с кубической решеткой $L1_2$.

4. В соответствии с правилами изоморфизма ниобий замещает цирконий в эквивалентных позициях кристаллической решетки. Его доля возрастает пропорционально содержанию в сплавах и увеличению температуры перегрева расплава.

Работа выполнена по госзаданию ИМЕТ УрО РАН и программе Президиума УрО РАН №18-10-3-28.

Результаты получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Урал-М» и ООО «ТЕСКАН», г. Санкт-Петербург.

Литература/ References

1. Захаров В.В. О легировании алюминиевых сплавов переходными металлами. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2017. No. 2 (740). С. 3—8.
Zakharov V.V. About alloying of aluminum alloys with transition metals. *Metal Sci. Heat Treatment*. 2017. Vol. 59. Iss. 1-2. P. 67—71. DOI: 10.1007/s11041-017-0104-2.
2. Поздняков А.В., Осипенкова А.А., Попов Д.А., Махов С.В., Напалков В.И. Влияние малых добавок Y, Sm, Gd, Hf и Er на структуру и твердость сплава Al—0,2%Zr—

0,1%Sc. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2016. No. 9 (735). С. 25—30.

Pozdnyakov A.V., Osipenkova A.A., Popov D.A., Makhov S.V., Napalkov V.I. Effect of low additions of Y, Sm, Gd, Hf and Er on the structure and hardness of alloy Al—0.2%Zr—0.1% Sc. *Metal Sci. Heat Treatment*. 2017. Vol. 58. Iss. 9-10. P. 537—542. DOI: 10.1007/s11041-017-0050-z.

3. Wu H., Wen S.P., Gao K.Y., Huang H., Wang W., Nie Z.R. Effect of Er additions on the precipitation strengthening of Al—Hf alloys. *Scripta Mater*. 2014. Vol. 87. P. 5—8. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2014.06.005.
4. Stan K., Litynska-Dobrzynska L., Ochyn P., Garzel G., Wierzbicka-Miernik A., Wojewoda-Budka J. Effect of Ti, Zr and Hf addition on microstructure and properties of rapidly solidified Al—Mn—Fe alloy. *J. Alloys Compd*. 2014. Vol. 615. P. S607—S611. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.11.160.
5. Ткачева О.Ю., Бродова И.Г., Архипов П.А., Зайков Ю.П. Влияние условий кристаллизации на структуру и модифицирующую способность Al—Sc сплавов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2016. No. 6. С. 55—64.
Tkacheva O.Yu., Brodova I.G., Arkhipov P.A., Zaikov Yu.P. Effect of crystallization conditions on structure and modifying ability of Al—Sc alloys. *Russ. J. Non-Ferr. Met*. 2017. Vol. 58. No. 7. P. 67—74. DOI: 10.3103/S1067821217010126.
6. Yu P., Yana M., Tomus D., Brice C.A., Bettles C.J., Muddle B., Qian M. Microstructural development of electron beam processed Al—3Ti—1Sc alloy under different electron beam scanning speeds. *Mater. Characterization*. 2018. Vol. 143. P. 43—49. DOI: 10.1016/j.matchar.2017.09.005.
7. Попова Э.А., Шубин А.Б., Котенков П.В., Пастухов Э.А., Бодрова Л.Е., Федорова О.М. Лигатурные сплавы Al—Ti—Zr, особенности их структурообразования. *Металлы*. 2012. No. 3. С. 3—8.
Popova E.A., Shubin A.B., Kotenkov P.V., Pastukhov E.A., Bodrova L.E., Fedorova O.M. Al—Ti—Zr master alloys: structure formation. *Russian metallurgy (Metally)*. 2012. No. 5. P. 357—361. DOI: 10.1134/S0036029512050126.
8. Попова Э.А., Котенков П.В., Шубин А.Б., Пастухов Э.А. Особенности структуры лигатурных сплавов Al—Hf—Sc. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2017. No. 5. С. 69—74.
Popova E.A., Kotenkov P.V., Shubin A.B., Pastukhov E.A. Peculiarities of the Al—Hf—Sc master alloys structure. *Russ. J. Non-Ferr. Met*. 2017. Vol. 58. No. 6. P. 639—643. DOI: 10.3103/S1067821217060086.
9. Popova E., Kotenkov P., Shubin A., Gilev I. Formation of Metastable Aluminides in Al—Sc—Ti (Zr, Hf) Cast Alloys. *Metal. Mater. Inter*. 2019. DOI: 10.1007/s12540-019-00397-x.

10. Попова Э.А., Котенков П.В., Шубин А.Б. Образование метастабильных алюминидов в сплавах системы Al—Hf—Ti. *Цветные металлы*. 2017. No. 11. С. 65—70. DOI: 10.17580/tsm.2017.11.12.
Popova E.A., Kotenkov P.V., Shubin A.B. Metastable aluminides formation in Al—Hf—Ti alloys. *Tsvetnye Metally*. 2017. No. 11. P. 65—70 (In Russ.).
11. Srinivasan S., Desch P.B., Schwarz R.B. Metastable Phases in the Al₃X (X = Ti, Zr, and Hf) Intermetallic System. *Scripta Metal. Mater.* 1991. Vol. 25. No. 11. P. 2513—2516. DOI: 10.1016/0956-716X(91)90059-A.
12. Malek P., Janeczek M., Smola B., Bartuska P., Plestil J. Structure and properties of rapidly solidified Al—Zr—Ti alloys. *J. Mater. Sci.* 2000. Vol. 35. P. 2625—2633. DOI: 10.1023/A:1004739718504.
13. Бродова И.Г., Замятин В.М., Попель П.С., Есин В.О., Баум Б.А., Моисеев А.И., Коршунов И.П., Топчий А.Л., Тихомиров Ю.Г., Поленц И.В. Условия формирования метастабильных фаз при кристаллизации сплавов Al—Zr. *Расплавы*. 1988. Т. 2. No. 6. С. 23—27.
Brodova I.G., Zamyatin V.M., Popel' P.S., Esin V.O., Baum B.A., Moiseev A.I., Korshunov I.P., Topchii A.L., Tikhomirov Yu.G., Polents I.V. Conditions of formation of metastable phases during crystallization of Al—Zr alloys. *Melts Moscow*. 1990. Vol. 2. No. 6. P. 441—445.
14. Norman A.F., Tsakirooulos P. Rapid solidification of Al—Hf alloys — solidification, microstructures and decomposition of solid-solutions. *Int. J. Rapid Solid.* 1991. Vol. 6. No. 3-4. P. 185—213.
15. Бродова, И.Г., Поленц И.В., Есин В.О., Лобов Б.М. Закономерности формирования литой структуры переохлажденных Al—Ti-сплавов. *Физика металлов и металловедение*. 1992. No. 1. С. 84—89.
Brodova I.G., Polents I.V., Esin V.O., Lobov E.M. On the formation of the cast structure of supercooled Al—Ti alloys. *Physics of Metals and Metallography*. 1992. No. 1. P. 63—67.
16. Knipling K.E., Dunand D.C., Seidman D.N. Nucleation and precipitation strengthening in dilute Al—Ti and Al—Zr alloys. *Metal. Mater. Trans. A*. 2007. Vol. 38A. P. 2552—2563. DOI: 10.1007/s11661-007-9283-6.
17. Carlsson A.E., Meschter P.J. Relative stability of L1₂, D0₂₂, and D0₂₃ structures in MA1₃ compounds. *J. Mater. Res.* 1989. Vol. 4. No. 5. P. 1060—1063. DOI: 10.1557/JMR.1989.1060.
18. Anthony de Luca, David N. Seidman, David C. Dunand. Effects of Mo and Mn microadditions on strengthening and over-aging resistance of nanoprecipitation-strengthened Al—Zr—Sc—Er—Si alloys. *Acta Mater.* 2019. Vol. 165. P. 1—14. DOI: 10.1016/j.actamat.2018.11.031.
19. Keith E. Knipling, Richard A. Karnesky, Constance P. Lee, David C. Dunand, David N. Seidman. Precipitation evolution in Al—0,1Sc, Al—0,1Zr and Al—0,1Sc—0,1Zr (at.%) alloys during isochronal aging. *Acta Mater.* 2010. Vol. 58. No. 15. P. 5184—5195. DOI: 10.1016/j.actamat.2010.05.054.
20. Dinc Erdeniz, Anthony De Luca, David N. Seidman, David C. Dunand. Effects of Nb and Ta additions on the strength and coarsening resistance of precipitation-strengthened Al—Zr—Sc—Er—Si alloys. *Mater. Characterization*. 2018. Vol. 141. P. 260—266. DOI: 10.1016/j.matchar.2018.04.051.
21. Yang Wang, Hongyu Liu, Xiaochun Ma, Ruizhi Wu, Jianfeng Sun, Legan Hou, Jinghuai Zhang, Xinlin Li, Milin Zhang. Effects of Sc and Zr on microstructure and properties of 1420 aluminum alloy. *Mater. Characterization*. 2019. Vol. 15. P. 241—247. DOI: 10.1016/j.matchar.2019.06.001.
22. Nhon Q. Vo, Davaadorj Bayansan, Amirreza Sanaty-Zadeh, Evander Ramos, David C. Dunand. Effect of Yb microadditions on creep resistance of a dilute Al—Er—Sc—Zr alloy. *Materialia*. 2018. Vol. 4. P. 65—69. DOI: 10.1016/j.mtla.2018.08.030.
23. Zhongxia Liu, Zijiong Li, Mingxing Wang, Yonggang Weng. Effect of complex alloying of Sc, Zr and Ti on the microstructure and mechanical properties of Al—5Mg alloys. *Mater. Sci. Eng. A*. 2008. Vol. 483-484. P. 120—122. DOI: 10.1016/j.msea.2006.09.166.
24. Murray J.L., Peruzzi A., Abriata J.P. The Al—Zr (aluminum-zirconium) system. *J. Phase. Equil.* 1992. 13 (3). P. 277—291. DOI: 10.1007/BF02667556.
25. Okamoto H. Phase diagrams for binary alloys. ASM International, Materials Park, 2002.

Трибологические характеристики и коррозионная стойкость покрытий, полученных методами электроискрового легирования, импульсного катодно-дугового испарения и гибридной технологии с использованием электродов TiCNiCr и TiCNiCr–Dy₂O₃

© 2020 г. А.Д. Сытченко, А.Н. Шевейко, Е.А. Левашов, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 12.12.19 г., доработана 17.01.20 г., подписана в печать 21.01.20 г.

С помощью методов электроискрового легирования (ЭИЛ), импульсного дугового испарения (ИДИ) и гибридной технологии ЭИЛ–ИДИ с использованием электродов TiCNiCr и TiCNiCr–Dy₂O₃, полученных методом порошковой металлургии, были нанесены одно- и двухслойные покрытия на подложки из стали 40X. Структура, элементный и фазовый составы электродов и покрытий исследовались с помощью растровой электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии и рентгенофазового анализа. Трибологические свойства покрытий определялись в результате испытаний по схеме «стержень–диск» в контакте с контртелом Al₂O₃ при нагрузках 1, 5 и 10 Н. Температура во время испытаний составляла 20 °С. Потенциал и плотность тока коррозии оценивались с помощью трехэлектродной ячейки с потенциостатом VoltaLab 50. Результаты показали, что электроды состоят из зерен TiC размером 12 мкм, твердого раствора Ni в Cr и, в случае легированного электрода, – частиц Dy₂O₃ размером до 5 мкм. ЭИЛ-покрытия имели малodefektnyyu мелкозернистую структуру, состоящую также из областей твердого раствора Ni и Cr в Fe и зерен TiC с максимальным размером 0,3 мкм. Покрытия с добавкой Dy₂O₃ обладали меньшим коэффициентом трения при нагрузках 1, 5 и 10 Н. Все покрытия при испытаниях в 1N растворе H₂SO₄ находились в устойчивом пассивном состоянии и обладали высокой коррозионной стойкостью: плотность тока коррозии покрытий минимум в 4 раза была меньше значений, полученных для подложки из стали 40X.

Ключевые слова: TiC, NiCr, Dy₂O₃, электроискровое легирование, импульсное катодно-дуговое испарение, покрытия, коэффициент трения, плотность тока коррозии.

Сытченко А.Д. – инженер Научно-учебного центра (НУЦ) СВС МИСиС–ИСМАН (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: alina-sytchenko@yandex.ru.

Шевейко А.Н. – науч. сотрудник НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: sheveyko@mail.ru.

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

Кирюханцев-Корнеев Ф.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры ПМиФП, вед. науч. сотрудник НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru.

Для цитирования: Сытченко А.Д., Шевейко А.Н., Левашов Е.А., Кирюханцев-Корнеев Ф.В. Трибологические характеристики и коррозионная стойкость покрытий, полученных методами электроискрового легирования, импульсного катодно-дугового испарения и гибридной технологии с использованием электродов TiCNiCr и TiCNiCr–Dy₂O₃. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. No. 2. С. 73–79. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-2-73-79.

Sytchenko A.D., Sheveyko A.N., Levashov E.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V.

Tribological characteristics and corrosion resistance of coatings obtained by electrospark alloying, pulsed cathodic arc evaporation and hybrid technology using TiCNiCr and TiCNiCr–Dy₂O₃ electrodes

Single- and two-layer coatings were deposited on 5140 steel substrates by electrospark alloying (ESA) and a combination of ESA technology and pulsed cathodic arc evaporation (PCAE) using TiCNiCr and TiCNiCr–Dy₂O₃ electrodes obtained by powder metallurgy. The structure, elemental and phase composition of electrodes and coatings were studied using scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, and X-ray phase analysis. Tribological properties of coatings were determined as a result of tests according

to the «pin-on-disk» scheme in contact with the Al_2O_3 counterbody at loads of 1, 5, and 10 N. The temperature during the tests was 20 °C. The potential and density of corrosion current were determined using a three-electrode cell with a VoltaLab 50 potentiostat. The results showed that electrodes consist of 12 μm TiC grains, a solid solution of Ni in Cr, and Dy_2O_3 up to 5 μm in size in case of a doped electrode. ESA coatings had a low-defect fine-grained structure consisting of regions of a solid solution of Ni and Cr in Fe and TiC grains with a maximum size of 0.3 μm . Coatings with the addition of Dy_2O_3 had a lower friction coefficient at loads of 1, 5, and 10 N. All coatings during the tests in the H_2SO_4 1N solution were in a stable passive state and featured high corrosion resistance: corrosion current density of the coatings was at least 4 times lower than the values obtained for the 5140 steel substrate.

Keywords: TiC, NiCr, Dy_2O_3 , electro-spark alloying, pulsed cathodic arc evaporation, coatings, friction coefficient, corrosion current density.

Sytchenko A.D. – Engineer, Scientific-Educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN (119049, Russia, Leninskii pr., 4). E-mail: alina-sytchenko@yandex.ru.

Sheveyko A.N. – Researcher, Scientific-Educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN. E-mail: sheveyko@mail.ru.

Levashov E.A. – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Acad. of Russian Academy of Natural Science, Head of Scientific-Educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN, Head of the Department of powder metallurgy and functional coatings (PM&FC), NUST «MISIS». E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. – Cand. Sci. (Tech.), Associate prof., Department of PM&FC; Leading researcher of Scientific-Educational of Centre SHS MISIS–ISMAN. E-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru.

Citation: Sytchenko A.D., Sheveyko A.N., Levashov E.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. Tribological characteristics and corrosion resistance of coatings obtained by electrospark alloying, pulsed cathodic arc evaporation and hybrid technology using TiCNiCr and TiCNiCr– Dy_2O_3 electrodes. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 2. P. 73–79 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-2-73-79.

Введение

В области создания защитных покрытий, повышающих износо-, жаро- и коррозионную стойкость изделий, перспективным направлением является разработка безвольфрамовых твердых сплавов на основе TiC [1, 2]. Они состоят из твердой фазы TiC, окруженной металлическим связующим (Ni). В таких материалах карбидные зерна обеспечивают высокие механические свойства, а никелевая матрица улучшает прочностные характеристики и коррозионную стойкость [3–5]. Дополнительное введение хрома в композиционный материал повышает механические и трибологические характеристики, а также жаростойкость покрытий [6]. Введение 1–2 % боридов в состав электродов TiC–Ni улучшает физико-химические показатели легированного слоя, снижает шероховатость и повышает его износостойкость [7].

Важно отметить, что добавки керамических наночастиц в состав электродных материалов приводят к модификации их структуры, повышают твердость (на 20 %) и трещиностойкость (на 40 %) [8], что важно для увеличения срока службы электродов. Легирование покрытий на основе TiC редкоземельными металлами и их оксидами позволяет модифицировать структуру, снизить коэффициент трения и повысить механические свойства покрытий [9, 10].

Ранее нами было показано, что введение Eu_2O_3 в состав электродов TiCNiCr позволяет повысить их прочностные характеристики [11], скорость роста покрытий [12], а также механические и трибологические свойства покрытий [13]. В настоящей работе были увеличены (в 4 раза) концентрации хрома и никеля по сравнению с предыдущими исследованиями. Перспективным для нанесения покрытий является метод импульсного катодно-дугового испарения [12] с использованием данных электродов, впервые предложенный в работе [14].

Оксид диспрозия находит широкое применение в качестве оптических слоев [15, 16], а также антикоррозионных покрытий [17]. Известны случаи положительного влияния Dy_2O_3 на трибологические свойства покрытий. Авторы [18] объясняют это тем, что частицы Dy_2O_3 в зоне трибоконтакта служат твердым смазочным материалом, который способствует снижению коэффициента трения и увеличению износостойкости покрытий.

Целью настоящей работы являлось получение покрытий с использованием электродов TiCNiCr и TiCNiCr– Dy_2O_3 по технологии электроискрового легирования (ЭИЛ), а также исследование влияния осаждения верхнего слоя методом импульсного дугового испарения (ИДИ) на структуру и свойства электроискровых покрытий.

Материалы и методы исследований

В качестве исходных компонентов для изготовления электродов использовались порошки, состав которых приведен в табл. 1.

Порошки смешивали в планетарной центробежной мельнице Активатор-2S в атмосфере аргона в течение 5 мин и прессовали на гидравлическом прессе при давлении 200 МПа. Полученные брикеты размером 5×5×42 мм и 10×10×75 мм спекали в засыпке из Al₂O₃ в вакуумной печи ВЭ-3-16 (ООО «НПП ВакЭТО», Россия) при температуре 1450 °С в течение 60 мин. В качестве подложек использовали полированные стальные диски марки 40X (аналог стали 5140) размером Ø 30×5 мм. Перед нанесением покрытия подложки подвергали ультразвуковой очистке в C₃H₈O в течение 5 мин на установке УЗДН-2Т.

Покрывают наносили с помощью установки на базе откачивающей системы УВН-2М (Россия), состоящей из трехпозиционного модуля ЭИЛ, который приспособлен к работе в вакууме и различных газовых средах, и блока ИДИ. Процесс легирования проводили в среде Ag (99,9995%) в режиме обратной полярности (электрод—катод) при следующих параметрах обработки: напряжение — 100 В, частота следования импульсов — 100 Гц, давление — 30 Па, длительность импульса — 50 мкс, количество проходов — 10.

При осуществлении процесса ИДИ давление рабочего газа (Ar) составляло 0,5 Па, остаточное давление — 2·10⁻² Па, напряжение разряда колебалось в диапазоне от 160 до 200 В, напряжение и частота поджига — 15 кВ и 10 Гц соответственно. Перед нанесением покрытий подложки проходили очистку путем подачи на них отрицательного напряжения смещения (2 кВ) в среде аргона в течение 5 мин.

Морфологию, элементный и фазовый составы электродов и покрытий определяли с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ), энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) на микроскопе Hitachi S-3400N (Япония) с приставкой

Noran 7 Thermo и рентгенофазового анализа (РФА) на приборе AXS D8 ADVANCE («Bruker», Германия) с использованием CuK_α-излучения.

Трибологические испытания по определению коэффициента трения проводили на высокотемпературном трибометре CSM Instruments (Швейцария) по схеме «стержень—диск» с помощью шарика из Al₂O₃ диаметром 6 мм при нагрузке 1 Н (для ЭИЛ- и ИДИ-образцов), 5 и 10 Н (для ЭИЛ-образцов). Для определения шероховатости и исследования дорожек износа покрытий использовали оптический профилометр WYKO NT 110.

Электрохимические свойства покрытий оценивали с помощью трехэлектродной ячейки с потенциостатом VoltaLab 50 («Radiometer Analytical», Франция). Испытания проводили в растворе 1N H₂SO₄ с использованием эталонного Ag/AgCl-электрода и вспомогательного Pt-электрода. Все потенциалы были пересчитаны относительно стандартного водородного электрода. Плотность тока коррозии была рассчитана с использованием формулы Тафеля.

Результаты и их обсуждение

Структура и состав электродов и покрытий

Полученные методом РЭМ снимки электродов TiCNiCr и TiCNiCr—Dy₂O₃ показаны на рис. 1. Видно, что они состоят из зерен TiC (темные участки на микрофотографиях), твердого раствора Ni в Cr (серые участки) и Dy₂O₃ (белые области) в случае легированного электрода. Размеры зерен карбида титана для электродов достигали 12 мкм, а частиц Dy₂O₃ — около 5 мкм.

Микроструктура электроискровых покрытий, полученных с использованием электродов TiCNiCr и TiCNiCr—Dy₂O₃, показана на рис. 2. Видно, что она типична для ЭИЛ-покрытий и имеет небольшое количество дефектов (поры и конденсированные брызги расплавленного материала). Покрытия обладают идентичным рельефом.

Образцы, полученные с помощью электрода TiCNiCr, имеют следующий состав, ат. %: 16,0 Ti, 34,0 С, 8,0 Cr, 4,6 Ni и 37,4 Fe. В случае использования допированного электрода покрытие содержит, ат. %: 17,9 Ti, 25,9 С, 8,3 Cr, 3,1 Ni, 29,4 Fe, 13,0 О и 2,4 Dy. Оксид диспрозия распределен по границам капель на поверхности покрытия, что можно объяснить меньшей плотностью Dy₂O₃ по сравнению с другими элементами покрытия. В нашей предыдущей работе [13] было показано, что Eu₂O₃

Таблица 1

Состав порошков для изготовления электродов

Электрод	Содержание, ат. %			
	TiC	Ni	Cr	Dy ₂ O ₃
TiCNiCr	50	16,7	33,3	—
TiCNiCr—Dy ₂ O ₃	50	16,3	32,7	1,0

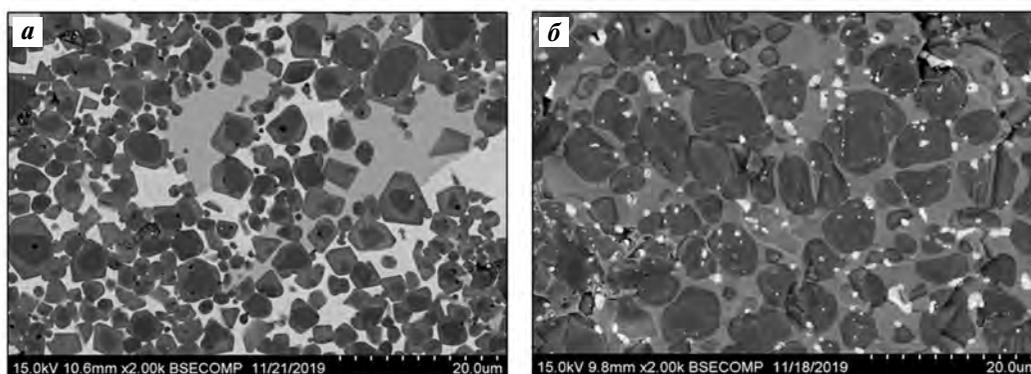


Рис. 1. Структура электродов TiCNiCr (а) и TiCNiCr–Dy₂O₃ (б)

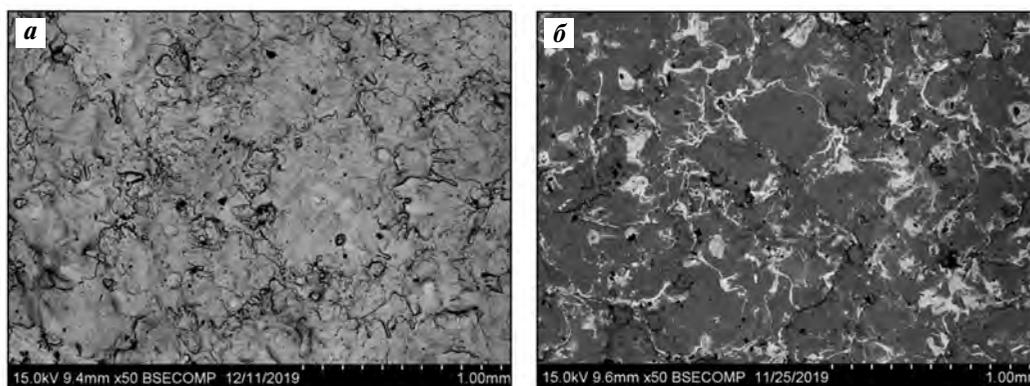


Рис. 2. СЭМ-изображения микроструктуры поверхности электроосновных покрытий, полученных электродами TiCNiCr (а) и TiCNiCr–Dy₂O₃ (б)

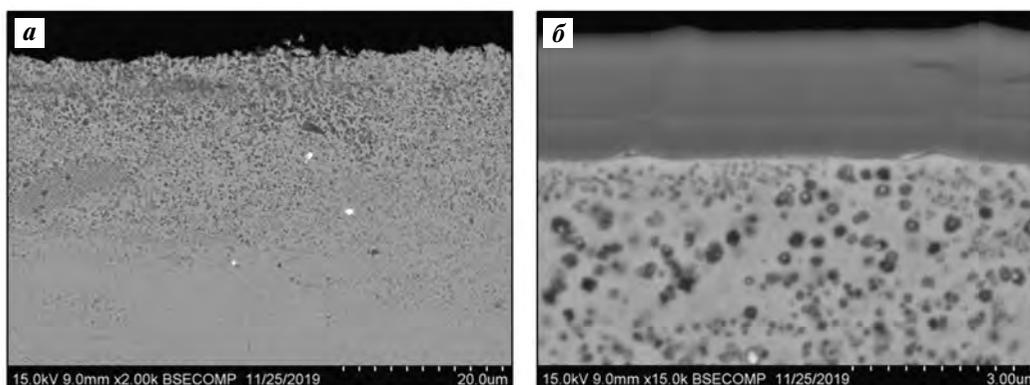


Рис. 3. СЭМ-изображения поперечных шлифов покрытий, полученных методом ЭИЛ (а) и ЭИЛ–ИДИ (б) с применением электрода TiCNiCr–Dy₂O₃

находится по большей части на границе подложка—покрытие. Такую разницу в распределении фаз можно объяснить более высоким количеством металлических компонентов (Ni и Cr) в составе электрода TiCNiCr–Dy₂O₃, при плавлении которого материал переносится через жидкую фазу. В случае использования электрода с добавкой Eu₂O₃ и с меньшей концентрацией Ni и Cr частицы переносятся через твердую фазу.

Из рис. 3 видно, что покрытия имеют мелкозернистую структуру: минимальный размер зерен TiC составлял около 30 нм, максимальный — 3 мкм, а оксида диспрозия — порядка 1 мкм. Анализ поперечных шлифов показал, что ЭИЛ-покрытия состоят из темных зерен карбида титана, серых участков, соответствующих твердому раствору Ni и Cr в Fe, и белых зерен Dy₂O₃ (в случае допированного покрытия). Размер прослоек находился в

диапазоне от 40 нм до 2,5 мкм. Толщина покрытий TiCNiCr—Dy₂O₃ составляла около 30 мкм. Покрытие, полученное методом ИДИ, имело равномерную структуру без выраженных столбчатых элементов. Состав верхнего слоя, определенный методом ЭДС, следующий, ат. %: 34,9 Ti, 9,0 C, 22,5 Cr, 18,2 Ni, 8,1 O и 5,9 Dy, а его толщина составляла 2,2 мкм.

Результаты РФА (рис. 4) подтверждают данные ЭДС для покрытий, полученных с помощью базового электрода и электрода с добавкой Dy₂O₃. Пики, соответствующие плоскостям (110), (220) и (310), принадлежат фазе α -Fe. Для обоих образцов наблюдаются пики, связанные с отражениями от плоскостей (111), (200), (220), (311), (222) и (400) ГЦК-фазы на основе карбида титана. Также в покрытиях присутствуют пики твердого раствора никеля и хрома в железе — Fe (NiCr). На рентгенограммах покрытий, полученных с помощью допированного электрода, выявляются пики, связанные с отражением от плоскостей (321), (400), (411) и (444) Dy₂O₃.

Размер кристаллитов карбида титана, определенный из уширения линий (111) и (200), для всех покрытий не отличался и составлял 22 и 18 нм соответственно. Размер кристаллитов Dy₂O₃ находился в интервале от 6 до 30 нм.

Для покрытия, полученного ИДИ, были найдены пики ГЦК-фазы на основе TiC, связанные с отражениями от плоскостей (111) и (200). Размер кристаллитов карбида титана был порядка 2 нм.

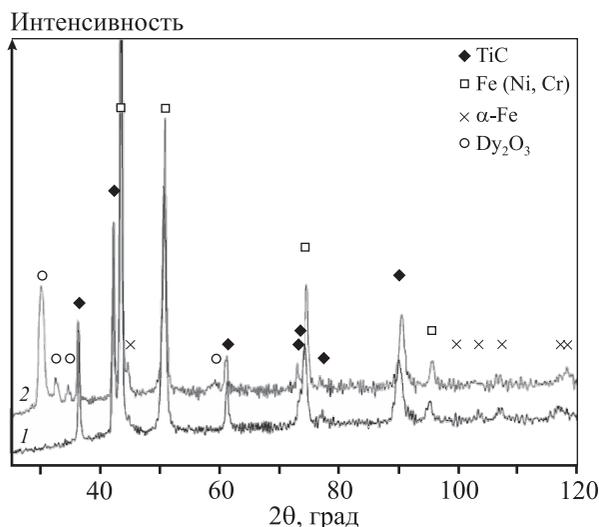


Рис. 4. Результаты РФА покрытий, полученных с помощью электродов TiCNiCr (1) и TiCNiCr—Dy₂O₃ (2)

Трибологические свойства покрытий

Согласно результатам трибологических испытаний, приведенным на рис. 5 и 6, коэффициент трения (f) ЭИЛ-покрытия, полученного с использованием электрода TiCNiCr, при нагрузке $P = 1$ Н был стабилен на протяжении дистанции $l = 0 \div 150$ м и составил 0,18. На дистанции 150—200 м среднее значение f составило 0,25. Образец электроискрового покрытия с добавкой Dy₂O₃ обладал меньшим коэффициентом трения (0,11), чем недопированное покрытие, при $P = 1$ Н.

В случае нагрузки 5 Н величина f базового покрытия в интервале от 0 до 100 м плавно возрастала с 0,13 до 0,27, после чего резко повышалась до 0,66. У образца с Dy₂O₃ коэффициент трения плавно увеличивался от 0,11 до 0,3 на протяжении дистанции 0—150 м, а за следующие 50 м он вырос до 0,6.

При $P = 10$ Н показатель f недопированного покрытия за первые 30 м изменился от 0,12 до 0,75, износ покрытия наблюдался после 30 м испытания ($f = 0,7 \div 0,8$). При проведении исследований покрытия, полученного с помощью электрода TiCNiCr—Dy₂O₃, величина f при нагрузке 10 Н стремительно возрастала от 0,13 до 0,73 на дистанции 0—60 м, а затем, в результате действия продуктов износа, снизилась и на протяжении оставшейся дистанции находилась в пределах 0,64—0,67. Выход на повышенный коэффициент трения при нагрузках 5 и 10 Н для электроискровых покрытий с добавкой Dy₂O₃ происходит позже (на расстоянии 50 и 30 м)

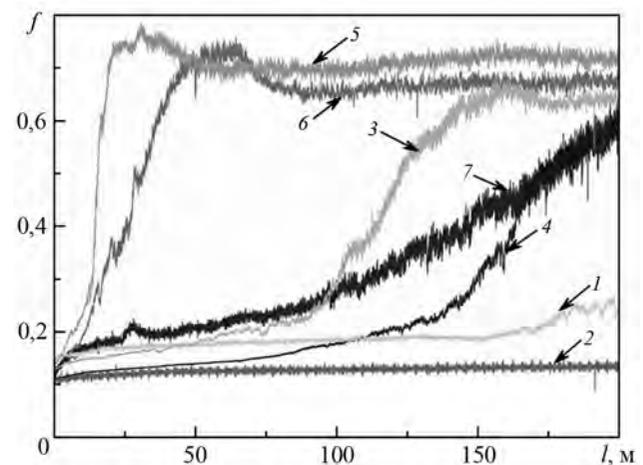


Рис. 5. График зависимости коэффициента трения от дистанции покрытий TiCNiCr при нагрузках 1 Н (1), 5 Н (3) и 10 Н (5), TiCNiCr—Dy₂O₃ при 1 Н (2), 5 Н (4) и 10 Н (6) и ЭИЛ—ИДИ-покрытия при 1 Н (7)

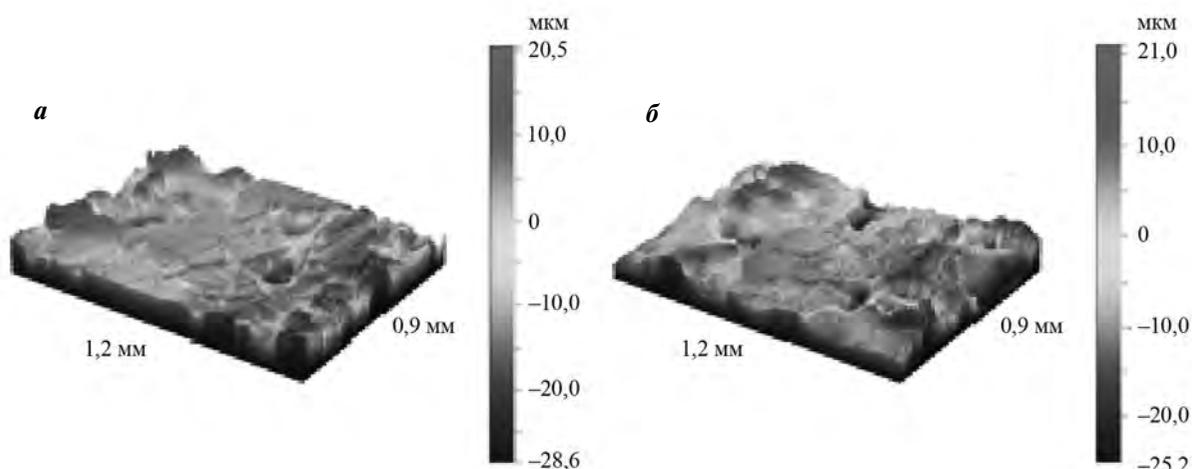


Рис. 6. Дорожки износа базового покрытия (а) и покрытия с добавкой Dy₂O₃ (б) при нагрузке 10 Н

по сравнению с базовым покрытием, что свидетельствует об их более высокой износостойкости за счет использования допированного электрода. Для многослойного покрытия с добавкой Dy₂O₃ при $P = 1$ Н наблюдался низкий (на уровне 0,14) показатель трения до 80 м, однако по достижении дистанции 200 м он вырос до 0,6.

Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что однослойное ЭИЛ-покрытие имеет низкий коэффициент трения при нагрузках 1 Н, в то время как верхний слой увеличивает его в 1,5 раза. У многослойного покрытия наблюдается более плавный рост f в результате удаления продуктов износа из зоны контакта. Износ покрытий не удалось определить из-за высокой шероховатости поверхности ($R_a = 6,0 \div 7,2$ мкм).

Коррозионная стойкость покрытий

Поляризационные кривые в полулогарифмических координатах для подложки, образца сравнения (нержавеющая сталь X18H10T), однослойных и многослойных покрытий представлены на рис. 7. Видно, что при потенциалах положительнее 1,75 В для всех образцов наблюдался пробой пассивной пленки. Отметим, что потенциал коррозии всех покрытий, нанесенных на стальную подложку, соответствует свободному потенциалу коррозии железа (-190 В). Это связано с тем, что электролит через трещины и дефекты покрытия доходит до подложки, и происходит обильное растворение ее компонентов. Покрытия, полученные методом ЭИЛ с помощью электродов TiCNiCr и TiCNiCr–Dy₂O₃, имели близкие значения плотности тока коррозии $I_{кор} = 0,20$ и $0,19$ мА/см² соответственно (табл. 2). Все покры-

тия в 1Н растворе H₂SO₄ находились в устойчивом пассивном состоянии.

Плотности тока коррозии однослойных покрытий в 5,5 раза ниже значений, полученных для подложки (1,1 мА/см²). Осаждение верхнего

Таблица 2
Потенциал и плотность тока коррозии сплавов и покрытий в 1N H₂SO₄

Образец	$E_{кор}$, МВ	$I_{кор}$, мА/см ²
Сталь 40X (подложка)	-235	1,1
Сталь X18H10T	+470	0,001
TiCNiCr (ЭИЛ)	-168	0,20
TiCNiCr–Dy ₂ O ₃ (ЭИЛ)	-178	0,19
TiCNiCr (ЭИЛ–ИДИ)	-195	0,26

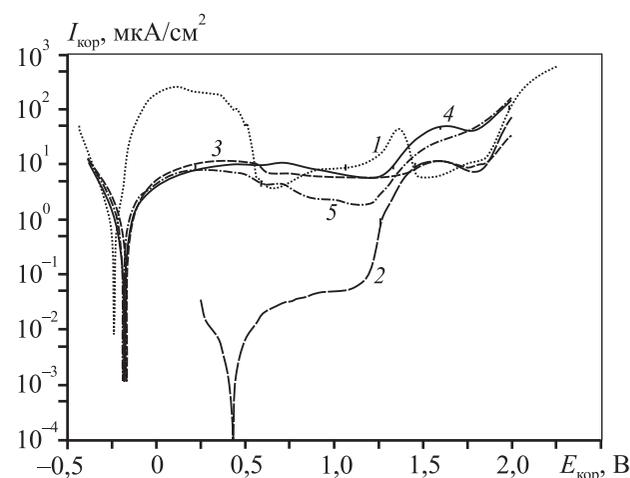


Рис. 7. Поляризационные кривые для подложки 40X (1), стали X18H10T (2), ЭИЛ-покрытий, осажденных с помощью электродов TiCNiCr (3) и TiCNiCr–Dy₂O₃ (4) и многослойного покрытия (5)

дугового слоя TiCNiCr привело к повышению величины $I_{кор}$ на 30 %. У многослойных покрытий $I_{кор} = 0,26$ мА/см², что в 4 раза ниже, чем у подложки. Потенциал коррозии после осаждения однослойных и многослойных покрытий становился более положительным и приближался к значению $E_{кор}$ нержавеющей стали X18H10T.

Заключение

Методом ЭИЛ и комбинированной технологией ЭИЛ—ИДИ с использованием электродов TiCNiCr и TiCNiCr—Dy₂O₃ были получены покрытия на стальной (марки 40X) подложке. Они содержали фазу TiC, прослойку из твердого раствора Ni и Cr в Fe, а также Dy₂O₃ (электрод TiCNiCr—Dy₂O₃). Введение оксида диспрозия привело к снижению коэффициента трения минимум на 30 % и не оказало заметного влияния на коррозионную стойкость.

Установлено, что осаждение одно- и многослойных покрытий способствует снижению плотности тока коррозии подложки как минимум в 4 раза. Полученные покрытия могут использоваться для повышения трибологических характеристик и коррозионной стойкости ответственных деталей машин.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект No 15-19-00203-П).

Авторы признательны Н.В. Швындиной (НИТУ «МИСиС») за помощь в проведении структурных исследований покрытий.

Литература/References

1. Wang X., He X., Guo H. Influence of Mo on the microstructure and mechanical properties of TiC-based cermets. *Rare Met.* 2010. Vol. 29. P. 346—350.
2. Levinskii Yu.V., Petrov A.P. Tungsten-free hard alloys based on titanium carbide. *Inorg. Mater.* 2000. Vol. 36. P. 24—27.
3. Rajabi A., Ghazali M.J., Syarif J., Daud A.R. Development and application of tool wear: A review of the characterization of TiC-based cermets with different binders. *Chem. Eng. J.* 2014. Vol. 255. P. 445—452.
4. Liu Z., Tian J., Li B., Zhao L. Microstructure and mechanical behaviors of in situ TiC particulates reinforced Ni matrix composite. *Mater. Sci. Eng. A.* 2010. Vol. 527. P. 3898—3903.
5. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Shvindina N.V., Levashov E.A., Shtansky D.V. Comparative study of Ti—C—Ni—Al, Ti—C—Ni—Fe, and Ti—C—Ni—Al/Ti—C—Ni—Fe coatings produced by magnetron sputtering, electro-spark deposition, and a combined two-step process. *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44. P. 7637—7646.
6. Andreev A.V., Litovchenko I.Y., Korotaev A.D., Borisov D.P. Thermal stability of Ti—C—Ni—Cr and Ti—C—Ni—Cr—Al—Si nanocomposite coatings. *J. Phys. Conf. Ser.* 2015. Vol. 652. No. 012057.
7. Nikolenko S.V., Verkhoturov A.D., Syui N.A., Kuz'michev E.N. Influence of electrospark discharge parameters on roughness and microabrasive wear of steel 45 surface after ESA by TiC-based electrodes. *Surf. Eng. Appl. Electr.* 2016. Vol. 52. P. 342—349.
8. Levashov E.A., Malochkin O.V., Kudryashov A.E., Gammel F., Suchentrunk R. Effects of nanocrystalline powders additions on the characteristics of combustion process, phase and structure-formation, and properties of SHS alloys on titanium carbide base. *J. Mater. Synth. Process.* 2002. Vol. 10. P. 231—236.
9. Quazi M.M., Fazal M.A., Hasee A.S.M.A., Yusof F., Masjuki H.H., Arslan A. Effect of rare earth elements and their oxides on tribo-mechanical performance of laser claddings: A review. *J. Rare Earths.* 2016. Vol. 34. P. 549—564.
10. Zhu R., Li Z., Li X., Sun Q. Microstructure and properties of the low-power-laser clad coatings on magnesium alloy with different amount of rare earth addition. *Appl. Surf. Sci.* 2015. Vol. 353. P. 405—413.
11. Kiryukhantsev-Korneev F.V., Sytchenko A.D., Kudryashov A.E., Levashov E.A. Protective coatings produced by electro-spark deposition with TiCNiCr—(Eu₂O₃) electrodes. *CIS Iron Steel Rev.* 2018. Vol. 16. P. 57—62.
12. Kiryukhantsev-Korneev Ph., Sytchenko A., Sheveyko A., Vorotilo S. Deposited by pulsed cathodic arc evaporation in Ar, N₂, and C₂H₄ environments using the TiC—NiCr—Eu₂O₃ cathode. *Coatings.* 2019. Vol. 9. P. 230—243.
13. Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Сытченко А.Д., Левашов Е.А. Сравнительное исследование электроискровых покрытий, полученных с использованием электродов TiC—NiCr и TiC—NiCr—Eu₂O₃. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2019. No. 5. С. 67—78.
14. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sytchenko A.D., Levashov E.A. Comparative study of electrospark alloying coatings formed using TiC—NiCr and TiC—NiCr—Eu₂O₃ electrodes. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2019. Vol. 60. No. 6. P. 662—672.
15. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Kuptsov K.A., Novikov A.V., Shtansky D.V. Ti—Cr—B—N coatings prepared by pulsed cathodic-arc evaporation of ceramic TiCrB target produced by SHS. *Prot. Met. Phys. Chem. of Surf.* 2013. Vol. 49. P. 677—681.
16. Dong X., Cheng X.L., Zhang X.F., Sui L.L., Xu Y.M., Gao S. A novel coral-shaped Dy₂O₃ gas sensor for high sensitivity NH₃ detection at room temperature. *Sens Actuators. B.* 2018. Vol. 255. P. 1308—1315.
17. Wei C.C. Transparent ceramics for lighting. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 29. P. 237—244.
18. Ramay S.M., Saleem M. Magnetron sputtered Dy₂O₃ with chromium and copper contents for antireflective thin films with enhanced absorption. *J. Rare Earths.* 2019. Vol. 37. P. 989—994.
19. Liu X., Huang W. Preparation and tribological performance of electrodeposited Ni—TiB₂—Dy₂O₃ composite coatings. *J. Rare Earths.* 2009. Vol. 27. P. 480—485.

ЛОГИНОВОЙ ИРИНЕ ВИКТОРОВНЕ – 70 ЛЕТ



3 апреля 2020 г. исполнилось 70 лет доктору технических наук, профессору кафедры металлургии цветных металлов Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина (г. Екатеринбург) Логиновой Ирине Викторовне. Вся ее трудовая жизнь связана с этим вузом (УПИ, УГТУ–УПИ, УрФУ). После окончания института в 1972 г. Ирина Викторовна работала на кафедре металлургии легких металлов, пройдя путь от инженера, старшего инженера, ассистента, младшего научного сотрудника, старшего преподавателя. В декабре 1997 г. она успешно защитила кандидатскую диссертацию и с марта 1998 г. плодотворно трудилась в должности доцента, а затем и профессора кафедры. Более 10 лет она исполняла обязанности ученого секретаря кафедры.

Ирина Викторовна активно занимается учебной и методической работой, научными исследованиями в области разработки комплексной технологии переработки бокситового сырья и интенсификации технологических процессов глиноземного производства. Она постоянно участвует в международных конференциях, руководит секцией глиноземного производства на Высших алюминиевых курсах (г. Красноярск), проводит курсы повышения квалификации на глиноземных заводах.

И.В. Логиновой опубликовано более 100 научных работ и 6 учебно-методических пособий, а также 5 авторских свидетельств на изобретение и 10 патентов РФ. Она является членом диссертационного совета УрФУ и руководителем магистерских и аспирантских выпускных работ и кандидатских диссертаций.

Деятельность Ирины Викторовны отмечена почетным знаком «Изобретатель СССР», почетным знаком Министерства образования РФ «За развитие научно-исследовательской работы студентов», а также почетным званием «Ветеран университета».

Сотрудники кафедры металлургии цветных металлов УрФУ поздравляют юбиляра и желают ей крепкого здоровья, благополучия и дальнейших творческих успехов.

Вышел в свет учебник **«Твердые сплавы»** (авторы: Панов В.С., Коняшин И.Ю., Левашов Е.А., Зайцев А.А.) – издательский дом НИТУ «МИСиС», 2019 г., 398 с.

Даны современные представления о теории и практике твердых сплавов, рассмотрены общие и специальные вопросы технологии производства современных спеченных твердых сплавов, их структурные особенности и свойства. Изложены физико-химические основы получения материалов нового поколения, в том числе наноструктурированных, иерархических, функционально-градиентных твердых сплавов. Освещены технологические процессы получения исходных порошков карбидов, твердосплавных смесей и изделий из них, а также методы контроля полуфабрикатов и готовых изделий. Проанализированы фундаментальные основы металловедения, особенности формирования структуры твердых сплавов, технологии нанесения износостойких покрытий. Даны области применения твердых сплавов в различных отраслях промышленности.

Заказать учебник можно по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, издательский дом НИТУ «МИСиС», а также по телефонам: (495) 638-44-16, (495) 638-44-43.

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»

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 на журнал в печатной и электронной формах осуществляется через:

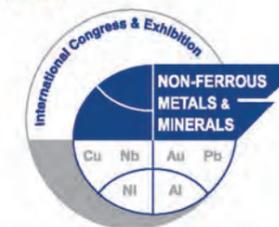
- агентство «Урал-Пресс» www.ural-press.ru
- редакцию по заявке на адреса podpiska@kalvis.ru, info@kalvis.ru



XII МЕЖДУНАРОДНЫЙ КОНГРЕСС И ВЫСТАВКА «ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ И МИНЕРАЛЫ»

в составе:

**XXVI «АЛЮМИНИЙ СИБИРИ»
XVI «ЗОЛОТО СИБИРИ»
XIV «МЕТАЛЛУРГИЯ ЦВЕТНЫХ, РЕДКИХ
и БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ»**



**7-11
СЕНТЯБРЯ
2020**

Красноярск,
РОССИЯ

ДЕЛОВАЯ ПРОГРАММА:

- ВЫСТАВКА оборудования, материалов и технологий для горно-металлургической промышленности
- ПЛЕНАРНОЕ ЗАСЕДАНИЕ КОНГРЕССА
- УСТАНОВОЧНЫЕ ЛЕКЦИИ по производству глинозема и алюминия, углеродным материалам, литью алюминия и сплавов
- МОЛОДЕЖНЫЙ ФОРУМ
- ПАНЕЛЬНЫЕ ДИСКУССИИ, СЕМИНАРЫ И КРУГЛЫЕ СТОЛЫ



- СЕКЦИИ НАУЧНЫХ КОНФЕРЕНЦИЙ:
 - Минерально-сырьевая база цветных и благородных металлов
 - Технологии обогащения цветных, редких и благородных металлов
 - Металлургия цветных, редких и благородных металлов
 - Производство глинозема
 - Получение алюминия
 - Углеродные материалы
 - Литье и обработка давлением алюминия и сплавов
 - Металловедение и термообработка («Биронтовские чтения»)
- ПРОИЗВОДСТВЕННЫЕ ЭКСКУРСИИ на металлургические и горные предприятия Красноярского края и соседних регионов
- КУЛЬТУРНАЯ ПРОГРАММА



ОРГАНИЗАТОРЫ



ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ:

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

БУДЕМ РАДЫ ПРИВЕТСТВОВАТЬ ВАС СРЕДИ УЧАСТНИКОВ КОНГРЕССА И ВЫСТАВКИ!