

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

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ
Ц
М **Ц** **В** **Е** **Т** **Н** **А** **Я**
М **Е** **Т** **А** **Л** **Л** **У** **Р** **Г** **И** **Я**

2021 Том 27 № 2

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Izvestiya
Non-Ferrous Metallurgy

Scientific and Technical Journal

2021 Vol. 27 № 2



Известия вузов. Цветная металлургия. 2021. Т. 27. № 2

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

ЦВЕТНАЯ

Том 27, № 2

МЕТАЛЛУРГИЯ

2021

IZVESTIYA. NON-FERROUS METALLURGY

Научно-технический журнал

Основан в 1958 г. Выходит 6 раз в год

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: 119991, Москва, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС» (корп. 4г, оф. 203)

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС», редакция журнала «Известия вузов. Цветная металлургия» (яч. 164)

Тел.: (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@misis.ru

Интернет: <http://cvmet.misis.ru>

Ведущий редактор: Соснина О.В.

Выпускающий 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. 9,5

Подписано в печать 15.04.2021 г.

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



© НИТУ «МИСиС», ООО «Калвис», 2000 г.

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

© «Известия вузов. Цветная металлургия», 2021 г.

Учредители

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»»

Адрес: 119991, Москва, Ленинский пр-т, 4
<http://www.misis.ru>

ООО «Калвис» (издательство)

Фактический адрес: 119991, Москва, Ленинский пр-т, 4 (корп. 4г, оф. 405)

Почтовый адрес: 119991, Москва, а/я 28 для ООО «Калвис»
<http://www.kalvis.ru>

Главный редактор

Лавашов 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

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

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

Мамяченко 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., АО «Архминерал-Ресурс», Москва

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

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

Салищев Г.А. — докт. техн. наук, проф., НИУ «БелГУ», Белгород

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

Страумал Б.Б. — докт. физ.-мат. наук, проф., ИФТТ РАН, Черногоровка, 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

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

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

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

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

Yücel Onuralp — Prof., Dr., Istanbul Technical University, Maslak, Istanbul, Turkey

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

Vol. 27, № 2 2021

IZVESTIYA. NON-FERROUS METALLURGY

Scientific and Technical Journal
Founded in 1958
6 numbers per year

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, NUST «MISIS», Leninskii pr., 4g, Moscow, 119991 Russia

Address for correspondence: «Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya (box 164), NUST «MISIS», Leninskii pr., 4, Moscow, 119991 Russia

Phone: (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@misis.ru

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

Leading editor: Sosnina O.V.

Executive editor: Kudina 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 9,5

Signed print 15.04.2021

Certificate of registration No. 015842 (13.03.1997)

Re-registration PI No. FS77-79229 (25.09.2020)



© NUST «MISIS», LLC «Kalvis», 2000

© «Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya», NUST «MISIS», LLC «Kalvis», 2000

© «Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya», 2021

Founders

National University of Science and Technology «MISIS»

Address: NUST «MISIS», Leninskii pr. 4, Moscow, 119991 Russia

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

LLC «Kalvis» (Publisher)

Actual address: off. 405, Leninskii pr., 4g, Moscow, 119991 Russia

Address for correspondence: p/o box 28, LLC «Kalvis», Moscow, 119991 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

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

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

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

Medvedev A.S. – Prof., Dr. Sci., JSC «Arcmineral-Resource», Moscow, Russia

Naboichenko S.S. – Prof., Dr. Sci., Corresponding Member of RAS, Ural Federal University, Ekaterinburg, 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, Ekaterinburg, Russia

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

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

Salishchev G.A. – Prof., Dr. Sci., Belgorod National Research University, Belgorod, Russia

Shtansky D.V. – 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. – Prof., 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,

Ekaterinburg, Russia

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

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

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

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

Yücel Onuralp – Prof., Dr., Istanbul Technical University, Maslak, Istanbul, Turkey

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

Ekaterinburg, 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 Мансуров З.А., Супиева Ж.А., Елеуов М.А., Таурбеков А.Т., Павленко В.В., Смагулова Г.Т.**
Экспериментальное исследование закономерностей электрохимической сорбции/десорбции ионов золота (III)

Литейное производство

- 14 Куликов Б.П., Безруких А.И., Сидельников С.Б., Бондаренко Д.Н., Баранов В.Н., Лопатина Е.С., Старцев А.А., Степаненко Н.А, Надолько А.С.**
Разработка технологии получения титансодержащей прутковой лигатуры для модифицирования алюминиевых сплавов
- 25 Баженов В.Е., Титов А.Ю., Шкалей И.В., Санников А.В., Никитина А.А., Плисецкая И.В., Базлов А.И., Мезрин А.М., Колтыгин А.В.**
Влияние скорости охлаждения на структуру и свойства бронзы BrO10C2H3
- 40 Чикова О.А., Вьюхин В.В., Цепелев В.С.**
Влияние перегрева расплава на литую структуру сплавов Al–Sn

Обработка металлов давлением

- 49 Пилипенко С.В.**
Гипотеза о характере искажения формы поперечного сечения ручья калибра в станах при безэмульсионной прокатке труб

Металловедение и термическая обработка

- 56 Рогачев С.О., Наумова Е.А., Карелин Р.Д., Андреев В.А., Перкас М.М., Юсупов В.С., Хаткевич В.М.**
Структура и механические свойства эвтектического алюминиевого сплава Al–Ca–Mn–Fe–Zr–Sc после теплого равноканального углового прессования
- 66 Басков Ф.А., Сентюрина Ж.А., Логачев И.А., Бычкова М.Я., Логачева А.И.**
Структура и свойства жаропрочного никелевого сплава ЭП741НП, полученного методом селективного лазерного сплавления

CONTENTS

Metallurgy of Rare and Precious Metals

- 4 Mansurov Z.A., Supiyeva Zh.A., Yeleuov M.A., Taurbekov A.T., Pavlenko V.V., Smagulova G.T.**
Experimental study of gold (III) ion electrochemical sorption/desorption regularities

Foundry

- 14 Kulikov B.P., Bezrukikh A.I., Sidelnikov S.B., Bondarenko D.N., Baranov V.N., Lopatina E.S., Startsev A.A., Stepanenko N.A., Nadolko A.S.**
Technology development for obtaining titanium-containing bar ligature for aluminum alloy modification
- 25 Bazhenov V.E., Titov A.Yu., Shkalei I.V., Sannikov A.V., Nikitina A.A., Plisetskaya I.V., Bazlov A.I., Mezrin A.M., Koltygin A.V.**
Effect of cooling rate on C92900 bronze microstructure and properties
- 40 Chikova O.A., Vyukhin V.V., Tsepelev V.S.**
Influence of melt superheating treatment on cast structure of Al–Sn alloys

Pressure Treatment of Metals

- 49 Pilipenko S.V.**
Hypothesis of the nature of cross-sectional shape distortion of the cold-pilgering mill die groove during dry pipe rolling

Physical Metallurgy and Heat Treatment

- 56 Rogachev S.O., Naumova E.A., Karelin R.D., Andreev V.A., Perkas M.M., Yusupov V.S., Khatkevich V.M.**
Structure and mechanical properties of Al–Ca–Mn–Fe–Zr–Sc eutectic aluminum alloy after equal channel angular pressing
- 66 Baskov F.A., Sentyurina Zh.A., Logachev I.A., Bychkova M.Ya., Logacheva A.I.**
Structure and properties of EP741NP heat-resistant nickel alloy produced by selective laser melting

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СОРБЦИИ/ДЕСОРБЦИИ ИОНОВ ЗОЛОТА (III)

© 2021 г. **З.А. Мансуров**^{1,2}, **Ж.А. Суниева**^{1,2}, **М.А. Елеуов**^{2,3}, **А.Т. Таурбеков**^{1,2},
В.В. Павленко^{1,2}, **Г.Т. Смагулова**^{1,2}

¹ Казахский национальный университет им. аль-Фараби,
г. Алматы, Республика Казахстан

² Институт проблем горения, г. Алматы, Республика Казахстан

³ Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева,
г. Алматы, Республика Казахстан

Статья поступила в редакцию 29.06.20 г., доработана 23.12.20 г., подписана в печать 25.12.20 г.

Аннотация: Для Республики Казахстан, как для страны с развитыми добывающими и перерабатывающими отраслями промышленности, актуальным направлением является развитие областей знаний, направленных на улучшение и совершенствование методов и технологий комплексной переработки сырья, в том числе для более полного извлечения благородных металлов. Основанием необходимости проведения этих исследований являются высокие потери благородных металлов при их переработке и выделении, а также совершенствование процесса их концентрирования. Достижения в области углеродных наноматериалов открывают большие перспективы для модернизации существующих технологий извлечения благородных металлов из отходящих растворов и пульп. В настоящей работе проведены комплексные исследования влияния скорости потока растворов, величины pH и присутствия ионов других металлов на извлечение золота на углеродном наноструктурированном материале из рисовой шелухи с дальнейшей его регенерацией и повторным использованием. Выявлено, что наивысшая степень извлечения ионов золота (III) наблюдается при pH ~ 2. Исследована эффективность извлечения золота при совместном присутствии меди, никеля и серебра. Рассмотрена зависимость электрохимической восстановительной сорбции золота от скорости потока растворов, оптимальная величина которой составила 10 мл/мин. Рассчитана сорбционная емкость сорбента на основе карбонизованной рисовой шелухи. Исследование электрохимической сорбции/десорбции ионов золота (III) показало, что процесс десорбции лучше протекает в смеси ацетон + вода + NaOH. При этом степень десорбции достигает 96 %, что свидетельствует о возможности регенерации углеродного материала электрода для повторного применения. Полученные результаты могут быть применены для оптимизации процессов извлечения благородных металлов из их растворов.

Ключевые слова: активированные угли, благородные металлы, электрохимическая сорбция, десорбция.

Мансуров З.А. — докт. хим. наук, профессор кафедры химической физики и материаловедения (ХФМ) Казахского национального университета (КазНУ) им. аль-Фараби (050040, Республика Казахстан, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71); науч. руководитель Института проблем горения (ИПГ) (050012, Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Богенбай батыра, 172). E-mail: zmansurov@kaznu.kz.

Суниева Ж.А. — докторант кафедры ХФМ КазНУ им. аль-Фараби; науч. сотрудник ИПГ. E-mail: zhazyga@mail.ru.

Елеуов М.А. — докторант КазНУ им. К.И. Сатпаева (050013, Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Сатпаева, 22); науч. сотрудник ИПГ. E-mail: mukhtar.yu@gmail.com.

Таурбеков А.Т. — докторант кафедры ХФМ КазНУ им. аль-Фараби; науч. сотрудник ИПГ. E-mail: azamat.taurbek@mail.ru.

Павленко В.В. — ст. преподаватель кафедры ХФМ КазНУ им. аль-Фараби; вед. науч. сотрудник ИПГ. E-mail: pavlenko-almaty@mail.ru.

Смагулова Г.Т. — ст. преподаватель кафедры ХФМ КазНУ им. аль-Фараби; зав. лабораторией функциональных наноматериалов ИПГ. E-mail: smagulova.gaukhar@gmail.com.

Для цитирования: Мансуров З.А., Суниева Ж.А., Елеуов М.А., Таурбеков А.Т., Павленко В.В., Смагулова Г.Т. Экспериментальное исследование закономерностей электрохимической сорбции/десорбции ионов золота (III). *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2021. Т. 27. No. 2. С. 4–13. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-2-4-13.

Experimental study of gold (III) ion electrochemical sorption/desorption regularities

Z.A. Mansurov^{1,2}, Zh.A. Supiyeva^{1,2}, M.A. Yeleuov^{2,3}, A.T. Taurbekov^{1,2}, V.V. Pavlenko^{1,2}, G.T. Smagulova^{1,2}

¹ Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Republic of Kazakhstan

² Institute of Combustion Problems, Almaty, Republic of Kazakhstan

³ Satbayev University, Almaty, Republic of Kazakhstan

Received 29.06.2020, revised 23.12.2020, accepted for publication 25.12.2020

Abstract: For the Republic of Kazakhstan as a country with developed mining and processing sectors, a topical issue is to develop the areas of knowledge aimed at improving and refining methods and technologies for comprehensive mineral processing including for the more complete extraction of precious metals. The necessity of these studies is determined by the high loss of precious metals during their processing and separation and the need to improve the process of their concentration. Advances in the field of carbon nanomaterials offer great prospects for improving existing technologies for the precious metal extraction from waste solutions and pulps. This paper covers the comprehensive studies into the influence of the solution flow rates, pH and the presence of ions of other metals on the extraction of gold on a carbon nanostructured material consisting of rice husk with its further regeneration and reuse. It was found that the highest gold (III) ion recovery is observed at pH ~ 2. The gold recovery efficiency was studied in the combined presence of copper, nickel and silver. The dependence of the electrochemical reduction sorption of gold on the flow rate of solutions was investigated. It was found that the optimal solution flow rate is 10 ml/min. The sorption capacity of a sorbent based on carbonized rice husk was calculated. The investigation of electrochemical sorption/desorption of gold (III) ions showed that the desorption process runs better in an acetone + water + NaOH mixture with a desorption degree of 96 %. This demonstrates the possibility of regenerating the electrode carbon material for reuse. The results obtained can be used to optimize the processes of extraction of precious metals from their solutions.

Keywords: activated carbons, precious metals, electrochemical sorption, desorption.

Mansurov Z.A. — Dr. Sci. (Chem.), Professor of the Department of chemical physics and material science, al-Farabi Kazakh National University (050040, Republic of Kazakhstan, Almaty, al-Farabi ave., 71); Scientific director of the Institute of Combustion Problems (050012, Republic of Kazakhstan, Almaty, Bogenbai Batyr str., 172). E-mail: zmansurov@kaznu.kz.

Supiyeva Zh.A. — Doctoral student of the Department of chemical physics and material science, al-Farabi Kazakh National University; Research scientist of the Institute for Combustion Problems. E-mail: zhazyra@mail.ru.

Yeleuov M.A. — Doctoral student of the Satbayev University (050013, Republic of Kazakhstan, Almaty, Satbayev str., 22); Research scientist of the Institute of Combustion Problems. E-mail: mukhtar.yu@gmail.com.

Taurbekov A.T. — Doctoral student of the Department of chemical physics and material science, al-Farabi Kazakh National University; Research scientist of the Institute for Combustion Problems. E-mail: azamat.taurbek@mail.ru.

Pavlenko V.V. — Senior lecturer of the Department of chemical physics and material science, al-Farabi Kazakh National University; Leading research scientist of the Institute for Combustion Problems. E-mail: pavlenko-almaty@mail.ru.

Smagulova G.T. — Senior lecturer of the Department of chemical physics and material science, al-Farabi Kazakh National University; Head of the Laboratory of functional nanomaterials, Institute for Combustion Problems. E-mail: smagulova.gaukhar@gmail.com.

For citation: Mansurov Z.A., Supiyeva Zh.A., Yeleuov M.A., Taurbekov A.T., Pavlenko V.V., Smagulova G.T. Experimental study of gold (III) ion electrochemical sorption/desorption regularities. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2021. Vol. 27. No. 2. P. 4–13 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-2-4-13.

Введение

Еще в конце XIX — начале XX вв. началось массовое применение активированных углей (АУ) в качестве сорбентов для извлечения и концентрирования благородных металлов. Основным их достоинством по сравнению с ионитами является высокая избирательность при сорбции золота из растворов со сложным солевым составом [1, 2].

Активированные угли обладают рядом уникальных свойств, таких как высокая пористость

с большой удельной поверхностью, электропроводность, а также устойчивость ко многим химическим реагентам, благодаря чему сфера их практического применения постоянно расширяется [3–5]. Одной из областей, привлекающих внимание исследователей в последние годы, является электрохимическая сорбция [6, 7].

Электросорбция (электрохимическая деминерализация) представляет собой технологию безре-

агентной экстракции ионов из водных растворов с целью концентрирования этих примесей на поверхности поляризованных пористых электродов из наноструктурированных материалов [8–10]. Электросорбция, как и ионообменная сорбция, основана на восстановлении ионов из водных растворов на сорбенте, который взамен поглощенных ионов посылает в водный раствор ионы того же знака. Основными преимуществами процесса электросорбции являются отсутствие отходов, высокая скорость восстановления ионов, низкое энергопотребление и устойчивость электродов к загрязнению в естественных условиях.

Для электросорбции можно использовать различные углеродные материалы, например активированный уголь. Его получают из скорлупы кокосовых орехов, опилок, угля, рисовой шелухи и др. Крупнотоннажные отходы от массового мирового производства риса (120 млн т/год в мире) служат дешевыми сорбентами для очистки различных газовых и жидких сред и используются для получения из них углерод-, кремний- и фосфорсодержащих материалов.

Для процесса активации целесообразно применять обработку газообразными соединениями или парами H_2O и CO_2 (физическая активация) либо расплавом KOH (химическая активация) [11, 12]. Для улучшения пористости АУ наиболее эффективным способом является двухстадийная активация, при которой гидроксид калия (KOH) используется при химической активации, а диоксид углерода (CO_2) — при физической [13]. Применение различных типов АУ для электросорбции изучалось в [14].

Авторы [15] исследовали свойства различных типов отечественных и зарубежных АУ: механическую прочность, кинетические и статические характеристики АУ при использовании кислотной и термической обработок. Было показано, что полное восстановление сорбционной способности АУ достигается в процессе термической реактивации. По мнению авторов, перспективными областями применения АУ в качестве сорбента являются нецианистые растворы, содержащие ионы золота, которые могут найти применение на линиях переработки упорных руд и концентратов при подземном выщелачивании благородных металлов, включая золото [16, 17].

В работе [18] исследована кинетика сорбции ионов $AuCl_4^-$ с применением коммерческой марки активированного угля Norit GF-40. Исследова-

ния проводились при различных исходных концентрациях комплексных ионов хлорида золота (III), температуре и скорости перемешивания с применением спектрофотометрического анализа. В результате авторами было выдвинуто предположение о возможном влиянии золота, предварительно нанесенного на углерод, на процесс адсорбции.

Ранее [19, 20] было исследовано электровосстановление золота на углеродном электроде из карбонизированной рисовой шелухи (РШ). Методом пьезокварцевого микробаланса с комбинацией вольтамперометрии было определено количество электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции. Также было установлено, что электровосстановление золота протекает через восстановление комплексов до образования металлического золота с выходом по току 97–99 %. Циклические вольтамперограммы на углеродном электроде позволили выявить зависимость пиковой плотности тока от квадратного корня скорости развертки потенциала, которая имеет линейный характер, что свидетельствует о диффузионном ограничении электрохимического восстановления золота. На основании уравнения Рэндлса—Шевчика был рассчитан коэффициент диффузии ионов золота. Установлено, что процесс электровосстановления золота на углеродном электроде протекает с высоким предельным катодным током, что обусловлено большой удельной поверхностью углеродного материала.

Настоящее исследование является продолжением работ, которые проводились в Институте проблем горения под руководством проф. З.А. Мансурова [6, 19, 20]. Его цель состояла в определении оптимальных условий электрохимической сорбции ионов золота (III) на углеродных электродах из рисовой шелухи. Задачей данной работы являлось проведение комплексных экспериментов по влиянию величины pH, скорости потока растворов и присутствия ионов других металлов на электросорбцию ионов золота (III) в статических/динамических условиях.

Материалы и методы исследования

В качестве основного компонента электродов для электросорбции золота из выщелоченных растворов использовали нанопористый углеродный материал, полученный карбонизацией и последующей химической активацией РШ. Методика

приготовления активированного углерода из РШ подробно описана ранее [19, 20].

Для изготовления электродов в агаковой ступке смешивали 8 мг АУ, 1 мг электропроводящей сажи марки TIMCAL Super C65 («Imerys», США) и 1 мг поливинилиденфторида («Sigma Aldrich», США) в качестве связующего. Затем в смесь добавляли 1 мл растворителя 1-метил-2-пирролидон («Sigma Aldrich») и осуществляли механическое перемешивание в течение 5 мин с дальнейшей ультразвуковой обработкой длительностью 30 мин для обеспечения гомогенности состава. После этого полученную смесь наносили на проводящую углеродную ткань площадью 18 см². Изготовленные электроды высушивали в вакуумном сушильном шкафу в течение 12 ч при температуре 413 К.

В качестве анодов при электрохимическом осаждении золота использовали платиновые пластины, а катодом служила углеродная ткань с покрытием из активированного углерода, полученного из РШ. Электродом сравнения был хлорсеребряный электрод (ХСЭ).

Растворы золота готовили путем разбавления содержимого ампул государственного стандартного образца (ГСО) ионов золота (III) с концентрацией 100 мг/л дистиллированной водой. В качестве фонового электролита использовали 0,01 М раствор соляной кислоты. Для создания необходимой кислотности растворов (pH = 2–10) применяли 1 М растворы азотной кислоты и гидроксида калия (марки ХЧ).

Процесс электровосстановления ионов золота исследовали в стационарном режиме с помощью потенциостат-гальваностата Р-45Х фирмы «Elins» (Россия) в статических/динамических условиях. Измерения показателя активности ионов исходного раствора проводили с помощью рН-метра 150МИ. Концентрацию ионов металлов в растворах до и после сорбции определяли на атомно-абсорбционном спектрометре Analyst 200 («Perkin Elmer», США), с атомизацией в пламени ацетилен-воздуха методом построения градуировочного графика. Для обеспечения подачи и циркуляции раствора использовали перистальтический насос фирмы «MasterFlex» (США).

Морфологию поверхности углеродного электрода после сорбции ионов золота оценивали методом сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа (EDAX-спектр Quanta 3D 200i Dual System, FEI).

Результаты и их обсуждение

Оптимальная величина рН раствора для электросорбции ионов золота (III)

На процесс электровосстановления ионов металлов влияют многие параметры, в том числе рН раствора, из которого проводят процесс осаждения [21]. В связи с этим было исследовано влияние этого показателя на процесс электросорбции ионов золота (III) из его растворов. На рис. 1 показаны полученные результаты. Видно, что процесс электрохимического восстановления ионов золота (III) протекает интенсивнее в кислой среде. При этом оптимальные значения рН составляют от 1 до 6. При рН ~ 1,92 извлечение золота достигает 1,51 мг/л при 15-минутной выдержке и 1,9 мг/л при $\tau = 30$ мин, что в 4,4–15,0 раза выше, чем при рН ~ 10,0.

В сильноокислотных средах наличие большой концентрации ионов H^+ позволяет увеличить скорость восстановления ионов золота (III). Это указывает на сильную зависимость окислительно-восстановительного процесса от рН раствора. Все дальнейшие исследования проводили при рН ~ 2.

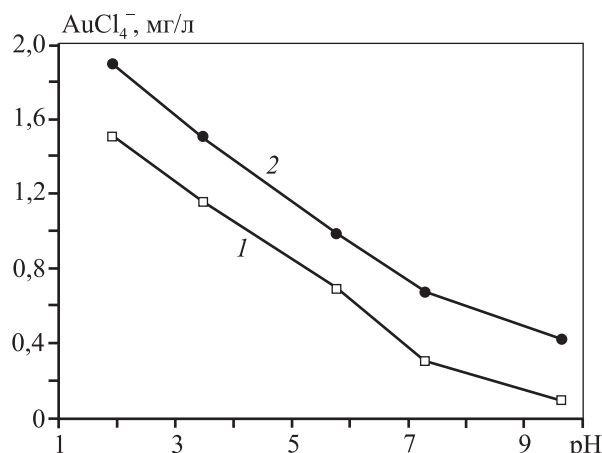


Рис. 1. Влияние величины рН на электрохимическую сорбцию ионов золота (III) при 1000 мВ (ХСЭ) с выдержкой $\tau = 15$ (1) и 30 (2) мин

Fig. 1. pH effect on the electrochemical sorption of gold (III) ions at 1000 mV (silver chloride electrode) with $\tau = 15$ (1) and 30 (2) min holding time

Эффективность извлечения ионов золота (III) при наличии в растворе ионов других металлов

Ввиду того, что на практике концентрирование благородных металлов проводят из растворов,

Таблица 1. Влияние AgNO_3 на сорбцию золотаTable 1. AgNO_3 effect on gold sorption

Исходные концентрации, мг/л		Время сорбции, мин	Конечные концентрации, мг/л		Степень извлечения Au, %
Au	AgNO_3		Au	Ag	
24	90	5	9,182	52,513	61,17
		10	1,719	29,155	92,84
		15	1,433	29,083	94,03
		20	1,375	28,801	94,27
		25	1,212	28,412	94,95
		30	0,845	28,327	96,48

Таблица 2. Влияние CuSO_4 на сорбцию золотаTable 2. CuSO_4 effect on gold sorption

Исходные концентрации, мг/л		Время сорбции, мин	Конечные концентрации, мг/л		Степень извлечения Au, %
Au	CuSO_4		Au	Cu	
24	34,1	5	0,912	14,687	96,20
		10	0,884	13,853	96,32
		15	0,715	13,846	97,02
		20	0,581	13,796	97,58
		25	0,447	13,717	98,14
		30	0,413	13,695	98,28

Таблица 3. Влияние $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ на сорбцию золотаTable 3. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ effect on gold sorption

Исходные концентрации, мг/л		Время сорбции, мин	Конечные концентрации, мг/л		Степень извлечения Au, %
Au	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$		Au	Ni	
24	4,1	5	0,958	2,095	96,00
		10	0,957	1,405	96,01
		15	0,885	1,380	96,31
		20	0,821	1,290	96,58
		25	0,794	1,215	96,69
		30	0,734	1,119	96,94

содержащих примеси, в частности в виде ионов других металлов, были проведены исследования по извлечению ионов золота (III) в присутствии ионов меди и никеля. Также было рассмотрено совместное извлечение золота и серебра. В табл. 1–3 представлены данные по сорбции золота в присутствии солей AgNO_3 , CuSO_4 и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

Полученные результаты показывают эффективность применения сорбентов на основе активированных углей из РШ для извлечения ионов

золота (III) из растворов, содержащих примеси. При этом выявлено, что скорость их осаждения выше, чем ионов-примесей. Так, при 5-минутной выдержке степень извлечения золота в присутствии CuSO_4 и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ составляет не менее 96 %, в то время как для ионов-примесей она не превышает 57 %. Полученный таким образом золотосодержащий концентрат может эффективно использоваться для дальнейшего получения чистого золота.

Для AgNO_3 наблюдается несколько иная тенденция в процессе сорбции: в начальный период степень извлечения золота достигает ~61 %, но уже через 10 мин скорость сорбции повышается. Так как радиус атомов золота ($174 \cdot 10^{-12}$ м) и серебра ($165 \cdot 10^{-12}$ м) меньше или сравним с радиусом мезо- (~1,1 нм) и микропор (~3 нм) активированного угля из РШ, то возможно имеет место их дальнейшая диффузия внутрь пор и, как следствие, более полное заполнение внутреннего объема углеродного материала. Этим, в частности, можно объяснить их высокую сорбционную емкость. Еще одна причина эффективности этого процесса может быть связана с двойственным характером поведения углеродного материала при сорбции: в порах углеродного материала возможны ионный обмен, а также электрохимическое восстановление, вследствие чего эффективность физической сорбции увеличивается благодаря протеканию химических реакций на поверхности.

Влияние скорости потока раствора на степень извлечения ионов золота (III)

Скорость потока растворов ионов золота (III) является важной характеристикой при электрохимической сорбции. На рис. 2 представлен график изменения концентрации ионов золота (III) в растворе при наложении поляризационного напряжения $U = 1000$ мВ и без него при скорости потока

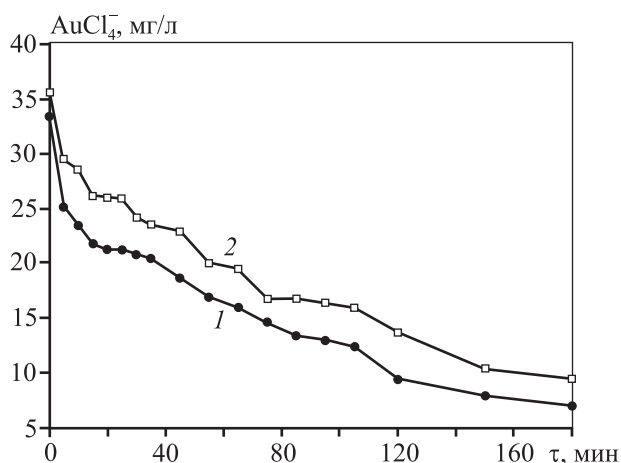


Рис. 2. График изменения концентрации ионов золота (III) в растворе при наложении поляризационного напряжения 1000 мВ (1) и без него (2) при скорости потока 10 мл/мин

Fig. 2. Chart showing changes in gold (III) ion concentration in the solution with (1) and without (2) 1000 mV polarization voltage at 10 ml/min flow rate

$v = 10$ мл/мин. Видно, что скорость восстановления ионов золота (III) при потенциале 1000 мВ на 6 % выше, чем в его отсутствие (без подачи тока), поэтому дальнейшие исследования проводились при $U = 1000$ мВ.

Изучалось влияние скорости потока раствора золота на степень его извлечения. Условия эксперимента были следующими: время электросорбции — 180 мин, объем сорбционного раствора — 0,5 л и масса сорбента $m = 0,1$ г. На рис. 3 представлен график изменения концентрации ионов золота (III) в растворе при различной скорости его потока ($v = 0, 5, 10$ мл/мин) и поляризационном напряжении 1000 мВ. Установлено, что спустя 180 мин с начала проведения процесса с повышением величины v возрастает степень восстановления ионов золота (III) на поверхности электрода из активированного углерода.

Количество сорбированного вещества на единицу массы углеродного сорбента рассчитывали по формуле [22]

$$a = \frac{(C_0 - C)V}{m},$$

где C_0 и C — концентрации ионов металла в растворе до и после сорбции соответственно, мг/л; V — объем сорбционного раствора, л; m — масса сорбента, г. Полученные данные приведены ниже:

Скорость потока, мл/мин	0	5	10
Степень извлечения ионов AuCl_4^- , % ...	29	43	79
Масса сорбированного вещества, мг/г...	39	93	190

Таким образом, установлено, что процесс электросорбции протекает интенсивнее при более высоких скоростях потока раствора для систем рециркуляции из-за лучшего смешивания. При этом оптимальное значение v , при котором наблюдается максимальное электроосаждение золота, составило 10 мл/мин, при $v < 10$ мл/мин степень извлечения снижается с 79 до 29 %.

После электросорбции ионов золота (III) на поверхности углеродного электрода формируется налет желтого цвета с характерным металлическим блеском. Формирование кластеров золота подтверждается результатами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Энергодисперсионный рентгеновский спектр имеет характерную полосу поглощения нанокристаллитами металлического золота приблизительно при 2,1 кэВ

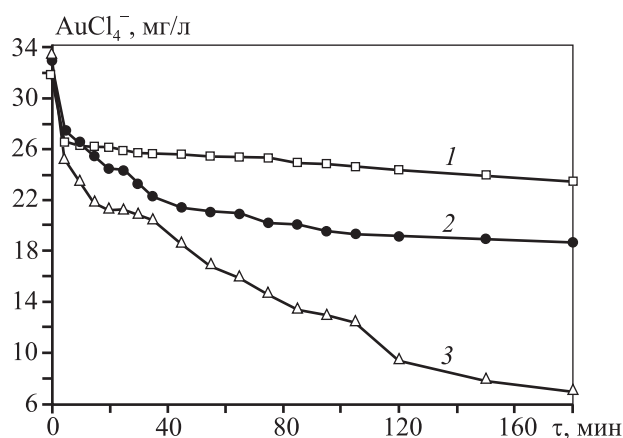


Рис. 3. График изменения концентрации ионов золота (III) в растворе при различной скорости его потока

$v = 0$ (1), 5 мл/мин (2) и 10 мл/мин (3); $U = 1000$ мВ

Fig. 3. Chart showing changes in gold (III) ion concentration in the solution at its varying flow rate

$v = 0$ (1), 5 ml/min (2) and 10 ml/min (3); $U = 1000$ mV

(рис. 4, а). Элементное картирование и снимки сканирующей электронной микроскопии показали, что на поверхности углеродного электрода после осаждения образуется больше число кластеров золота с размерами 293,74–610,92 нм (рис. 4, б–г).

При концентрации золота 33,21 мг/л практически полное извлечение металла достигается на углеродном электроде при напряжении 1000 мВ после 3-часовой продолжительности процесса.

Исследование процессов электросорбции/десорбции ионов золота (III)

Изучена эффективность различных растворов элюата на десорбцию ионов золота (III) с поверхности сорбента (табл. 4). Использование смеси ацетона с водой и 1 г/л NaOH при времени извлечения золота 2 ч обеспечило степень десорбции золота 88 %, а применение смеси изопропилового спирта с водой и 1 г/л NaOH при продолжительности процесса 5 ч — 67 %.

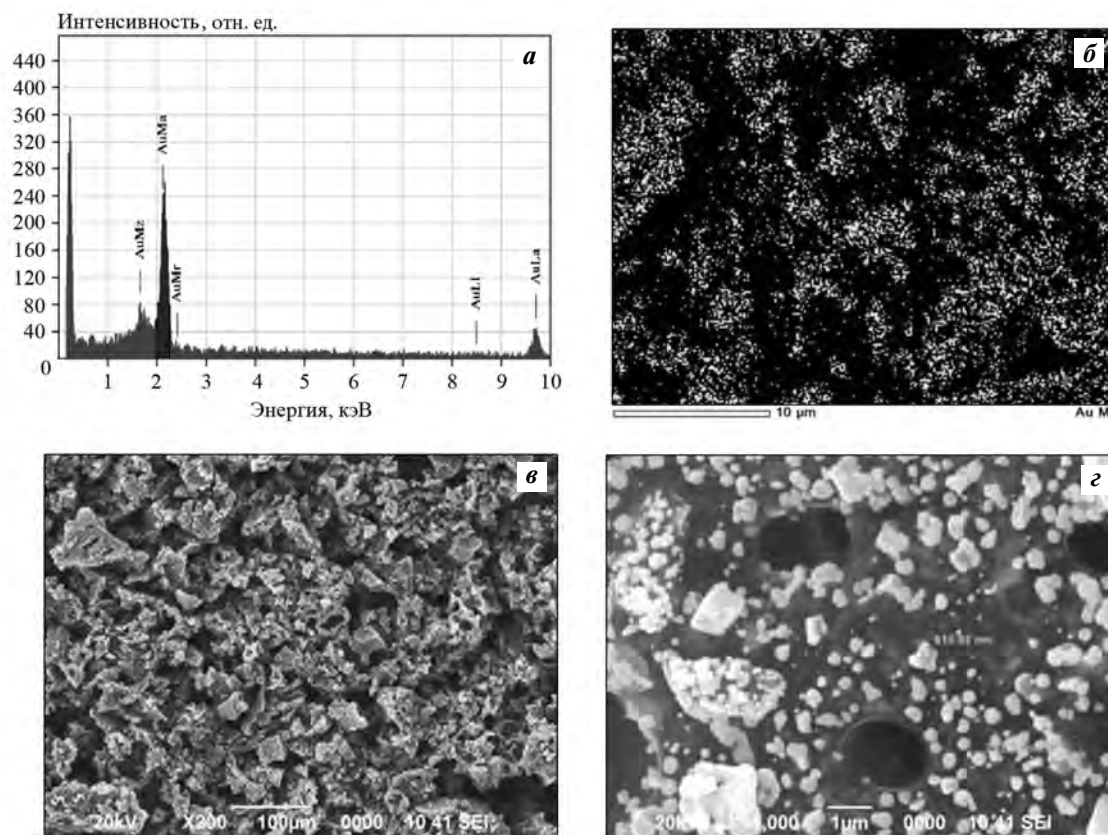


Рис. 4. Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (а, б) и сканирующей электронной микроскопии (в, г) поверхности углеродного электрода с наночастицами золота

Fig. 4. Results of energy dispersive X-ray spectroscopy (а, б) and scanning electron microscopy (в, г) of carbon electrode surface with gold nanoparticles

Таблица 4. Значения эффективности десорбции золота в десорбирующий раствор при различных условиях
 Table 4. Efficiency of gold desorption into the desorbing solution at different conditions

Сорбент	Элюат (десорбирующая жидкость)	NaOH, г/л	T, К	Степень десорбции Au, %	Время извлечения Au, ч
Углеродный материал из рисовой шелухи (0,01 г Au/1 г угля)	Ацетон + вода + NaOH	—	303	35	2
		1		88	
		2		96	
		10		93	
		20		91	
	Изопропиловый спирт + вода + NaOH	—	303	15	5
		1		67	
		2		74	
		10		76	
		20		77	

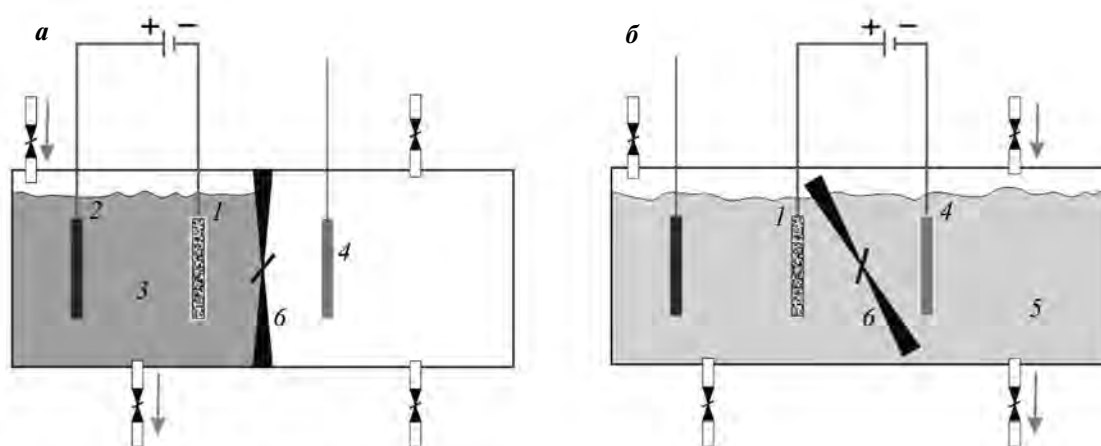


Рис. 5. Принципиальная схема системы электросорбции и десорбции ионов золота (III)

Пояснения см. в тексте

Fig. 5. Gold (III) ion electrosorption and desorption system circuit diagram

See explanations in the text

Как видно из табл. 4, наиболее полное растворение золота с поверхности сорбента, и как следствие, регенерация активированного угля наблюдаются при выборе в качестве элюата смесей ацетон + вода + 2 г/л NaOH, изопропиловый спирт + вода + 20 г/л NaOH.

Таким образом, изученный способ регенерации активированного угля, используемого при извлечении золота, позволяет:

- повысить скорость десорбции и степень извлечения золота;
- снизить температуру десорбции золота в сравнении с известными способами;

- использовать элюат (десорбирующая жидкость), не содержащий токсичный цианид натрия;
- проводить регенерацию отработанных активированных углей после селективного извлечения золота с применением простой конструкции.

Принципиальная схема системы электросорбции и десорбции показана на рис. 5. Процесс включает выщелачивание золота раствором царской водки 3 с последующей электросорбцией растворенного золота на углеродном электроде 1 (рис. 5, а) (анод представляет собой Pt-пластину). Раствор золота после сорбции углеродным электродом возвращается в контур выщелачивания,

а нагруженный золотом углерод подается в зону элюирования, разделенную с контуром выщелачивания подвижной перегородкой 6 (рис. 5, б). Золото извлекают из нагруженного золотом электрода 1 с помощью горячего раствора элюата (смесь ацетона и воды при объемном соотношении 1 : 1, в котором растворен 1 г гидроксида натрия 5) и электросорбируют на катоде из нержавеющей стали 4 в электролитической ячейке (рис. 5, б). Электрод на основе активированного угля может быть использован многократно в процессе электросорбции золота из раствора и обратной десорбции.

Заключение

Проведены экспериментальные исследования закономерностей электрохимической восстановительной сорбции ионов золота (III). Было рассмотрено влияние pH раствора на степень извлечения ионов золота (III) и установлено, что наивысшая ее величина составляет 37 % при pH раствора = 1,92. При значениях pH ~10 степень извлечения золота в 3—4 раза ниже.

Исследована эффективность извлечения золота при совместном присутствии ионов меди, никеля и серебра. Показано, что данные металлы с концентрацией, значительно превышающей концентрацию золота, не мешают эффективной сорбции ионов золота (III), так как скорость сорбции золота значительно выше.

Проведены исследования процесса контролируемой сорбции/десорбции золота с поверхности углеродного материала для его регенерации и повторного применения. Наилучшие результаты получены при использовании в качестве элюата смеси ацетон + вода + NaOH при концентрации гидроксида натрия 2 г/л.

При использовании углеродного материала из рисовой шелухи наблюдается процесс электрохимического восстановления ионов золота (III) из солянокислых растворов до металлического состояния. Установлено, что оптимальная скорость потока растворов при извлечении ионов золота (III) в статических условиях и поляризованном напряжении 1000 мВ равна 10 мл/мин. Ниже этого значения степень извлечения золота снижается.

Область применения полученных результатов включает комплексную переработку отходов перерабатывающих предприятий для извлечения ценных компонентов в виде благородных металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан (проект № AP05134691).

Funding: *The study was carried out under financial support of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (Project № AP05134691).*

Литература/References

1. *Кинцле Х., Бадер Э.* Активные угли и их промышленное применение. Л.: Химия, 1984.
Kintsle H., Bader E. Active coals and their industrial applications. Leningrad: Khimiya, 1984 (In Russ.).
2. *Sun T.M., Yen W.T.* Kinetics of gold chloride adsorption onto activated carbon. *Miner. Eng.* 1993. Vol. 6(1). P. 17—29.
3. *Morcali M. H., Zeytuncu B., Akman S., Yucel O.* Sorption of gold from electronic waste solutions by a commercial sorbent. *Chem. Eng. Comm.* 2014. Vol. 201 (8). P. 1041—1053.
4. *Albishri H.M., Marwani H.M.* Chemically modified activated carbon with tris(hydroxymethyl)aminomethane for selective adsorption and determination of gold in water samples. *Arab. J. Chem.* 2016. Vol. 9. P. S252—S258.
5. *Parlayıcı Ş., Pehlivan E.* Adsorption of Cr (VI) from the aqueous solution by apricot stones activated carbon. *Inter. Proc. Chem., Biol. Envir. Engin.* 2017. Vol. 101. P. 142—148.
6. *Mansurov Z.A., Mansurova R.M., Zakharov V.A., Supiyeva Zh.A.* Adsorption of Au (III) ions by carbonized apricot stones in presence of heavy metal ions. *J. Chem. Technol. Metal.* 2020. Vol. 55 (5). P. 1047—1056.
7. *Tarasenko Y.A., Lapko V.F., Kopyl S.A., Kuts' V.S., Gerasimiyuk I.P.* Reductive sorption of tetrachloroaurate ions at active carbons. *Russ. J. Phys. Chem.* 2003. Vol. 77(9). P. 1477—1481.
8. *Ratajczak P., Suss M.E., Kaasik F., Beguin F.* Carbon electrodes for capacitive technologies. *Energy Storage Mater.* 2019. Vol. 16. P. 126—145. DOI: 10.1016/j.ensm.2018.04.031.
9. *Humplik T., O'Hern S.C., Fellman B.A.* Nanostructured materials for water desalination. *Nanotechnology.* 2011. Vol. 22(29). P. 292001.
10. *Oren Y.* Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment — past, present and future (A review). *Desalination.* 2008. Vol. 228. P. 10—29. DOI: 10.1016/j.desal.2007.08.005.
11. *Zou L., Morris G., Qi D.* Using activated carbon electrode in electrosorptive deionisation of brackish water. *Desalination.* 2008. Vol. 225(1-3). P. 329—340.
12. *Wang G., Qian B., Dong Q.* Highly mesoporous activated carbon electrode for capacitive deionization. *Separ. Purif. Technol.* 2013. Vol. 103. P. 216—221.

13. Yeh C.-L., Hsi H.-C., Li K.-C., Hou C.-H. Improved performance in capacitive deionization of activated carbon electrodes with a tunable mesopore and micropore ratio. *Desalination*. 2015. Vol. 367. P. 60–68.
14. Blair J.W., Murphy G.W. Electrochemical demineralization of water with porous electrodes of large surface area: Saline water conversion. *Adv. Chem.* 1960. Vol. 27. P. 206–223.
15. Войлошников Г.Г., Чернов В.К. Опыт и перспективы промышленного использования активных углей в схемах извлечения золота. *Цветные металлы*. 2001. No. 5. С. 15–17.
Voiloshnikov G.G., Chernov V.K. Experience and prospects of industrial use of activated carbons in gold recovery schemes. *Tsvetnye metally*. 2001. No. 5. P. 15–17 (In Russ).
16. Поконова Ю.В., Грабовский А.И. Углеродный адсорбент для извлечения и концентрирования золота из растворов. *Цветные металлы*. 2001. No. 11. С. 36–41.
Pokonova Yu.V., Grabovsky A.I. Carbon adsorbent for the extraction and concentration of gold from solutions. *Tsvetnye metally*. 2001. No. 11. P. 36–41 (In Russ.).
17. Senanayake G. Gold leaching by copper (II) in ammoniacal thiosulphate solutions in the presence of additives. Pt. I: A review of the effect of hard–soft and Lewis acid–base properties and interactions of ions. *Hydrometallurgy*. 2012. Vol. 115–116. P. 1–20. DOI: 10.1016/j.hydromet.2011.11.011.
18. Paclawski K., Wojnicki M. Kinetics of the adsorption of gold (III) chloride complex ions onto activated carbon. *Arch. Metal. Mater.* 2009. Vol. 54(3). P. 853–860.
19. Supiyeva Zh., Avchukir Kh., Taurbekov A., Yeleuov M., Smagulova G., Pavlenko V., Mansurov Z. The investigation of electroreduction of AuCl₄[−] in the case of gold electrosorption using activated carbon. *Mater. Today: Proc.* 2020. Vol. 25 (1). P. 33–38. DOI: 10.1016/j.matpr.2019.11.013.
20. Mansurov Z., Supiyeva Zh., Avchukir Kh., Smagulova G. Investigation of gold electrosorption onto gold and carbon electrodes using an electrochemical quartz crystal microbalance. *Eur. Chem.-Technol. J.* 2019. No. 4. P. 283–289.
21. Бобоев И.Р., Сельницын П.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.
Boboev I.R., Selnitsyn P.S., Kholikov T.A., Sharipov B.K. Technology of gold extraction by thiourea leaching from stale dumps. *Izvestija vuzov. Tsvetnaja metallurgija (Izvestija. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 2. P. 4–13 (In Russ.).
22. Холмогорова А.С. Сорбционно-спектроскопическое определения палладия (II), платины (IV) и серебра (I) с применением дитиооксамидированного полисилоксана: Дис. ... канд. хим. наук. Екатеринбург: Ин-т техн. химии, 2016.
Kholmogorova A.S. Sorption-spectroscopic determination of palladium (II), platinum (IV) and silver (I) using dithiooxamidated polysiloxane: Dis. ... Cand. Sci. (Chem.). Ekaterinburg: Institut tekhn. khimii, 2016 (In Russ.).

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ТИТАНСОДЕРЖАЩЕЙ ПРУТКОВОЙ ЛИГАТУРЫ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

© 2021 г. **Б.П. Куликов¹, А.И. Безруких¹, С.Б. Сидельников¹, Д.Н. Бондаренко², В.Н. Баранов¹,
Е.С. Лопатина¹, А.А. Старцев³, Н.А. Степаненко¹, А.С. Надолько¹**

¹ Сибирский федеральный университет (СФУ), г. Красноярск, Россия

² АО «Научно-промышленные консультанты», г. Москва, Россия

³ ООО «РУСАЛ Инженерно-технологический центр», г. Красноярск, Россия

Статья поступила в редакцию 21.07.20 г., доработана 15.02.21 г., подписана в печать 24.02.21 г.

Аннотация: Приведены результаты экспериментальных исследований по разработке метода получения титаносодержащей прутковой лигатуры, изучению ее структуры и модифицирующей способности. Отличительные особенности новой технологии заключаются в использовании в качестве титанового сырья титановой губки и/или титановой стружки, первоочередном легировании алюминия титаном, а затем бором, введении титана в два этапа: первоначально в расплаве алюминия растворяют 2/3 металлического титанового сырья, а оставшееся количество вводят после восстановления тетрафторбората калия. Также предусмотрены предварительная пропитка титановой губки галогенидсодержащим флюсом и использование брикетированной смеси $KBF_4 + Al$ -порошок. Приводится описание экспериментальной технологии приготовления расплава лигатуры $Al-Ti-B$, рассчитано извлечение титана и бора в лигатуру, исследована ее микроструктура, определены химический и молекулярный составы образовавшихся шлаков. Деформационная обработка для получения прутковой лигатуры осуществлялась методом бесслитковой прокатки–прессования (БПП), что позволило нивелировать дефекты литой структуры. Установлено, что применение высокоскоростной кристаллизации–деформации при реализации совмещенного процесса БПП позволяет получать лигатурные прутки заданного диаметра при минимальных энергозатратах с требуемым комплексом механических и эксплуатационных свойств. Проведена количественная оценка модифицирующей способности опытной лигатуры в литом состоянии и лигатурного прутка, полученного методом БПП, в деформированном состоянии в сравнении с серийно выпускаемой прутковой лигатурой производства «КВМ Affilips» (Нидерланды/Бельгия). На основе теоретических и экспериментальных исследований разработаны состав и технология получения модифицирующей лигатуры $Al-Ti-B$ с использованием в качестве легирующих добавок титановой губки и/или стружки и тетрафторбората калия с содержанием $3,0 \pm 0,3$ % титана и $1,0 \pm 0,2$ % бора, что соответствует требованиям, предъявляемым к составу лигатур для алюминия.

Ключевые слова: лигатура, тетрафторборат калия, титановая губка, титановая стружка, алюминид титана, диборид титана, модифицирование алюминия, микроструктура лигатуры, макроструктура алюминия, модифицирующая способность, лигатурные прутки, бесслитковая прокатка–прессование (БПП), высокоскоростная кристаллизация–деформация.

Куликов Б.П. – докт. хим. наук, вед. науч. сотрудник Института цветных металлов и материаловедения (ИЦМиМ) Сибирского федерального университета (СФУ) (660025, г. Красноярск, пр-т им. газеты «Красноярский рабочий», 95).
E-mail: kulikov-boris@yandex.ru.

Безруких А.И. – канд. техн. наук, доцент кафедры литейного производства ИЦМиМ СФУ. E-mail: abezrukih@sfu-kras.ru.

Сидельников С.Б. – докт. техн. наук, профессор кафедры обработки металлов давлением ИЦМиМ СФУ.
E-mail: sbs270359@yandex.ru.

Бондаренко Д.Н. – ген. директор АО «Научно-промышленные консультанты» (121351, г. Москва, ул. Молодогвардейская, 54-4). E-mail: dmitriy.bondarenko@npk-consult.com.

Баранов В.Н. – канд. техн. наук, доцент, директор ИЦМиМ СФУ. E-mail: vnbar79@mail.ru.

Лопатина Е.С. – канд. техн. наук, доцент кафедры металловедения и термической обработки металлов ИЦМиМ СФУ.
E-mail: eslopatina@mail.ru.

Старцев А.А. – директор литейного департамента ООО «РУСАЛ ИТЦ» (660067, г. Красноярск, ул. Пограничников, 37).
E-mail: aleksey.startsev@rusal.com.

Степаненко Н.А. – аспирант кафедры литейного производства ИЦМиМ СФУ. E-mail: stepanenko.n.a@yandex.ru.

Надолько А.С. – ассистент кафедры металловедения и термической обработки металлов ИЦМиМ СФУ.
E-mail: 9082109068@mail.ru.

Для цитирования: Куликов Б.П., Безруких А.И., Сидельников С.Б., Бондаренко Д.Н., Баранов В.Н., Лопатина Е.С., Старцев А.А., Степаненко Н.А., Надолько А.С. Разработка технологии получения титаносодержащей прутковой лигатуры для модифицирования алюминиевых сплавов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2021. Т. 27. No. 2. С. 14–24.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-2-14-24.

Technology development for obtaining titanium-containing bar ligature for aluminum alloy modification

B.P. Kulikov¹, A.I. Bezrukikh¹, S.B. Sidelnikov¹, D.N. Bondarenko², V.N. Baranov¹, E.S. Lopatina¹, A.A. Startsev³, N.A. Stepanenko¹, A.S. Nadolko¹

¹ Siberian Federal University (SibFU), Krasnoyarsk, Russia

² JSC «NPK», Moscow, Russia

³ LLC «RUSAL ITC», Krasnoyarsk, Russia

Received 21.07.2020, revised 15.02.2021, accepted for publication 24.02.2021

Abstract: The paper provides the results of experimental studies on the development of a method for obtaining titanium-containing bar ligature, the study of its structure and modifying ability. The distinctive features of the new technology are the use of titanium sponge and/or titanium shavings as titanium raw materials, the primary alloying of aluminum with titanium, and then boron, titanium introduction in two stages: initially, 2/3 of titanium metal raw materials are dissolved in the aluminum melt, and the remaining amount is introduced after the potassium tetrafluoroborate reduction. Titanium sponge pre-impregnation with halide-containing flux and the use of a briquetted $\text{KBF}_4 + \text{Al}$ -powder mixture are also provided. The experimental technology for Al–Ti–B melt preparation is described, titanium and boron extraction into the ligature is calculated, ligature microstructure is investigated, and chemical and molecular compositions of resulting slags are determined. Deformation processing for bar ligature production was carried out by the method of direct extolling that smoothed over cast structure defects. It was found that the use of high-speed crystallization–deformation in the combined direct extolling process makes it possible to obtain alloying bars of a given diameter at minimal energy consumption with the required set of mechanical and operational properties. A quantitative modifying ability assessment of the experimental cast-iron ligature and the deformed cast-iron rod obtained by the direct extolling method was carried out in comparison with the mass-produced cast-iron ligature produced by KBM Affilips (the Netherlands/Belgium). Based on theoretical and experimental studies, the composition and technology for producing Al–Ti–B modifying ligature using titanium sponge and/or shavings and potassium tetrafluoroborate containing 3.0 ± 0.3 % titanium and 1.0 ± 0.2 % boron as alloying additives have been developed that meet the aluminum ligature composition requirements.

Keywords: ligature, potassium tetrafluoroborate, titanium sponge, titanium shavings, titanium aluminide, titanium diboride, aluminum modification, ligature microstructure, aluminum macrostructure, modifying ability, alloying bars, direct extolling, high-speed crystallization–deformation.

Kulikov B.P. – Dr. Sci. (Chem.), Leading research scientist, Institute of non-ferrous metals and materials science, Siberian Federal University (SibFU) (660025, Russia, Krasnoyarsk, pr. Krasnoyarskij rabochij, 95). E-mail: kulikov-boris@yandex.ru.

Bezrukikh A.I. – Cand. Sci. (Eng.), Associate prof., Department of foundry production, SibFU. E-mail: abezrukikh@sfu-kras.ru.

Sidelnikov S.B. – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Department of pressure metal processing, SibFU. E-mail: sbs270359@yandex.ru.

Bondarenko D.N. – General director, JSC «NPK» (121351, Russia, Moscow, Molodogvardejskaya str., 54-4). E-mail: dmitriy.bondarenko@npk-consult.com.

Baranov V.N. – Cand. Sci. (Eng.), Director of the Institute of non-ferrous metals and materials science, SibFU. E-mail: vnbar79@mail.ru.

Lopatina E.S. – Cand. Sci. (Eng.), Associate prof., Department of metallurgy and heat treatment of metals, SibFU. E-mail: eslopatina@mail.ru.

Startsev A.A. – Director of the Foundry department, LLC «RUSAL ITC» (660067, Russia, Krasnoyarsk, Pogranchnikov str., 37). E-mail: aleksey.startsev@rusal.com.

Stepanenko N.A. – Postgraduate student, Department of foundry production, SibFU. E-mail: stepanenko.n.a@yandex.ru.

Nadolko A.S. – Assistant prof., Department of metallurgy and heat treatment of metals, SibFU. E-mail: 9082109068@mail.ru.

For citation: Kulikov B.P., Bezrukikh A.I., Sidelnikov S.B., Bondarenko D.N., Baranov V.N., Lopatina E.S., Startsev A.A., Stepanenko N.A., Nadolko A.S. Technology development for obtaining titanium-containing bar ligature for aluminum alloy modification. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2021. Vol. 27. No. 2. P. 14–24 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-2-14-24.

Введение

Изучению процесса модифицирования для измельчения размера зерна в отливках из алюминиевых сплавов посвящено большое количество публикаций начиная с 30-х годов прошлого века [1]. Первые попытки получения и серийного выпуска модифицирующей лигатуры Al–Ti–B были про-

ведены в компании «Kawecski-Billiton Master Alloys B.V.» (Нидерланды) еще в 1960-х годах. Однако, несмотря на это, и сегодня совершенствование технологии производства титаносодержащих лигатур является насущным и актуальным вопросом в связи с их широким распространением и приме-

нением в производстве отливок из алюминиевых сплавов [2].

Анализ научно-технической литературы показал, что исследованиям в области разработки и применения лигатур Al—Ti с добавками бора, углерода и других элементов для модифицирования структуры литейных и деформируемых алюминиевых сплавов посвящено достаточно много научных работ [3—15]. При этом часть из них затрагивают вопросы экологии и снижения себестоимости производства за счет использования более доступного сырья [6, 11], а другие направлены на исследование модифицирующей способности лигатуры и эффективности измельчения зерна за счет коррекции состава лигатуры или ее расхода [4, 5, 7]. Ряд исследований посвящен изучению процессов синтеза частиц диборида титана и характера их распределения в лигатуре в зависимости от применения внешних воздействий на расплав в процессе приготовления [16, 17]. Однако до сих пор в России сохраняется практика импорта модификаторов, причем предпочтение отдается прутковой лигатуре состава Al—5%Ti—1%B фольгового качества компании «KBM Affilips» (Нидерланды / Бельгия), что обусловлено высоким качеством прутка и равномерным характером распределения частиц Al_3Ti и TiB_2 по его объему [14].

В результате проведенных ранее экспериментальных работ изучен механизм измельчения зерна при модифицировании алюминия лигатурой Al—Ti—B [7, 8]. Отработаны технологические приемы легирования алюминия титаном и бором, основанные на алюминотермическом восстановлении соответствующих комплексных фторидов [13], обеспечивающие максимальное извлечение легирующих элементов в лигатуру Al—Ti—B.

Для дальнейших исследований готовили лигатуру Al—3%Ti—1%B с использованием титановой губки или титановой стружки и брикетированной смеси ($KBF_4 + Al$ -порошок). Лигатура Al—3%Ti—1%B так же, как и Al—5%Ti—1%B, выпускается по ГОСТ 53777-2010. Снижение в ней концентрации титана с 5 до 3 % продиктовано соображениями экономии титанового сырья. При этом расчет сделан на то, что разработанная технология обеспечит модифицирующую способность лигатуры Al—3%Ti—1%B на уровне аналога Al—5%Ti—1%B производства «KBM Affilips».

Разработанная технология позволяет эффективно применять титановые губку и стружку взамен дорогостоящего гексафтортитаната калия

K_2TiF_6 при извлечении титана в лигатуру не менее 95 %. Использование брикетов $KBF_4 + Al$ -порошок обеспечивает высокое извлечение бора в лигатуру (на уровне 74 %), характеризуется минимальными выбросами соединений фтора и наименьшим количеством образующегося шлака.

В ходе лабораторных экспериментов готовили расплавы Al—3%Ti—1%B и после кристаллизации изучали литую структуру лигатур и их модифицирующую способность. Повторные исследования микроструктуры и модифицирующей способности прутковых лигатур проводили после деформационной обработки литой структуры методом бесслитковой прокатки—прессования (БПП).

Применение технологии БПП позволяет производить длинномерные деформированные изделия в непрерывном режиме из расплава путем его кристаллизации во вращающихся валках и выдавливания в виде прутка круглого поперечного сечения заданных размеров через матрицу, перекрывающую закрытый калибр валков [18—22].

Таким образом, целью данной работы являлось создание технологии получения прутковой лигатуры состава Al—3%Ti—1%B с использованием титановых губки и стружки, исследование ее структуры и модифицирующей способности, а также сравнение эффективности ее применения с серийно выпускаемой за рубежом прутковой лигатурой.

Методика исследования

Состав исходных реагентов для получения лигатуры Al—3%Ti—1%B приведен в табл. 1.

Предварительная пропитка Ti-губки карналитовым флюсом включала плавление и перегрев флюса на ~ 50 °C выше температуры ликвидуса, загрузку в расплав расчетного количества сухой Ti-губки, выдержку в течение 10—15 мин, извлечение из флюса, охлаждение на воздухе и взвешивание.

Брикеты $KBF_4 + Al$ в массовом соотношении 3 : 1 готовили на гидравлическом прессе при удельном давлении 250 кг/см^2 .

Плавление алюминия и приготовление расплава лигатуры проводили в графитошамотном тигле в высокочастотной индукционной печи ИАТ-0,16.

Металлическое титановое сырье в расплав алюминия вводили в 2 этапа: 2/3 легирующей добавки с максимальным растворением титана и

Таблица 1. Количество (г) исходных реагентов для получения лигатуры Al–3%Ti–1%B

Table 1. Quantity (g) of initial reagents for obtaining Al–3%Ti–1%B ligature

Расчетное кол-во лигатуры	Al марки А85	Ti-губка ТГ-100	Al-порошок	KBF ₄	Флюс карналлитовый
3500,0	3448,0	110,5	183,0	550,0	По факту
Примечание. Количество ТГ-100 взято из расчета на извлечение 95 % при содержании Ti в титановой губке 99,72 %. KBF ₄ – расчет на извлечение 75 % при содержании основного вещества 99 %. Карналлитовый флюс предназначен для пропитки титановой губки.					

оставшуюся 1/3 — после алюминотермического восстановления KBF₄.

Температуру расплава лигатуры Al–3%Ti–1%B перед разливкой поднимали до 1000–1050 °С, выдерживали с перемешиванием и разливали в чугунную изложницу. Металл и шлак разделяли вручную и взвешивали. От лигатуры отбирали пробы на химический и металлографический анализы. Представительную пробу шлака измельчали и исследовали на содержание основных элементов. По результатам рентгенофазового и химического анализов рассчитывали молекулярный состав шлака.

Бесслитковую прокатку—прессование опытной лигатуры проводили на лабораторной установке совмещенной обработки СПП-200 [18], схема которой показана на рис. 1.

Расплав лигатуры из печи-миксера 1 через приемное устройство 2, регулирующее подачу металла, заливали в закрытый калибр, образованный валком диаметром D_1 с выступом 3 и валком диаметром D_2 с канавкой 4. Металл, контактируя с валками, резко охлаждался и кристаллизовался в виде слитка прямоугольного сечения по форме калибра. При дальнейшем вращении валков слиток поступал в зону прокатки, где осаживался по высоте и распрессовывался перед матрицей. По достижении необходимого давления в очаге деформации металл выдавливался через круглое калибрующее отверстие матрицы 5, прижатой к валкам гидравлическим цилиндром 6. Получаемый пруток круглого поперечного сечения направлялся устройством 7 на моталку 8.

Рентгенофазовый анализ лигатур, шлаков, легирующих добавок и флюсов выполняли на автоматизированном рентгеновском дифрактометре XRD-7000 («Shimadzu», Япония) в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Массовые концентрации элементов определяли на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой X Series II («Thermo Scientific, США).

Для анализа химического состава алюминия, модифицированного опытными лигатурами, использовали оптико-эмиссионный спектрометр «Hitachi Foundry-Master Lab.» (Япония).

Микроструктуру лигатур Al–Ti–B исследовали на световом микроскопе Axio Observer Alm («Carl Zeiss», Германия) при увеличениях 200 \times , 500 \times и 1000 \times с использованием программного пакета AxioVision, а также на сканирующем электронном микроскопе EVO 50 в режиме отраженных и вторичных электронов. Анализ поэлементного состава фаз осуществляли на микроскопе EVO 50 с использованием энергодисперсионного спектрометра Inca Energy («Carl Zeiss», Германия).

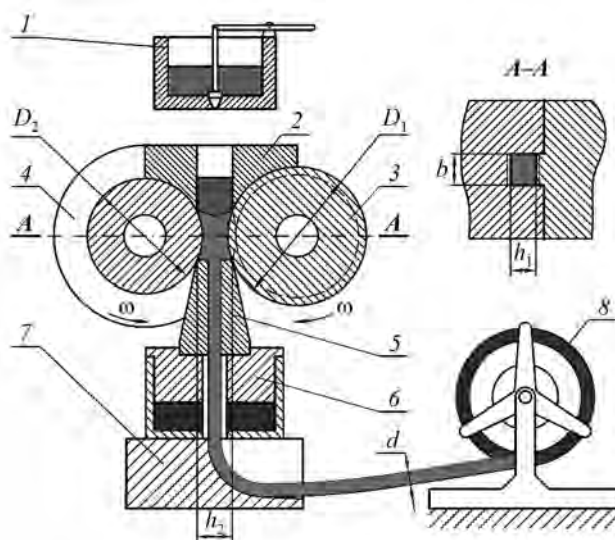


Рис. 1. Установка совмещенной обработки СПП-200

1 – печь-миксер; 2 – дозирующее устройство; 3 – валок с выступом; 4 – валок с канавкой; 5 – матрица; 6 – кольцевой гидравлический цилиндр; 7 – направляющее устройство; 8 – моталка

Fig. 1. SPP–200 combined processing unit

1 – mixer furnace; 2 – dosing device; 3 – roll with a projection; 4 – roll with a groove; 5 – die; 6 – ring hydraulic cylinder; 7 – guiding device; 8 – coiler

Результаты и их обсуждение

Результаты опытов по получению лигатуры Al–3%Ti–1%B приведены в табл. 2, а состав шлака, образовавшегося при этом, — в табл. 3. Видно, что в шлаке присутствуют фторалюминаты калия — продукты восстановления KBF_4 , компоненты флюса и оксиды, образовавшиеся в результате окисления алюминия и бора.

Рекомендуемая технология позволяет эффективно применять титановые губку и стружку взамен дорогостоящего гексафтортитаната калия K_2TiF_6 при извлечении титана в лигатуру не менее 95 % и сокращении количества образующегося шлака. Предварительная пропитка титанового сырья галогенидсодержащим флюсом снижает потери титана в результате окисления.

Использование брикетов KBF_4 + Al-порошок обеспечивает хороший контакт реагирующих фаз, следствием которого являются повышенное извлечение бора в лигатуру (на уровне 74 %), а также минимальные выбросы соединений фтора. Потери бора связаны с выделением газообразного BF_3 и образованием в шлаке соединения $Al_4B_6O_{13}$ (см. табл. 3).

Технология приготовления лигатуры предусматривает первоначальное легирование алюминия титаном, а затем бором по двум причинам. Во-первых, если вначале вводить бор, то в готовой лигатуре Al–Ti–B могут оставаться дибориды алюминия

AlB_2 (рис. 2, в), которые снижают модифицирующую способность лигатуры. Во-вторых, предполагается, что восстановление KBF_4 алюминием с растворенным в нем титаном увеличит извлечение бора в лигатуру. Предположение основано на том, что восстановленный бор взаимодействует с растворенным в алюминии титаном с формированием TiB_2 , энтальпия образования которого ($\Delta H_{298}^0 = 324,5$ кДж/моль) существенно превышает таковую AlB_2 (67,0 кДж/моль) [23].

При приготовлении лигатуры первоначально в расплаве алюминия растворяют 2/3 металлического титанового сырья, а оставшуюся его треть вводят после восстановления KBF_4 . При такой последовательности в расплаве первоначально синтезируются преимущественно мелкодисперсные частицы TiB_2 , а затем Al_3Ti .

Фазовый состав литой лигатуры Al–3%Ti–1%B представлен алюминидом Al_3Ti и диборидом титана TiB_2 (рис. 2). В микроструктуре выявлено неоднородное распределение интерметаллидов и агломератов TiB_2 по сечению слитка, которое выражается в наличии областей замкнутого контура размером до 200 мкм, состоящих из скоплений частиц TiB_2 , и присутствием участков с меньшей плотностью выделений TiB_2 .

Размер отдельных частиц интерметаллидов Al_3Ti достигает 200 мкм по длине в одном направлении, но также наблюдаются и мелкие частицы величиной от 2 до 5 мкм. Часть включений частиц

Таблица 2. Усредненные результаты экспериментов по получению лигатуры Al–3%Ti–1%B

Table 2. Averaged results of Al–3%Ti–1%B ligature experiments

Масса лигатуры, г	Масса шлака, г	Концентрация в лигатуре, мас.%		Извлечение в лигатуру, мас.%	
		Ti	B	Ti	B
3635,6±12,5	408,3±4,0	3,01±0,12	0,95±0,08	99,0	73,9

Таблица 3. Химический и фазовый составы шлака

Table 3. Chemical and phase slag composition

Химический состав, мас.%								
Al	Na	F	K	Mg	Cl	B	O	
17,5	0,59	26,7	12,3	17,4	7,67	0,22	17,3	
Фазовый состав, мас.%								
$KAlF_4$	MgO	$Al_4B_6O_{13}$	K_3AlF_6	$MgAl_2O_4$	Al_2O_3	NaCl	KCl	MgF_2
10,3	6,93	1,40	4,56	5,81	23,7	1,67	14,0	26,3

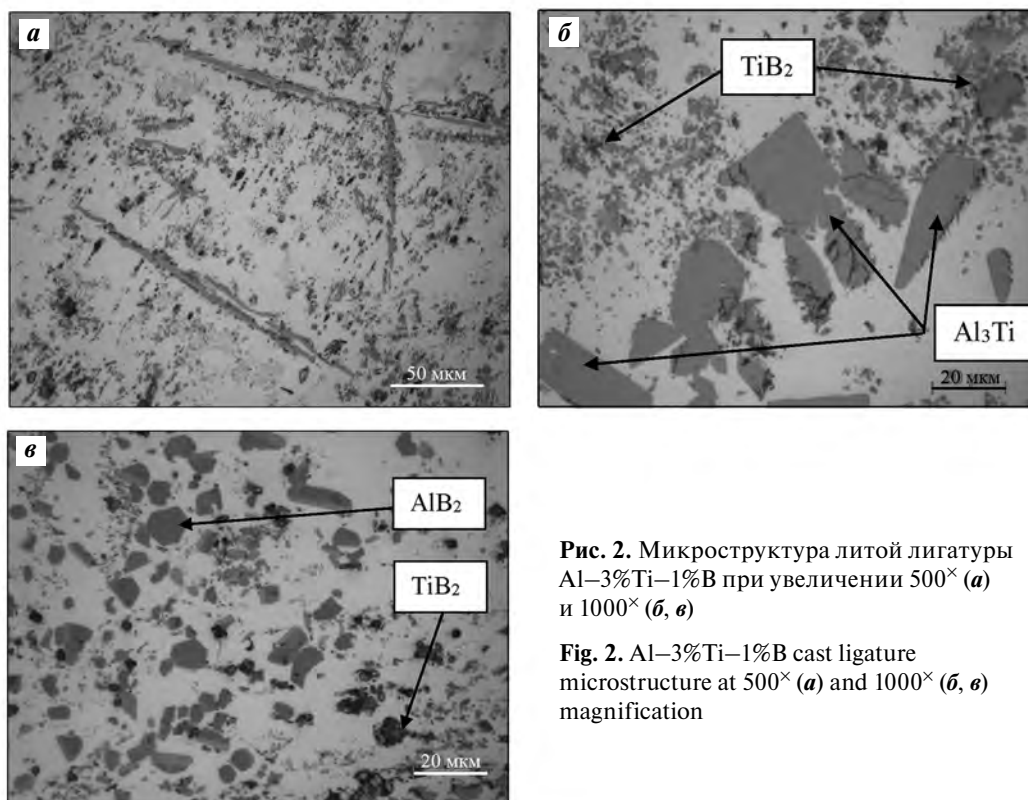


Рис. 2. Микроструктура литой лигатуры Al–3%Ti–1%B при увеличении 500[×] (а) и 1000[×] (б, в)

Fig. 2. Al–3%Ti–1%B cast ligature microstructure at 500[×] (a) and 1000[×] (б, в) magnification

TiB₂ образуют агломераты, протяженность которых варьируется в интервале 10–50 мкм. Самые крупные из них (более 50 мкм) присутствуют в единичном количестве. Изолированные мелкие частицы TiB₂ имеют размер 1–6 мкм и распределены равномерно по всему сечению образца (шлифа).

В литой структуре лигатуры Al–Ti–B присутствуют шлаковые включения, что связано с малым объемом плавки и отсутствием возможности дополнительного рафинирования расплава в условиях лабораторного эксперимента. Размеры отдельных шлаковых включений достигают 70 мкм. Для очистки от шлака полученную лигатуру переплавили повторно: ее расплав выдержали при температуре 1000–1050 °С с перемешиванием, а затем кристаллизовали заливкой в стальную изложницу.

После переплавки количество шлаковых включений в лигатуре существенно уменьшилось, но полностью исключить их присутствие в структуре металла за одну переплавку не удалось. Это нерационально и неэффективно с точки зрения как чистоты расплава лигатуры, так и энергетических затрат для ее получения. Поэтому при реализации промышленного варианта производ-

ства модифицирующих прутков в дальнейшем планируется получать расплав, в котором отсутствуют подобные включения, и сразу заливать его в валки установки бесслитковой прокатки—пресования (БПП).

Следующий этап работы включал получение прутковой лигатуры Al–3%Ti–1%B, изучение ее структуры и модифицирующей способности.

Для получения прутка из опытной лигатуры Al–Ti–B применили высокоэффективный метод БПП, суть которого состоит в одновременной кристаллизации—деформации расплава в валках и всестороннем неравномерном выдавливании закристаллизовавшейся заготовки с большими степенями деформации через калибрующее отверстие матрицы заданного диаметра.

Геометрические параметры при БПП были следующими:

- диаметр валка по выступу $D_1 = 214$ мм;
- диаметр валка по дну ручья калибра $D_2 = 167$ мм;
- ширина калибра $b = 15$ мм;
- минимальная высота калибра на общей оси валков $h_1 = 7$ мм;
- высота зеркала матрицы $h_2 = 20$ мм;
- диаметр прессуемых прутков $d = 9$ мм.

Технологические параметры процесса были следующими:

- температура заливки расплава в калибр валков — 780 °С;
- температура валков — 100 °С;
- частота вращения валков $\omega = 4$ об/мин;
- степень деформации при прокатке — 50 %;
- скорость деформации — $0,78 \text{ с}^{-1}$;
- коэффициент вытяжки при прессовании — 6,8.

Замеры силовых параметров показали, что сила, действующая на матрицу, составляла 254 кН, а на валки — 372 кН. Такие нагрузки на порядок ниже по сравнению используемыми в традиционных технологиях промышленной прокатки и прессования (минимальное усилие гидравлического пресса для прессования прутков такого размера из алюминиевых сплавов составляет 8500 кН). Так как в дальнейшем лигатурные прутки будут подвергаться смотке в бухту для подачи в летку кристаллизатора, важно знать механические свойства

металла. Их определяли методом растяжения на универсальной испытательной машине LFM400: временное сопротивление разрыву $\sigma_b = 120 \pm 3$ МПа, предел текучести $\sigma_{0,2} = 74 \pm 3$ МПа, относительное удлинение $\delta = 30 \pm 1$ %.

Сравнение этих параметров прутков, полученных с помощью БПП, со свойствами промышленной прутковой лигатуры фирмы КВМ схожего химического состава показало, что они сопоставимы. Так, у промышленных сплавов $\sigma_b = 117 \pm 3$ МПа, $\sigma_{0,2} = 89 \pm 3$ МПа и $\delta = 24,21$ %.

Таким образом, уровень прочностных и пластических характеристик полученного прутка диаметром 9 мм обеспечивает его смотку в бухту, необходимую для автоматической подачи модификатора на промышленных литейных комплексах.

На рис. 3 представлены фотографии микроструктуры лигатуры Al–3%Ti–1%B в литом состоянии и в виде горячепрессованного прутка,

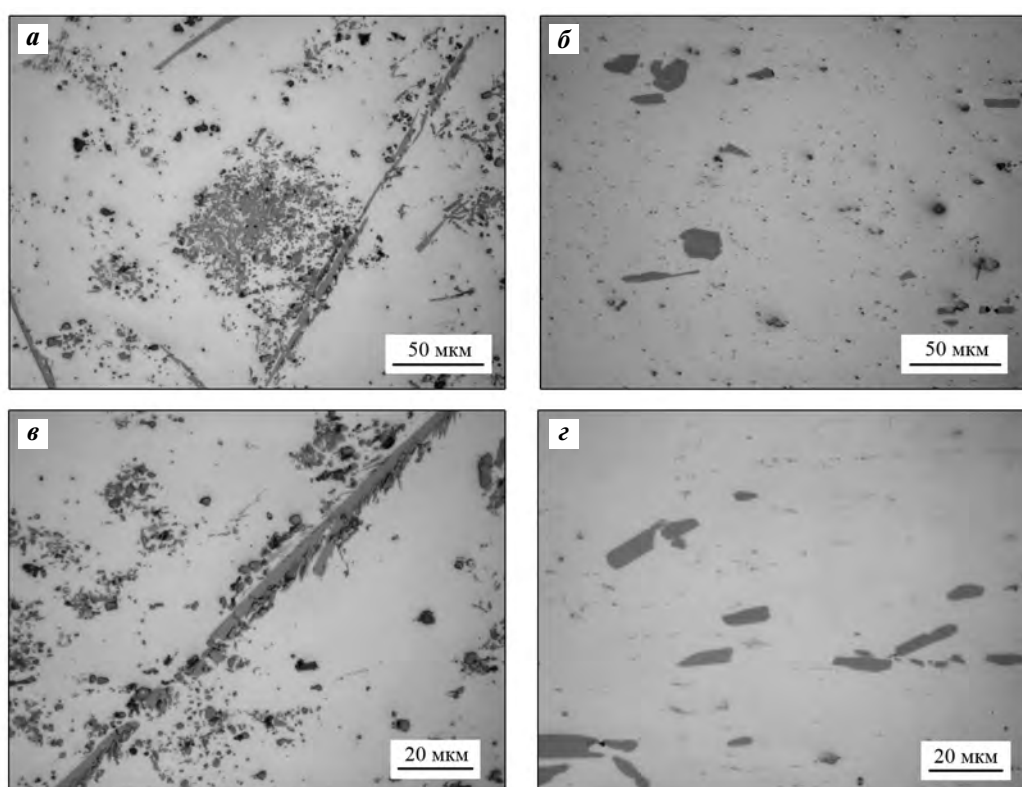


Рис. 3. Микроструктура прутка опытной лигатуры Al–3%Ti–1%B, полученного методом БПП в литом (а, б) и горячепрессованном (в, г) состояниях
Увеличение — $500\times$ (а, б) и $1000\times$ (в, г)

Fig. 3. Microstructure of Al–3%Ti–1%B experimental ligature bar obtained by direct extrolling in as-cast (а, б) and hot-pressed (в, г) states
Magnification — $500\times$ (а, б) and $1000\times$ (в, г)

изготовленного способом высокоскоростной кристаллизации—деформации с применением метода БПП.

Микроструктура лигатурного прутка представляет собой ориентированное расположение частиц TiB_2 и Al_3Ti в направлении деформации. Их распределение в прутке неоднородно, что выражается присутствием областей с малой плотностью TiB_2 и Al_3Ti . Частицы Al_3Ti достигают 50 мкм, а также в большом количестве присутствуют мелкие частицы TiB_2 размером 1,5–0,5 мкм. Качественная оценка микроструктуры показала, что в прутке лигатуры содержание крупных интерметаллидов Al_3Ti существенно меньше, чем в лигатурном слитке.

Таким образом, в результате обработки лигатуры методом бесслитковой прокатки—прессования в ее микроструктуре произошли кардиналь-

ные изменения: полностью исчезли агломераты и скопления кристаллов TiB_2 . Это можно объяснить совершенно другим механизмом формирования структуры металла при получении прутков с применением высокоскоростной кристаллизации—деформации [18]. В результате ее реализации с заданными температурно-скоростными и деформационными параметрами они преобразовались в нитевидные линии из отдельных частиц размерами до 5 мкм. Крупные кристаллы Al_3Ti , размеры которых в литой структуре достигали 200 мкм и более, после БПП раздробились на мелкие частицы величиной 10–50 мкм.

Это подтверждают ранее полученные результаты применения методов совмещенного литья и прокатки—прессования для изготовления прутков модифицирующего назначения из алюминиевых сплавов. Оценку модифицирующей способ-

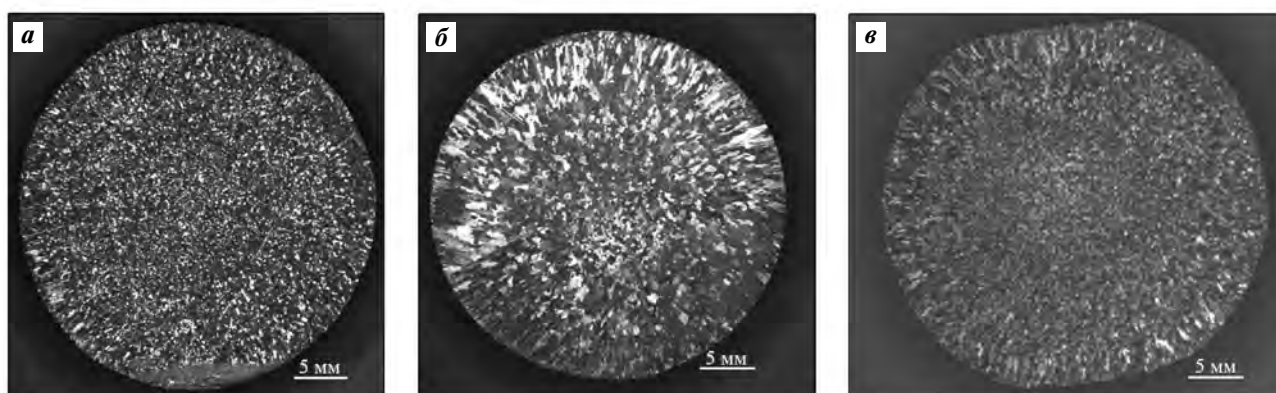


Рис. 4. Размер зерна и макроструктура алюминия, модифицированного прутковой лигатурой производства «КВМ Affilips» (а), и опытной лигатурой (б, в)

Параметр	а	б	в
Состав модифицирующей лигатуры, %	Al–5Ti–1В (пруток)	Al–3Ti–1В (литая, слиток)	Al–3Ti–1В (пруток после БПП)
Концентрация, %	В – 0,0017±0,0002 Ti – 0,0078±0,0006	В – 0,0015±0,0004 Ti – 0,0071±0,0007	В – 0,0018±0,0003 Ti – 0,0080±0,0005
Средний размер Al-зерна в центральной зоне слитка, мкм	225±40	373±34	204±27
Размер столбчатых кристаллов, мм	2,8	3,0	2,8

Fig. 4. Grain size and microstructure of aluminum modified by KBM Affilips bar ligature (a) and experimental ligature (b, v)

Parameter	а	б	в
Composition, %	Al–5Ti–1В (rod)	Al–3Ti–1В (cast, ingot)	Al–3Ti–1В (rod after direct extrolling)
Concentration, %	В – 0,0017±0,0002 Ti – 0,0078±0,0006	В – 0,0015±0,0004 Ti – 0,0071±0,0007	В – 0,0018±0,0003 Ti – 0,0080±0,0005
Average Al grain size in ingot centre, μm	225±40	373±34	204±27
Columnar crystal size, mm	2.8	3.0	2.8

ности опытных лигатур Al—Ti—V выполняли по стандартной процедуре исследования модификаторов для алюминиевых сплавов TP-1, утвержденной Американской алюминиевой ассоциацией [24]. Она используется для определения способности модификаторов измельчать размер зерен в процессе кристаллизации алюминиевых сплавов определенного гранулометрического состава в стандартных условиях, а также для проверки структуры модификатора в части ее однородности и отсутствия дефектов.

Для сравнительной оценки качества опытной лигатуры провели модифицирование структуры алюминия А85 прутковой лигатурой Al—5%Ti—1%V производства компании «КВМ Affilips». Выдержка после ее введения в алюминий составила 10 мин. Эффективность лигатур оценивали при концентрациях титана и бора в модифицированном алюминии 5 : 1. Для получения сравнимых результатов в опытах с лигатурой Al—3%Ti—1%V предварительно вводили в расплав губчатый титан для обеспечения необходимого химического состава сплава по содержанию титана и бора. В программе AxioVision методом секущих определяли размер зерна в центре слитка и ширину зоны столбчатых кристаллов. Усредненные по 5 экспериментам результаты оценки приведены на рис. 4.

Полученные данные показали, что в литом состоянии модифицирующая способность опытной лигатуры уступает прутковой лигатуре Al—5%Ti—1%V фольгового качества («КВМ Affilips») при близких концентрациях титана и бора в алюминии. Средний размер зерна алюминия в центральной зоне слитка при модифицировании опытной лигатурой в литом состоянии составляет 373 ± 34 мкм, а при использовании лигатуры Al—5%Ti—1%V фольгового качества он равен 225 ± 40 мкм. Таким образом, модифицирующая способность опытной лигатуры в виде прутка не уступает серийно выпускаемой лигатуре Al—5%Ti—1%V фольгового качества производства «КВМ Affilips»: средний размер зерна алюминия составил 204 ± 27 мкм.

Заключение

По результатам исследований предложен комплекс технологических решений и приемов получения модифицирующей лигатуры Al—Ti—V. Рекомендовано заменить традиционно использу-

емый гексафтортитанат калия K_2TiF_6 на металлическое титановое сырье — губку или стружку, которые предварительно пропитывают расплавом галогенидсодержащего флюса при температурах ниже температуры плавления алюминия. Такая замена повышает извлечение титана в лигатуру до 95,0—99,0 %, сокращает выбросы газообразных фторидов в результате термической диссоциации и пирогидролиза K_2TiF_6 , а также уменьшает количество фторсодержащих шлаков 2-го класса опасности.

Для повышения извлечения бора из KBF_4 предложено использовать брикетированную смесь KBF_4 с Al-порошком, так как в брикетах происходит более полное алюминотермическое восстановление KBF_4 .

Введение металлического титанового сырья в 2 этапа (2/3 титана — до легирования тетрафторборатом калия и 1/3 — после восстановления бора) исключает присутствие в готовой лигатуре AlB_2 . Также восстановление KBF_4 алюминием с растворенным в нем титаном способствует повышению извлечения бора в лигатуру.

Бесслитковая прокатка—прессование опытной лигатуры Al—3%Ti—1%V кардинально изменила микроструктуру литой лигатуры за счет измельчения крупных кристаллов Al_3Ti , дробления агломератов и скоплений частиц TiB_2 . В результате ее модифицирующая способность оказалась на уровне импортной прутковой лигатуры Al—5%Ti—1%V производства «КВМ Affilips».

Уменьшение концентрации титана в лигатуре Al—Ti—V с 5 до 3 % при неизменном содержании бора ~1 % не снизило ее модифицирующую способность. Это подтверждает результаты некоторых исследований [3, 7, 10] о приоритетной роли TiB_2 в измельчении структуры алюминия и его сплавов.

Разработанные технологические приемы легирования алюминия снижают себестоимость лигатуры Al—Ti—V за счет замены гексафтортитаната калия на металлическое титановое сырье, а также благодаря более эффективному восстановлению тетрафторбората калия в смеси с алюминиевым порошком.

Применение высокоскоростной кристаллизации—деформации расплава опытной лигатуры методом бесслитковой прокатки—прессования обеспечило получение прутковой лигатуры с минимальными трудо- и энергозатратами, а ее модифицирующий эффект не уступает импортным серийно выпускаемым аналогам.

Результаты проведенных исследований позволяют перейти к опытно-промышленным испытаниям разработанной технологии получения отечественной прутковой модифицирующей лигатуры Al—Ti—B и ее внедрению в производство слитков из алюминиевых сплавов на профильных металлургических предприятиях России.

В работе принимали участие начальник отдела литейных проектов Литейного центра ООО «РУСАЛ ИТЦ» А.Б. Кречетов и аспирант Сибирского федерального университета М.Ю. Медведев.

Работа выполнена в рамках государственного задания на науку ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет» (проект № FSRZ-2020-0013).

Acknowledgments: *A.B. Krechetov, M.Yu. Medvedev participated in the research.*

The research was carried out as part of the government science task to the Federal State Autonomous Educational Institution for Higher Education «Siberian Federal University» (Project № FSRZ-2020-0013).

Литература/References

1. *Rosenhain W., Grogan J., Schofield T.* Gas removal and grain refinement of aluminum alloys. *Foundry Trade J.* 1930. Vol. 43. P. 177—180.
2. *Sigworth G.K.* The grain refining of aluminum and phase relationships in the Al—Ti—B system. *Metal. Trans. A.* 1984. Vol. 15(2). P. 277—282.
3. *Sigworth G.K., Kuhn T.A.* Grain refinement of aluminum casting alloys. *Int. J. Metalcasting.* 2007. Vol. 1(1). P. 31—40.
4. *Напалков В.И., Бондарев Б.И., Тарарышкин В.Ч., Чухров М.В.* Лигатуры для производства алюминиевых и магниевых сплавов. М.: Металлургия, 1983.
Napalkov V. I., Bondarev B. I., Tararyshkin V. Ch., Chukhrov M. V. Ligatures for the production of aluminum and magnesium alloys. Moscow: Metallurgiya, 1983 (In Russ.).
5. *Amulya B., Satyabrat D., Bharat B., Nedumbilly P.* Effect of Al—5Ti—1B grain refiner on the microstructure, mechanical properties and acoustic emission characteristics of Al5052 aluminium alloy. *J. Mater. Res. Technol.* 2015. Vol. 4. P. 171—179.
6. *Biol Y.* An improved practice to manufacture Al—Ti—B master alloys by reacting halide salts with molten aluminium. *J. Alloys Compd.* 2006. Vol. 420. P. 71—76.
7. *Quested T.E., Greer A.L., Cooper P.S.* The variable potency of TiB₂ nucleates particles in the grain refinement of aluminum by Al—Ti—B additions. *Mater. Sci. Forum.* 2002. Vol 396-402. P. 53—58.
8. *Venkateswarlu K., Murty B.S., Chakraborty M.* Effect of hot rolling and heat treatment of Al—5Ti—1B master alloy on the grain refining efficiency of aluminum. *Mater. Sci. Eng. A.* 2001. Vol. 301. P.180—186.
9. *Quested T.E.* Understanding the mechanisms of grain refinement by inoculation. *Mater. Sci. Technol.* 2004. Vol. 20. P. 1357—1369.
10. *Wang X., Han Q.* Grain refinement mechanism of aluminum by Al—Ti—B. *Master. Alloys. Light Metals.* 2016. No. 1. P. 187—193.
11. *Biol Y.* Production of Al—Ti—B grain refining master alloys from Na₂B₄O₇ and K₂TiF₆. *J. Alloys Compd.* 2007. Vol. 458(1-2). P. 271—276.
12. *Shu D., Sun B.D., Mi J.W., Grant P.S.* Refinement of TiB₂ in Al—Ti—B grain refiner alloys by ultrasound and the effect on Al grain size. *Mater. Sci. Forum.* 2010. Vol. 654-656. P. 958—961.
13. *Чеглаков В.В., Шпаков В.И., Мамина Л.И.* Влияние условий приготовления лигатуры Al—Ti—B на степень перехода бора из его солей. *Литейное производство.* 2001. No. 1. С. 20—22.
Cheglakov V.V., Shpakov V.I., Mamina L.I. Influence of Al—Ti—B ligature preparation conditions on the degree of boron transition from its salts. *Litejnoe proizvodstvo.* 2001. No. 1. P. 20—22 (In Russ.).
14. *Костин И.В., Безруких А.И., Беляев С.В., Фролов В.Ф., Губанов И.Ю., Лесив Е.М., Степаненко Н.А.* Исследования технологии модифицирования при литье плоских слитков 5XXX серии. *Журн. СВУ. Химия.* 2017. No. 1. С. 90—98.
Kostin I.V., Bezrukikh A.I., Belyaev S.V., Frolov V.F., Gubanov I.Y., Lesiv E.M., Stepanenko N.A. Research of modification technology in the casting of flat ingots of the 5XX series. *Zhurnal SibFU. Khimiya.* 2017. No. 1. P. 90—98 (In Russ.).
15. *Nikitin V.I., Wanqi J.I.E., Kandalova E.G., Makarenko A.G., Yonk L.* Preparation of Al—Ti—B grain refiner by SHS technology. *Scripta. Mater.* 2000. Vol. 42. P. 561—566.
16. *Dai W., Wang X., Zhao W., Han Q.* A comparison of the effects of Al—Ti—B type grain refiners from different makers on pure aluminum. *Light Metals.* 2014. No.1. P. 945—949.
17. *Casari Daniele, Merlin Mattia, Garagnani G.* A comparative study on the effects of three commercial Ti—B-based grain refiners on the impact properties of A356 cast aluminium alloy. *J. Mater. Sci.* 2013. Vol. 48. P. 4365—4377.
18. *Сидельников С.Б., Лопатина Е.С., Довженко Н.Н., Дроздова Т.Н., Беляев С.В., Баранов В.Н., Константинов И.Л., Сидельников А.С., Беспалов В.М.* Особенности структурообразования и свойства металла при высоко-

- скоростной кристаллизации—деформации и модифицировании алюминиевых сплавов. Красноярск: СФУ, 2015.
- Sidelnikov S.B., Lopatina E.S., Dovzhenko N.N., Drozdova T.N., Belyaev S.V., Baranov V.N., Konstantinov I.L., Sidelnikov A.S., Berspalov V.M.* Features of structure formation and properties of metal during high-speed crystallization-deformation and modification of aluminum alloys. Krasnoyarsk: SibFU, 2015 (In Russ.).
19. *Сидельников С.Б., Ворошилов Д.С., Старцев А.А., Ковалева А.А., Лопатина Е.С., Галиев Р.И., Зудин Н.А.* Исследование параметров совмещенной обработки для получения лигатурных прутков из сплавов системы Al—Ti—B. *Журн. СФУ. Техника и технологии.* 2015. No. 5 С. 646—654.
Sidelnikov S. B., Voroshilov D. S., Startsev A. A., Kovaleva A.A., Lopatina E.S., Galiev R.I., Zudin N.A. Investigation of parameters of combined processing for obtaining ligature rods from alloys of the Al—Ti—B system. *J. SibFU. Technika i tehnologii.* 2015. No. 5. P. 646—654 (In Russ.).
 20. *Dovzhenko I.N., Dovzhenko N.N., Sidelnikov S.B., Galiev R.I.* 3D modelling of combined rolling-extrusion of alloying rods of Al—Ti—B. *Non-Ferr. Metals.* 2017. Vol. 43. No. 2. P. 50—55.
 21. *Баранов В.Н., Зенкин Е.Ю., Сидельников С.Б., Крохин А.Ю., Довженко И.Н., Ворошилов Д.С., Самчук А.П., Якивчук О.В., Белоконова И.Н., Фролов В.А.* Установка для непрерывного литья, прокатки, прессования и волочения сварочной проволоки и лигатурных прутков из цветных металлов и сплавов: Пат. 2689460 (РФ). 2019.
Baranov V.N., Zenkin E.Yu., Sidelnikov S.B., Krohin A.Y., Dovzhenko I.N., Voroshilov D.S., Samchuk A.P., Yaki-vyuk O.V., Belokonova I.N., Frolov V.A. Installation for continuous casting, rolling, pressing and drawing of welding wire and ligature rods from non-ferrous metals and alloys: Pat. 2689460 (RF). 2019 (In Russ.).
 22. *Климко А.П., Загиров Н.Н., Биронт В.С., Сидельников С.Б., Лопатина Е.С.* Способ получения модифицирующих материалов для алюминия и его сплавов: Пат. 2257419 (РФ). 2005.
Klimko A.P., Zagirov N.N., Biront V.S., Sidelnikov S.B., Lopatina E.S. Method for obtaining modifying materials for aluminum and its alloys: Pat. 2257419 (RF). 2005 (In Russ.).
 23. *Кириллин В.А., Шейндлин А.Е., Чеховской В.Я., Тюкаев В.И.* Энтальпия и теплоемкость диборида титана в интервале температур 273,15—2600 К. *Термофизика высоких температур.* 1964. No. 5. С. 710—715.
Kirillin V.A., Sheindlin A.E., Chekhov V.Ya., Tyukaev V.I. Enthalpy and heat capacity of titanium diboride in the temperature range 273.15—2600 K. *Teplofizika vysokikh temperatur.* 1964. No. 5. P. 710—715 (In Russ.).
 24. Application. Grain refiner for aluminium alloys [Эл. ресурс]: The official website of the company KBM with basic alloys based on aluminum /KBM Affilips B.V. Netherlands. Режим доступа: <https://www.kbmaffilips.com/aluminium-based>.

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ОХЛАЖДЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА БРОНЗЫ БрО10С2НЗ

© 2021 г. В.Е. Баженов¹, А.Ю. Титов¹, И.В. Шкалей²,
А.В. Санников¹, А.А. Никитина¹, И.В. Плисецкая¹, А.И. Базлов¹,
А.М. Мезрин², А.В. Колтыгин¹

¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия

² Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского (ИПМех) РАН, г. Москва, Россия

Статья поступила в редакцию 23.08.20 г., доработана 12.11.20 г., подписана в печать 17.11.20 г.

Аннотация: В машиностроении для изготовления деталей, работающих на трение, применяются антифрикционные оловянные бронзы. В частности, бронза БрО10С2НЗ нашла применение в узлах системы торможения самолетов. Одним из способов повышения свойств оловянно-свинцовых бронз является увеличение скорости охлаждения при кристаллизации. В настоящей работе исследовали влияние скорости охлаждения и изменения содержания легирующих элементов (в пределах, установленных ОСТ 1 90054-72) на свойства бронзы БрО10С2НЗ. Для обеспечения различной скорости охлаждения приготовленные сплавы заливали в формы из холодно-твердеющей смеси, стали и графита, для которых скорость охлаждения составила 0,4, 5,0 и 14,6 °С/с соответственно. Изучали влияние скорости охлаждения и состава бронзы на интервал кристаллизации, макроструктуру, микроструктуру, теплопроводность, механические и трибологические свойства. С помощью дифференциально-термического анализа было показано, что легирование бронзы БрО10С2НЗ по верхнему пределу приводит к снижению температуры солидуса на 40 °С, что следует учитывать при деформационной и термической обработках. Увеличение скорости охлаждения при затвердевании слитков из бронзы БрО10С2НЗ приводит к значительному измельчению зерна, изменяет количество, размер и морфологию фаз. Так, например, при литье в металлическую и графитовую формы уменьшается размер и повышается сферичность частиц свинца. Изменение содержания Sn в пределах, установленных ОСТ, оказывает значительное влияние на долю интерметаллической фазы γ -(Cu,Ni)₃Sn. Увеличение скорости охлаждения практически не влияет на теплопроводность бронзы БрО10С2НЗ, но приводит к повышению твердости на 30 НВ, а также предела текучести и предела прочности при испытаниях на растяжение. Трибологические исследования, проведенные по схеме «вал – частичный вкладыш» в среде керосина со стальным контртелом, показали, что увеличение скорости охлаждения при затвердевании приводит к повышению интенсивности изнашивания бронзы с $\sim 0,4 \cdot 10^{-8}$ до $\sim 1,2 \cdot 10^{-8}$, а изменение состава в пределах ОСТ практически не влияет на интенсивность изнашивания, но вызывает небольшой рост коэффициента трения.

Ключевые слова: антифрикционная бронза, БрО10С2НЗ, скорость охлаждения, интенсивность износа, механические свойства, микроструктура.

Баженов В.Е. – канд. техн. наук, доцент кафедры литейных технологий и художественной обработки материалов (ЛТиХОМ) НИТУ «МИСиС» (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: V.E.Bagenov@gmail.com.

Титов А.Ю. – канд. техн. наук, ассистент кафедры ЛТиХОМ НИТУ «МИСиС». E-mail: titov.andrey90@gmail.com.

Шкалей И.В. – инженер лаборатории трибологии ИПМех РАН (119526, г. Москва, пр-т Вернадского, 101, корп. 1). E-mail: ioann_shiva@list.ru.

Санников А.В. – канд. техн. наук, начальник участка ИЦ ЛТМ НИТУ «МИСиС». E-mail: sannikov@ic-ltm.ru.

Никитина А.А. – учебный мастер кафедры ЛТиХОМ НИТУ «МИСиС». E-mail: echinus@valar.ru.

Плисецкая И.В. – канд. техн. наук, ассистент кафедры ЛТиХОМ НИТУ «МИСиС». E-mail: inga.plisetskaya@gmail.com.

Базлов А.И. – канд. техн. наук, инженер лаборатории перспективных энергоэффективных материалов НИТУ «МИСиС». E-mail: andreibazlov@gmail.com.

Мезрин А.М. – канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник лаборатории трибологии ИПМех РАН. E-mail: amezrin@rambler.ru.

Колтыгин А.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры ЛТиХОМ НИТУ «МИСиС». E-mail: misistlp@mail.ru.

Для цитирования: Баженов В.Е., Титов А.Ю., Шкалей И.В., Санников А.В., Никитина А.А., Плисецкая И.В., Базлов А.И., Мезрин А.М., Колтыгин А.В. Влияние скорости охлаждения на структуру и свойства бронзы БрО10С2НЗ. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2021. Т. 27. No. 2. С. 25–39. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-1-25-39.

Effect of cooling rate on C92900 bronze microstructure and properties

V.E. Bazhenov¹, A.Yu. Titov¹, I.V. Shkalei², A.V. Sannikov¹, A.A. Nikitina¹, I.V. Plisetskaya¹, A.I. Bazlov¹, A.M. Mezrin², A.V. Koltygin¹

National University of Science and Technology (NUST) «MISIS», Moscow, Russia

Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics of the Russian Academy of Sciences (IPMech RAS), Moscow, Russia

Received 23.08.2020, revised 12.11.2020, accepted for publication 17.11.2020

Abstract: In the mechanical engineering, antifriction tin bronzes are used for the manufacture of friction parts. For example, the C92900 bronze has found use in aircraft braking system components. One of the ways to improve the properties of leaded tin bronzes is to increase the cooling rate during solidification. This paper studies the effect of the cooling rate and changes in the content of alloying elements within the limits established by the C92900 bronze industry standard OST 1 90054-72. In order to provide different cooling rates, the prepared alloys were casted into molds made of resin-bonded sand, steel and graphite with cooling rates 0.4, 5.0, and 14.6 °C/s, respectively. The influence of the cooling rate and the bronze composition on the freezing range, macrostructure, microstructure, thermal conductivity, mechanical, and tribological properties were investigated. Differential thermal analysis demonstrated that the upper-limit alloying of C92900 bronze leads to a decrease of the solidus temperature by 40 °C, which should be considered during deformation processing and heat treatment. An increase in the cooling rate during C92900 bronze ingot solidification provides a significant grain refinement and changes the amount, size and morphology of phases. For example, in case of metallic and graphite mold casting, the size of lead particles decreases, and its circularity increases. The change in the Sn content within the range established by the industrial standard has a significant effect on the γ -(Cu,Ni)₃Sn intermetallic phase fraction. The increase in the cooling rate has no significant effect on the C92900 bronze thermal conductivity but increases hardness by 30 HB as well as cooling rate and yield strength and ultimate tensile strength. Wear tests carried out in accordance with the «shaft – partial insert» scheme in a kerosene medium using a steel counterbody showed that an increase in the cooling rate during solidification leads to an increase in the bronze wear rate from $\sim 0.4 \cdot 10^{-8}$ to $\sim 1.2 \cdot 10^{-8}$. The change in the bronze composition within the industrial standard range has practically no effect on the wear rate but leads to a slight increase of the coefficient of friction.

Keywords: antifriction bronze, C92900, cooling rate, wear rate, mechanical properties, microstructure.

Bazhenov V.E. – Cand. Sci. (Eng.), Assistant prof., Department of foundry technologies and material art working (FT&MAW), National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119991, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: V.E.Bagenov@gmail.com.

Titov A.Yu. – Cand. Sci. (Eng.), Assistant lecturer, Department of FT&MAW, NUST «MISIS». E-mail: titov.andrey90@gmail.com.

Shkalei I.V. – Engineer, Tribology laboratory, Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics of the Russian Academy of Sciences (IPMech RAS) (119526, Russia, Moscow, Vernadskogo pr., 101-1). E-mail: ioann_shiva@list.ru.

Sannikov A.V. – Cand. Sci. (Eng.), Head of section, Casting technology and material engineering center, NUST «MISIS». E-mail: sannikov@ic-ltm.ru.

Nikitina A.A. – Laboratory assistant, Department of FT&MAW, NUST «MISIS». E-mail: echinus@valar.ru.

Plisetskaya I.V. – Cand. Sci. (Eng.), Assistant lecturer, Department of FT&MAW, NUST «MISIS». E-mail: inga.plisetskaya@gmail.com.

Bazlov A.I. – Cand. Sci. (Eng.), Engineer, Advanced energy efficient materials laboratory, NUST «MISIS». E-mail: andreibazlov@gmail.com.

Mezrin A.M. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Researcher, Tribology laboratory, IPMech RAS. E-mail: amezrin@rambler.ru.

Koltygin A.V. – Cand. Sci. (Eng.), Assistant prof., Department of FT&MAW, NUST «MISIS». E-mail: misistlp@mail.com.

For citation: Bazhenov V.E., Titov A.Yu., Shkalei I.V., Sannikov A.V., Nikitina A.A., Plisetskaya I.V., Bazlov A.I., Mezrin A.M., Koltygin A.V. Effect of cooling rate on C92900 bronze microstructure and properties. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2021. Vol. 27. No. 2. P. 25–39 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-1-25-39.

Введение

Оловянные бронзы обладают высокими прочностными, коррозионными и антифрикционными свойствами [1, 2]. Они применяются в машиностроении в деталях, работающих на трение при средних нагрузках и скоростях скольжения. В частности, изделия из бронзы БрО10С2Н3 используются в узлах системы торможения самолетов [3]. Этот материал в коде UNS (США) имеет обо-

значение С92900 [4]. Требования к механическим свойствам бронзы БрО10С2Н3 невысоки: предел прочности — 250 МПа, относительное удлинение — 5 % и твердость — 75 НВ [5].

В соответствии с литературными данными микроструктура бронзы БрО10С2Н3 состоит из твердого раствора на основе меди (Cu), богатой оловом интерметаллидной фазы δ -Cu₃₁Sn₈ и твердого

раствора на основе свинца (Pb) [1–3, 6, 7]. Медный твердый раствор обеспечивает пластичность и является матрицей для остальных структурных составляющих. Интерметаллидное соединение с оловом обеспечивает несущую способность благодаря своей когерентности с матрицей и повышает сопротивление износу из-за своей более высокой твердости, а частицы свинца способствуют образованию твердой смазочной пленки на трущихся поверхностях, а также улучшают обрабатываемость [8–11]. Никель в бронзе способствует снижению скорости окисления [12].

Известно, что бронзы, содержащие 10 мас.% Sn, обладают широким интервалом кристаллизации, и при малых скоростях охлаждения в структуре слитка наблюдается большая доля усадочной пористости [1, 5, 13]. Снизить пористость можно за счет уменьшения ширины двухфазной области, формирующейся в затвердевающей слитке, увеличив скорость охлаждения или обеспечив направленные затвердевание [5, 14–16].

Повышение скорости охлаждения при литье оловянно-свинцовых бронз приводит к увеличению прочности, твердости, циклической долговечности и относительного удлинения [2, 6, 17–19]. Сравнительное изучение поведения бронз различного состава показало, что прямой связи между механическими свойствами и износостойкостью нет [9].

В наибольшей степени характеристики износа бронзы определяются микроструктурой сплава [9]. Увеличение скорости охлаждения при получении изделий из оловянно-свинцовых бронз приводит к росту объемной доли интерметаллидной фазы в структуре и уменьшению размеров частиц свинца [3, 17, 20–23]. Было обнаружено, что повышение скорости охлаждения приводит к увеличению износа [6, 17–19]. Так, авторы работы [19] утверждают, что для обеспечения высокого сопротивления износу необходимо образование крупных скоплений интерметаллидной фазы и (Pb). Хотя по поводу влияния (Pb) имеется и другое мнение, основанное на том, что трибологические свойства выше, когда частицы смазывающей фазы имеют малый размер, поскольку в этом случае образуется большее их количество, что приводит к более равномерному образованию смазывающей пленки [24].

Целью настоящей работы являлось изучение влияния скорости охлаждения и содержания легирующих элементов на макроструктуру, микро-

структуру, механические и трибологические свойства бронзы БрО10С2НЗ.

Материалы и методики исследования

Готовили образцы бронзы БрО10С2НЗ двух составов: по нижнему (*H*) и верхнему (*B*) пределам легирования в соответствии с ОСТ 1 90054-72. В качестве шихты использовали медь М1, олово О1пч, свинец С1 и никель Н1. Для удобства введения никеля готовили лигатуру Cu–10мас.%Ni. Плавку сплава и лигатуры вели в высокочастотной индукционной печи в графитошамотном тигле. При получении лигатуры после расплавления меди вводили никель при температуре 1250–1300 °С. Для выплавки сплава в тигель загружали медь и лигатуру Cu–10мас.%Ni. Чтобы создать восстановительную атмосферу, на поверхность расплава наносили бой электродного графита марки ГЭ (ТУ 1915-086-00200851-2007). При температуре ~1200 °С вводили олово. Цинк добавляли в последнюю очередь, после чего производили разливку сплава. Состав сплавов, определенный с помощью оптического эмиссионного спектрометра Bruker Q4 Tasman (Германия), приведен в таблице.

Для обеспечения различной скорости охлаждения приготовленные сплавы заливали в формы из холодно-твердеющей смеси (ХТС), стали и графита. Формы из ХТС получали с использованием альфа-сет процесса. При этом применяли смолу марки ФС-01 (ТУ 2221-010-38267160-2012) и отвердитель А-30 (ТУ 2494-001-95197502-2006) («Интема групп», Россия). Стальная изложница была изготовлена из стали Ст.3, а графитовая — из малозольного графита марки ГМЗ. Температура заливки расплава в формы составляла 1100 °С. В формах из ХТС и стали были получены цилиндрические слитки

Состав бронзы БрО10С2НЗ

C92900 bronze composition

Сплав	Основные компоненты, мас.%			
	Cu	Sn	Ni	Pb
<i>H</i> (по нижнему пределу)	Ост.	8,99	2,85	2,29
<i>B</i> (по верхнему пределу)	Ост.	11,23	3,99	3,41
БрО10С2НЗ (ОСТ 1 90054-72)	Ост.	9–11	3–4	2,0–3,25

одинаковой высоты 150 мм и диаметром 60 и 35 мм соответственно, а в графитовой — прямоугольный слиток сечением 20×120 мм и высотой 100 мм. Для определения скорости охлаждения в момент заливки в расплав погружали хромель-алюмелевые термопары и осуществляли запись их показаний до полного охлаждения слитков с помощью термоизмерителя ВТМ-4208SD («Lutron», Израиль).

Микроструктуру сплавов и содержание элементов в фазах исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Vega SBH3 («Tescan», Чехия) с приставкой энергодисперсионного микроанализа Oxford. Долю фаз в структуре, а также размеры и форму фазовых составляющих определяли в программе анализа изображений ImageJ 1,52a («National Institutes of Health», США) с использованием таких параметров, как диаметр Ферета и сферичность (C). Диаметр Ферета представляет собой максимальное расстояние между двумя касательными к контуру измеряемого объекта [25]. Он используется в том случае, когда измеряемые объекты (в данном случае фазы в микроструктуре сплава) имеют неправильную форму. Сферичность позволяет оценить, насколько близки анализируемые объекты по своей форме к окружности, и вычисляется по уравнению [25]

$$C = 4\pi S/P^2, \quad (1)$$

где S и P — площадь и периметр объекта.

Можно видеть, что при подстановке в формулу (1) уравнений для площади и периметра окружности значение $C = 1$, т.е. чем ближе значение сферичности к единице, тем ближе объект к окружности.

Макроструктуру сплавов исследовали на оптическом микроскопе Axio Observer.D1m («Carl Zeiss», Германия). Выявление границ зерен осуществляли, используя травитель состава 5 г FeCl_3 + 15 мл HCl + 50 мл H_2O . Размер зерна определяли методом секущих с помощью программы Sizer (каф. МЦМ НИТУ «МИСиС»).

Температуры ликвидуса и солидуса сплава оценивали с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на анализаторе SDT Q600 фирмы «TA Instruments» (США). Испытания проводили в атмосфере аргона при скоростях нагрева и охлаждения 10 °С/мин.

Фазовый состав сплавов определяли рентгенофазовым анализом на дифрактометре D8 ADVANCE («Bruker», США) в монохроматическом излучении $\text{CuK}\alpha$.

Твердость по Бринеллю измеряли на универсальном твердомере NEMESIS 9001 («INNOVA-TEST», Нидерланды). Параметры испытания были следующие: шарик диаметром 2,5 мм, нагрузка — 62,5 кгс (≈ 613 Н), время выдержки под нагрузкой — 10 с.

Электропроводность бронз определяли с помощью вихревого структуроскопа ВЭ-27НЦ/4-5 (НПП «Сигма», Россия) с пределами измерения 5—37 МСм/м. Далее для вычисления теплопроводности (λ) использовали эмпирическое соотношение, связывающее теплопроводность с электропроводностью, предложенное Смиттом и Палмером [26], которое имеет вид

$$\lambda = AL_0T\sigma + B, \quad (2)$$

где L_0 — число Лоренца, T — температура, σ — электропроводность, A и B — эмпирические константы (для медных сплавов $A = 0,967$, $B = 7,53$ Вт/(м·К) [26]).

Механические свойства исследовали на цилиндрических образцах диаметром 5 мм и длиной рабочей части 60 мм. Испытания на растяжение проводили на универсальной испытательной машине 5569 («Instron», США). Для каждого сплава и скорости охлаждения испытывали по три образца.

Кривые равновесной и неравновесной кристаллизации рассчитывали с использованием программы Thermo-Calc [27] и термодинамической базы TCBIN (Binary alloys database) [28].

Трибологические исследования проводили по схеме «вал — частичный вкладыш» с помощью трибометра Т-05 («The Institute for Sustainable Technologies», Польша). Образец-вкладыш представлял собой параллелепипед из исследуемой бронзы с размерами 15,75×10,00×6,35 мм, имеющий радиусную проточку под контробразец в форме кольца диаметром 35 мм из стали 30Х3ВА. Поверхность контробразца подвергали азотированию. Для каждого сплава и скорости охлаждения испытывали по два образца. Испытания проводили в среде керосина марки ТС-1 при комнатной температуре, но в ходе испытаний она повышалась до 80—90 °С. Скорость скольжения и нагрузка составляли $v = 2$ м/с и $N = 627$ Н соответственно. Продолжительность испытания — 1 ч.

Линейную интенсивность изнашивания (I_h) вычисляли по формуле

$$I_h = h/L = h/(vt), \quad (3)$$

где h — линейный износ, L — путь трения, v — скорость скольжения и t — время испытания.

Линейный износ (h , м) рассчитывали по уравнению

$$h = \Delta m / (S\rho), \quad (4)$$

где Δm — изменение массы, возникающее после истирания образца, S — площадь рабочей поверхности образца и ρ — плотность бронзы.

Массы образцов до и после испытаний измеряли на весах Kern 770 с точностью до 1 мг. Площадь поверхности образца, контактирующая с контртелом, составила 1 см², а плотность бронзовых образцов, определенная с помощью гидростатического взвешивания, — 8873 кг/м³.

После испытания на износ сразу же проводили дополнительное испытание по оценке коэффициента трения. Для этого привод вращения останавливали и при установившейся температуре обнуляли показания датчика силы трения. Далее привод снова включали на 5 мин и фиксировали силу трения. Коэффициент трения (μ) вычисляли как отношение силы трения в установившемся режиме к нагрузке $\mu = F_{\text{тр}}/N$.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены кривые охлаждения, записанные при заливке слитков из бронзы БрО10С2Н3 в формы из ХТС, стали и графита. Поскольку заливали слитки из сплавов, по составу соответствующих нижнему (H) и верхнему (B) пределам легирования, для каждого материала формы было получено по 2 кривые. Были вычислены средние значения скорости охлаждения ($v_{\text{охл}}$) в интервале от температуры заливки, равной 1100 °С, до 400 °С. Минимальная ее величина (0,4 °С/с) была получена при заливке бронзы в форму из ХТС. При использовании стальной и графитовой форм скорость охлаждения составила 5,0 и 14,6 °С/с соответственно, т.е. по сравнению с литьем в форму из ХТС значения $v_{\text{охл}}$ повысились в 12,5 и 36,5 раза соответственно. Следует учитывать, что полученная разница в скоростях охлаждения обеспечивается не только отличием теплофизических свойств материалов, но и разницей в размерах отливаемых заготовок.

По результатам дифференциальной сканирующей калориметрии (рис. 2) для сплава, легированного по нижнему пределу, температуры ликвидуса и солидуса составили 1002 °С и 829 °С соответственно, а легирование сплава по верхнему

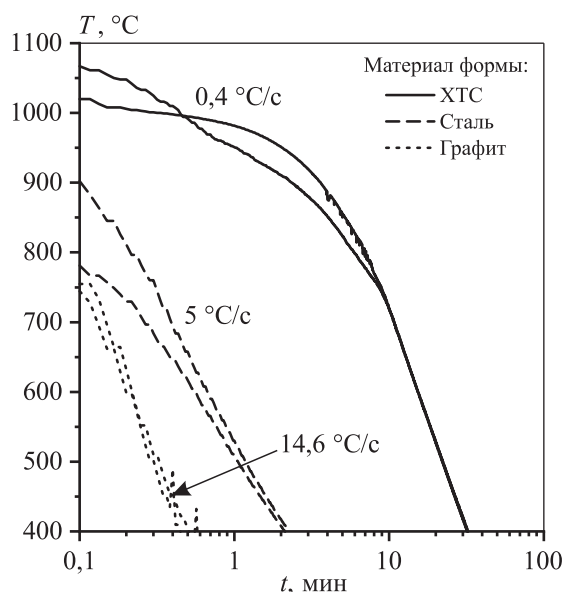


Рис. 1. Кривые охлаждения, записанные в ходе заливки слитков БрО10С2Н3 в формы из ХТС, стали и графита

Цифры на графике показывают среднюю скорость охлаждения в интервале температур 1100–400 °С

Fig. 1. Cooling curves recorded during C92900 ingot casting into resin-bonded sand, steel and graphite molds

Numbers in the graph indicate average cooling rate in the 1100–400 °С temperature range

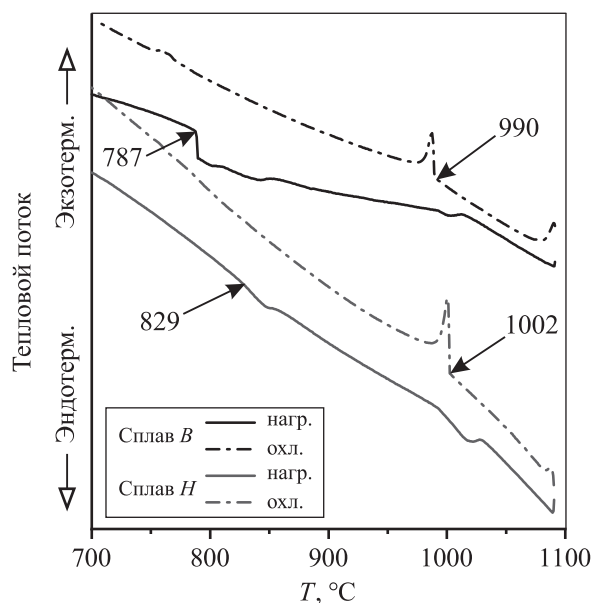


Рис. 2. Кривые ДСК для бронзы БрО10С2Н3, легированной по нижнему (сплав H) и верхнему (сплав B) пределам

Fig. 2. DSC curves for C92900 bronze alloyed by the lower (H alloy) and upper (B alloy) limits

пределу приводит к их снижению до 990 °С и 787 °С соответственно.

Таким образом, варьирование состава бронзы БрО10С2Н3 в пределах, установленных ОСТ, может приводить к изменению температуры солидуса на 40 °С, что необходимо учитывать в случае проведения последующей деформационной или термической обработки.

На рис. 3 представлена макроструктура сплавов *H* и *B* при заливке в формы из стали и графита. Видно, что варьирование состава сплава в пределах, указанных в стандарте для бронзы БрО10С2Н3, не приводит к изменению макроструктуры. Влияние на размер зерна в сплавах оказывает только скорость охлаждения.

Размер зерна бронзы БрО10С2Н3 (сплавы *H* и *B*) в зависимости от скорости охлаждения представлен на рис. 4. Видно, что ее увеличение с 0,4 до 5 °С/с приводит к уменьшению размера зерна с 1920 до 229 мкм для сплава *H* и с 1600 до 202 мкм для сплава *B*, т. е. зерно измельчается в 7–8 раз. Дальнейшее повышение скорости охлаждения, обеспечиваемое при литье в графитовую форму, способствует снижению размера зерна до 74 и 90 мкм для сплавов *H* и *B* соответственно. Влияние состава сплава на размер зерна в сравнении со скоростью охлаждения не столь значительно.

На рис. 5 представлена микроструктура бронзы БрО10С2Н3, легированной по нижнему и верхнему пределам при заливке в формы из ХТС, стали

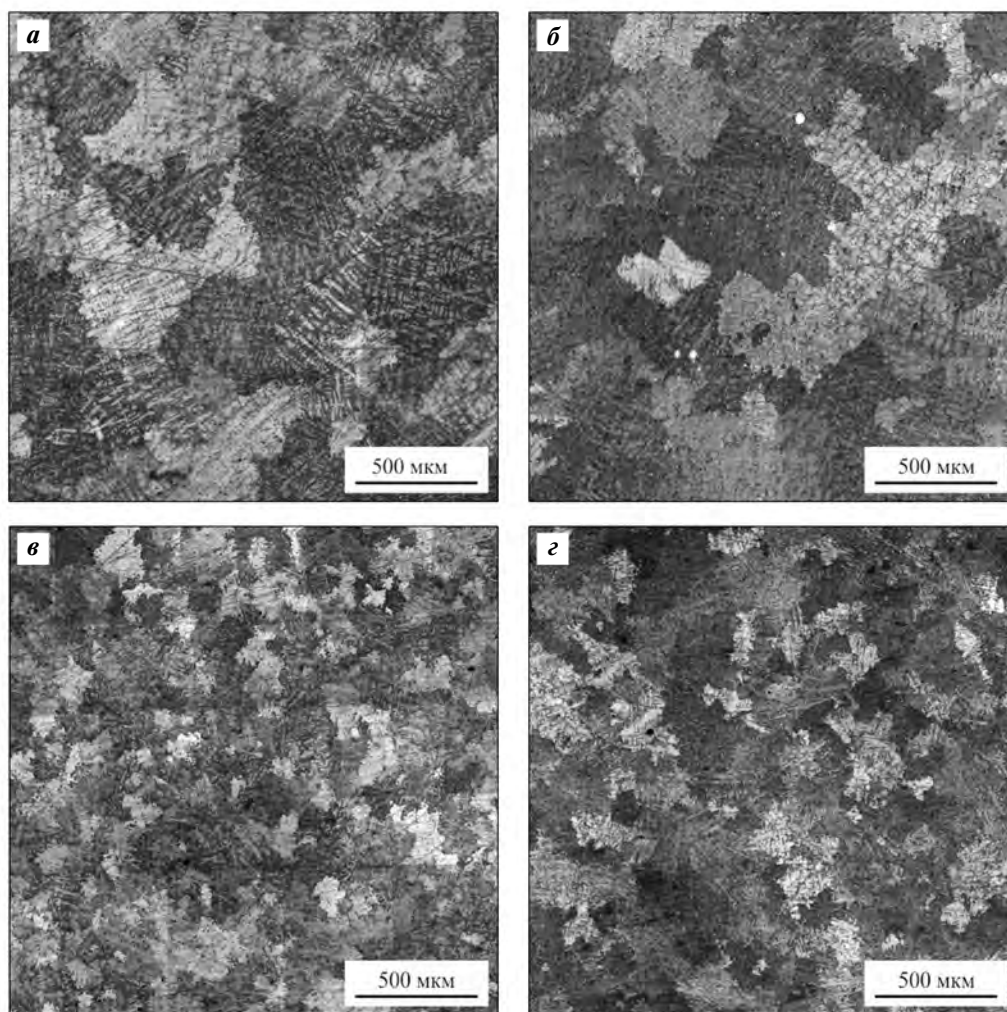


Рис. 3. Макроструктура бронзы БрО10С2Н3, залитой в стальную (*a*, *б*) и графитовую (*в*, *z*) формы
a, *в* – легирование по нижнему пределу (сплав *H*); *б*, *z* – по верхнему (сплав *B*)

Fig. 3. Macrostructure of C92900 bronze casted into steel (*a*, *б*) and graphite (*в*, *z*) molds
a, *в* – lower limit alloying (*H* alloy); *б*, *z* – upper limit alloying (*B* alloy)

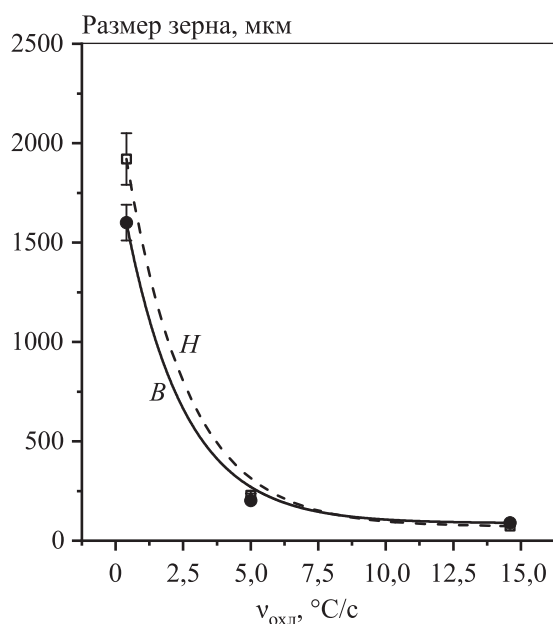


Рис. 4. Размер зерна слитков из бронзы БрО10С2НЗ в зависимости от скорости охлаждения

Fig. 4. Grain size vs. cooling rate for C92900 bronze ingots

и графита. Помимо твердого раствора на основе меди, обозначенного на снимках микроструктур (Cu), в структуре сплава имеются интерметаллидная фаза $\gamma\text{-Cu}_3\text{Sn}$, твердый раствор на основе свинца (Pb) и твердый раствор на основе меди (Cu)', отличный по составу от (Cu).

Видно, что с увеличением скорости охлаждения уменьшается размер дендритных ячеек твердого раствора на основе меди (Cu) и других фазовых составляющих, а частицы (Pb) сфероидизируются.

Разницу в содержании олова между фазами (Cu) и (Cu)' установить достаточно сложно, поскольку в дендритах медного твердого раствора наблюдается значительная дендритная ликвация. Так, содержание Sn в центре и на границах дендритных ячеек сплавов, полученных в формах из стали и графита, составляет ~ 2 и 8 ат.% соответственно. В фазе (Cu)' концентрация Sn достигает 3,5—4,0 ат.%. Значительное различие между указанными выше фазами можно установить по содержанию Ni. Так, в (Cu) содержится 3—4 ат.% Ni в сплаве H и 4—5 ат.% Ni в сплаве B, а в (Cu)' — около 0,7 ат.% Ni.

Таким образом, ликвация Ni значительно меньше, чем Sn. Также следует отметить, что скорость охлаждения практически не влияет на содержание Ni в указанных выше фазах.

В работах [1—3, 6, 7], основываясь на анализе

двойной диаграммы состояния Cu—Sn [29], указывается, что богатая оловом интерметаллидная фаза $\delta\text{-Cu}_{31}\text{Sn}_8$ образуется в результате эвтектидного превращения. В то же время авторы работы [30] изучали процесс кристаллизации сплава Cu—15мас.%Ni—8мас.%Sn. Образцы сплава закаливали с разных температур из жидкого и твердого состояний. Было установлено, что при закалке с температур 870—750 $^{\circ}\text{C}$ в структуре сплава наблюдались твердый раствор на основе меди (Cu) и фаза $\gamma\text{-(Cu,Ni)}_3\text{Sn}$ со структурой DO_3 , расположенная по границам дендритных ячеек и представляющая собой вырожденную эвтектику. Формирование этой фазы из жидкости также было подтверждено с помощью термодинамических расчетов [31].

В работе [8] авторы обнаружили, что помимо частиц свинца, равномерно распределенных в матрице, имеются частицы свинца, которые зародились на частицах и вокруг частиц интерметаллида Cu—Sn, расположенных по границам дендритных ячеек, что также свидетельствует об образовании интерметаллидной фазы по эвтектической реакции.

В связи с отсутствием термодинамической базы, включающей все компоненты бронзы БрО10С2НЗ, в программном пакете Thermo-Calc был проведен расчет равновесной и неравновесной (по модели Шейля—Гулливера) кристаллизации для двойных сплавов Cu—Sn, содержащих 9 и 11 мас.% Sn (рис. 6). Известно, что никель неограниченно растворим как в жидкой, так и в твердой меди, а значит, он не будет образовывать новых фаз. Что же касается свинца, то он кристаллизуется в виде отдельной фазы (Pb) в самом конце процесса кристаллизации. Исходя из этого можно предположить, что для двойных сплавов Cu—Sn и бронзы БрО10С2НЗ путь кристаллизации должен быть схож. При равновесной кристаллизации в структуре обоих сплавов должны сформироваться только кристаллы (Cu), а при неравновесной — возможно появление интерметаллической фазы $\gamma\text{-Cu}_3\text{Sn}$ по эвтектической реакции.

Таким образом, наиболее вероятным механизмом образования интерметаллической фазы при неравновесной кристаллизации в структуре оловянистых бронз является эвтектическое, а не эвтектидное превращение.

Содержание элементов в фазе Cu_3Sn , определенное с помощью микрорентгеноспектрального анализа, в зависимости от скорости охлаждения для сплавов H и B представлено на рис. 7. Посколь-

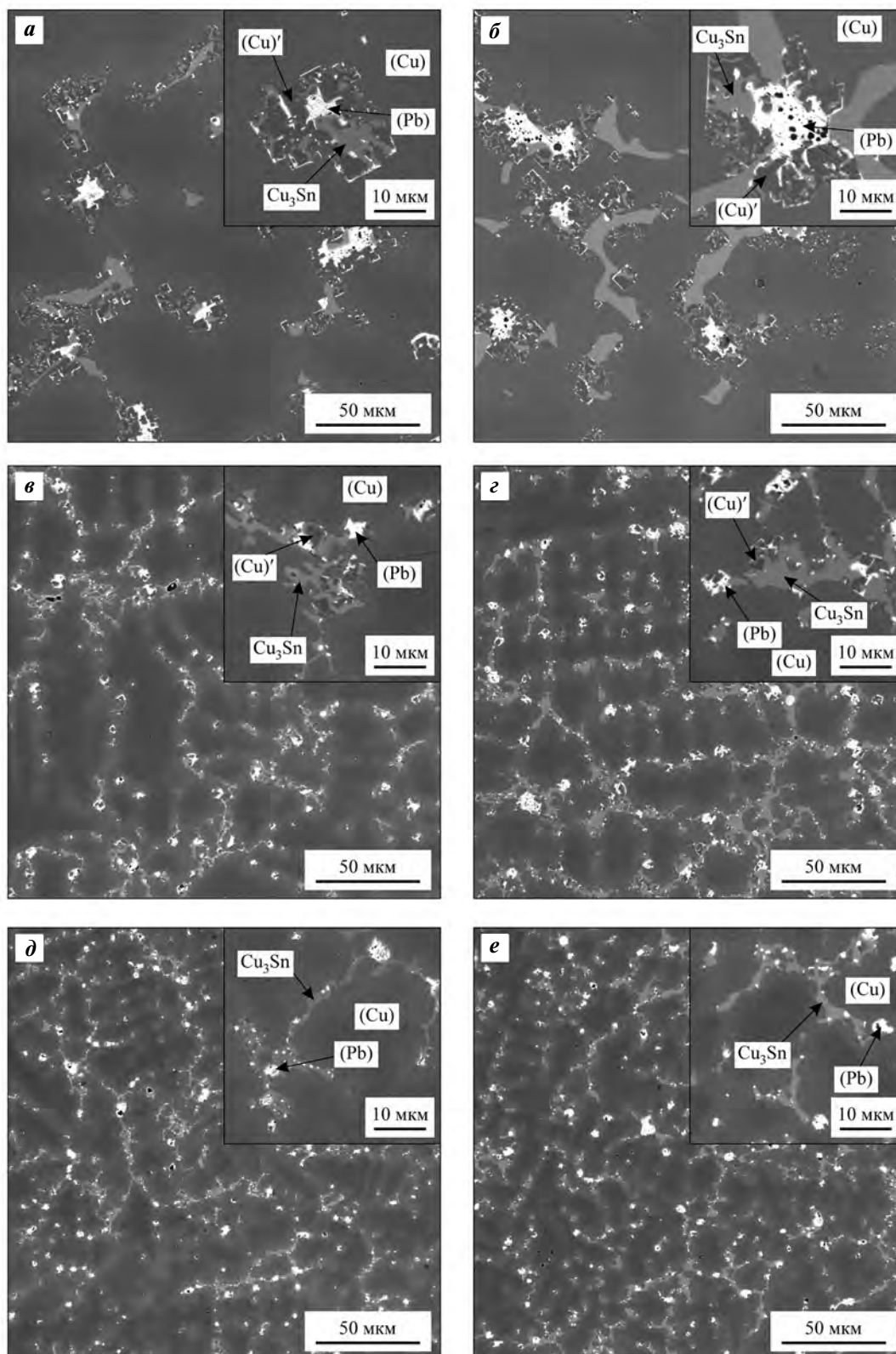


Рис. 5. Микроструктура бронзы БрО10С2Н3, залитой в формы из ХТС (*a, б*), стали (*в, з*) и графита (*д, е*)
a, в, д – легирование по нижнему пределу (сплав *H*); *б, з, е* – по верхнему (сплав *B*)

Fig. 5. Microstructure of C92900 bronze casted into resin-bonded sand (*a, б*), steel (*в, з*) and graphite (*д, е*) molds
a, в, д – lower limit alloying (*H* alloy); *б, з, е* – upper limit alloying (*B* alloy)

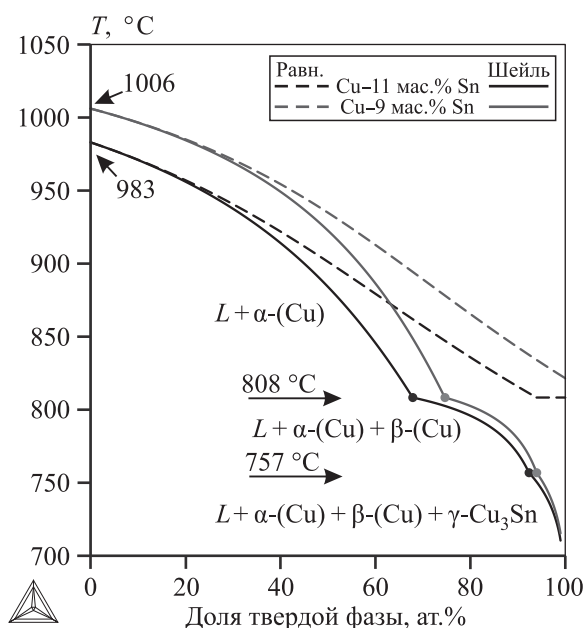


Рис. 6. Рассчитанные в программе Thermo-Calc кривые равновесной и неравновесной (по модели Шейля–Гулливера) кристаллизации для двойных сплавов Cu–9мас. %Sn и Cu–11мас. %Sn

Fig. 6. Equilibrium and non-equilibrium (by the Scheil–Gulliver model) solidification pathways calculated via Thermo-Calc software for Cu–9wt.%Sn and Cu–11wt.%Sn binary alloys

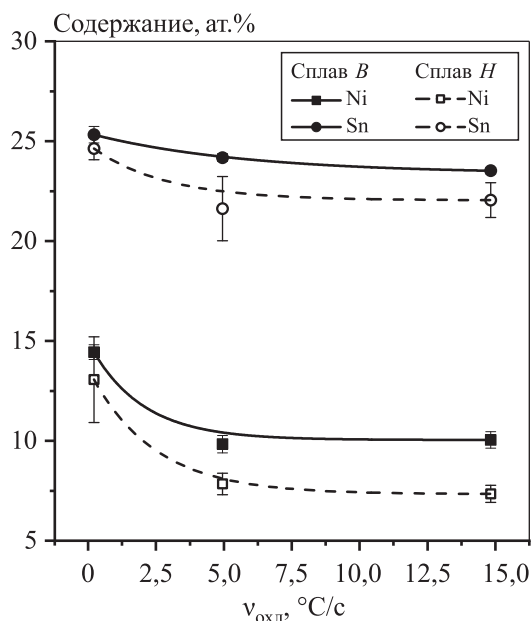


Рис. 7. Содержание Ni и Sn в фазе Cu_3Sn в бронзе БрО10С2Н3 в зависимости от скорости охлаждения

Fig. 7. Ni and Sn contents in the Cu_3Sn phase vs. cooling rate for C92900 bronze

ку Cu и Ni неограниченно растворимы друг в друге как в жидком, так и в твердом состояниях [32], эта фаза является тройной $\gamma\text{-(Cu,Ni)}_3\text{Sn}$, но для простоты обозначим ее как двойную (Cu_3Sn). Видно, что содержание в ней Ni и Sn в сплавах H и B при заливке в форму из ХТС ($v_{\text{охл}} = 0,4 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{c}$) практически совпадает (13–14 и 25 ат.% соответственно). При скоростях охлаждения 5 и $14,6 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{c}$ (заливка в формы из стали и графита соответственно) состав фазы Cu_3Sn практически одинаков, но отличается для сплавов H и B: для сплава, легированного по нижнему пределу, содержания Ni и Sn в фазе Cu_3Sn составляют 7,5 и 22 ат.% соответственно, а для сплава, легированного по верхнему пределу, — 10 и 24 ат.%.

Таким образом, увеличение скорости охлаждения приводит к снижению концентрации никеля в фазе Cu_3Sn .

На рис. 8 показано влияние скорости охлаждения на объемную долю фаз в структуре бронзы БрО10С2Н3 (сплавы H и B). Видно, что наибольшее влияние она оказывает на содержание фазы (Cu)'. Так, при малой ее величине ($v_{\text{охл}} = 0,4 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{c}$), реализуемой при литье в формы из ХТС, доля этой фазы максимальна, и для сплавов H и B она составляет 4,7 и 7,5 об.% соответственно. Повышение скорости охлаждения до $5 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{c}$ приводит к сниже-

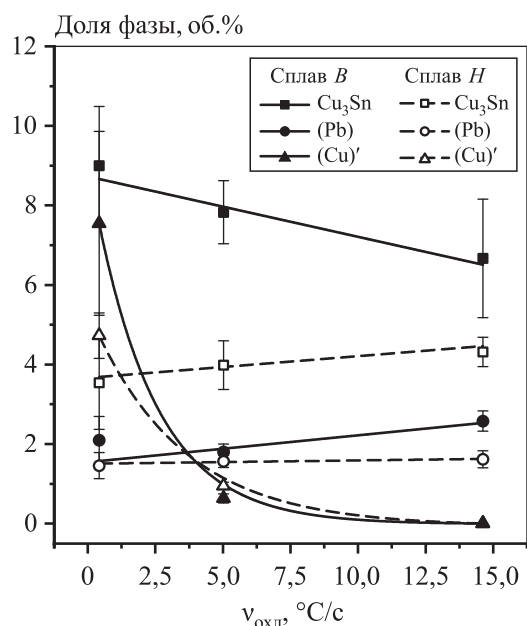


Рис. 8. Объемная доля фаз в бронзе БрО10С2Н3 в зависимости от скорости охлаждения

Fig. 8. Volume fractions of phases vs. cooling rate for C92900 bronze

нию доли фазы (Cu)' до 0,9 и 0,6 об.% для сплавов *H* и *B* соответственно. В структуре сплавов, полученных литьем в графитовые формы ($v_{\text{охл}} = 14,6 \text{ }^\circ\text{C/c}$), данная фаза вообще отсутствует.

Обычно увеличение скорости охлаждения приводит к росту доли неравновесных фаз в структуре сплава [33]. По всей видимости, в данном случае фаза (Cu)' образуется не при кристаллизации сплава, а в ходе его охлаждения в твердом состоянии, и повышение скорости охлаждения не позволило реализоваться фазовому превращению, по которому формируется фаза (Cu)'.

Объемная доля твердого раствора на основе свинца (Pb) практически не меняется при увеличении скорости охлаждения, а также мало зависит от содержания свинца в сплаве и составляет ~2 об.%. Что же касается фазы Cu_3Sn , можно видеть, что в сплаве, легированном по нижнему пределу, ее содержание не меняется и составляет ~4 об.%. В сплаве, легированном по верхнему пределу, с ростом $v_{\text{охл}}$ доля фазы Cu_3Sn снижается и составляет 9,0, 7,8 и 6,7 об.% при скоростях охлаждения 0,4, 5,0 и 14,6 $^\circ\text{C/c}$ соответственно.

По данным работы [3] доля фазы Cu_3Sn в структуре бронзы БрО10С2НЗ должна составлять 4,5–9,0 об.%. Полученные результаты показывают, что для выполнения этого условия достаточно обеспечить содержание легирующих элементов в сплаве ближе к верхнему пределу легирования.

Изменение скорости охлаждения оказывает слабое влияние на диаметр Ферета и сферичность частиц фаз Cu_3Sn и (Cu)', и поэтому оно не рассматривается. На рис. 9 представлены диаметр Ферета и показатель сферичности частиц фазы (Pb) в бронзе БрО10С2НЗ в зависимости от скорости охлаждения для сплавов, легированных по нижнему (*H*) и верхнему (*B*) пределам. Видно, что оба показателя у них практически не отличаются.

Что же касается фазы (Pb), то на форму ее частиц скорость охлаждения влияет значительно. При $v_{\text{охл}} = 0,4, 5,0$ и $14,6 \text{ }^\circ\text{C/c}$ диаметр Ферета для фазы (Pb) составляет ~ 3,7, 2,8 и 2,4 мкм соответственно, т.е. с увеличением скорости охлаждения размер частиц свинца в структуре сплава уменьшается. Сферичность частиц (Pb) при $v_{\text{охл}} = 0,4, 5,0$ и $14,6 \text{ }^\circ\text{C/c}$ составляет 0,5, 0,6 и 0,7 соответственно. Отсюда следует, что с увеличением скорости охлаждения происходит не только уменьшение размера частиц, но и изменение их формы на более сферическую.

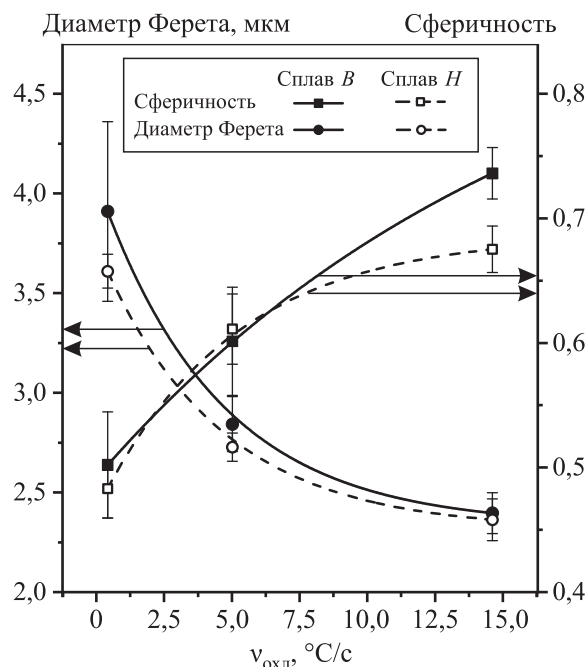


Рис. 9. Диаметр Ферета и сферичность частиц фазы (Pb) в бронзе БрО10С2НЗ в зависимости от скорости охлаждения

Fig. 9. Feret diameter and circularity of (Pb) particles vs. cooling rate for C92900 bronze

Результаты рентгенофазового анализа для бронзы БрО10С2НЗ, полученной в формах из ХТС, стали и графита и легированной по нижнему (*H*) и верхнему (*B*) пределам, представлены на рис. 10. Как видно, удалось идентифицировать только твердые растворы на основе меди (Cu) и свинца (Pb). Что же касается фазы Cu_3Sn , то единственный пик, характерный для нее, совпадал с пиком (Cu). В работе [20] авторы также испытывали трудности при идентификации интерметаллидной фазы в оловянистой бронзе. Фазу (Cu)' не удалось идентифицировать, так как она отличается от фазы (Cu) только содержанием Ni и ее пики должны практически совпадать с (Cu). Можно видеть, что ни скорость охлаждения, ни легирование по верхнему и нижнему пределам не привели к изменению фазового состава сплава.

Известно, что на износостойкость материала оказывает влияние температурный режим работы изделия [34]. Чем выше теплопроводность (λ), тем лучше теплоотвод от кромки, на которой происходит трение, и тем меньше окисление трущихся материалов. Также при нагреве снижается твердость антифрикционного слоя и увеличивается склон-

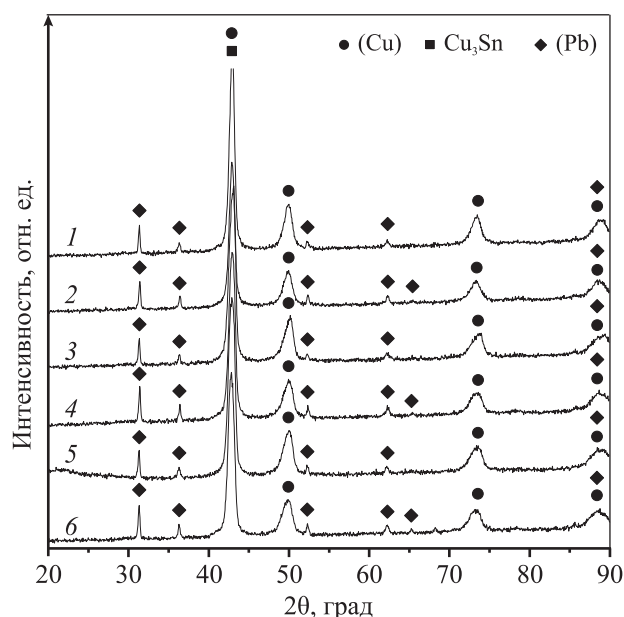


Рис. 10. Результаты рентгенофазового анализа образцов бронзы БрО10С2Н3, залитых в формы из холодно-твердеющей смеси (1, 2), стали (3, 4) и графита (5, 6)

1, 3, 5 – легирование по нижнему пределу (сплав *H*);
2, 4, 6 – по верхнему (сплав *B*)

Fig. 10. X-ray diffraction patterns for C92900 bronze samples casted into resin-bonded sand (1, 2), steel (3, 4) and graphite (5, 6) molds

1, 3, 5 – lower limit alloying (*H* alloy);
2, 4, 6 – upper limit alloying (*B* alloy)

ность к появлению прихватов и задиров в парах трения [35].

На рис. 11 представлена теплопроводность бронзы БрО10С2Н3, полученной в формах из ХТС, стали и графита, легированной по нижнему (*H*) и верхнему (*B*) пределам, в зависимости от скорости охлаждения. Видно, что она практически не изменяет теплопроводность сплавов. В гораздо большей степени на этот показатель влияет содержание легирующих элементов в бронзе. Так, сплав *H* имеет теплопроводность $\lambda = 52 \div 54$ Вт/(м·К), а сплав *B* – $44 \div 46$ Вт/(м·К). По данным работы [36] для фазы Cu_3Sn при температуре 25 °С величина λ составляет 72 Вт/(м·К), т.е. превосходит теплопроводность медного твердого раствора. С другой стороны, следует учитывать, что в рассматриваемом случае в фазе Cu_3Sn также растворен никель, что может привести к снижению значений λ . Поэтому нельзя однозначно сказать, что именно в большей степени влияет на теплопроводность сплава – содержание Sn и Ni в (Cu) или количество и распределение фазы Cu_3Sn .

При работе сплава на трение очень важной характеристикой является его твердость. На рис. 12 представлена зависимость твердости бронзы БрО10С2Н3 от скорости охлаждения для сплавов, легированных по нижнему (*H*) и верхнему (*B*) пре-

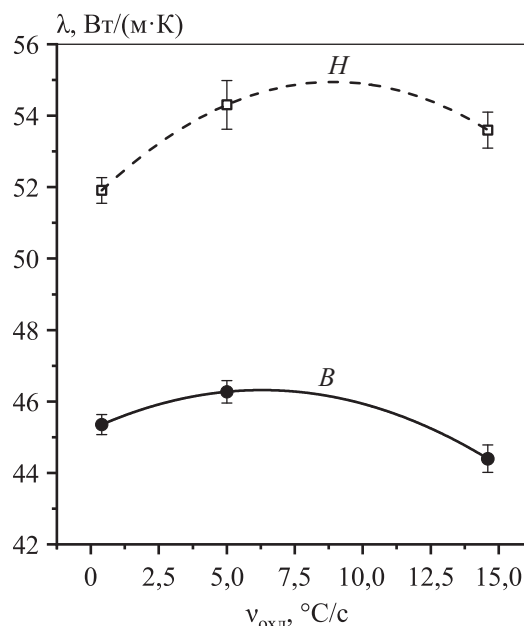


Рис. 11. Теплопроводность бронзы БрО10С2Н3 в зависимости от скорости охлаждения

Fig. 11. Thermal conductivity vs. cooling rate for C92900 bronze

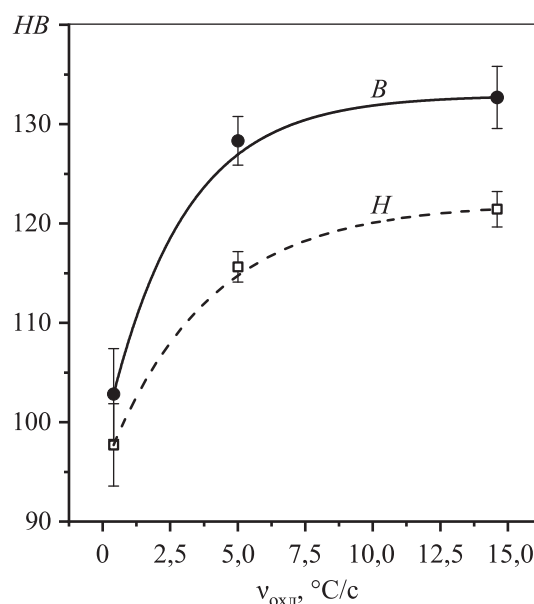


Рис. 12. Твердость бронзы БрО10С2Н3 в зависимости от скорости охлаждения

Fig. 12. Hardness vs. cooling rate for C92900 bronze

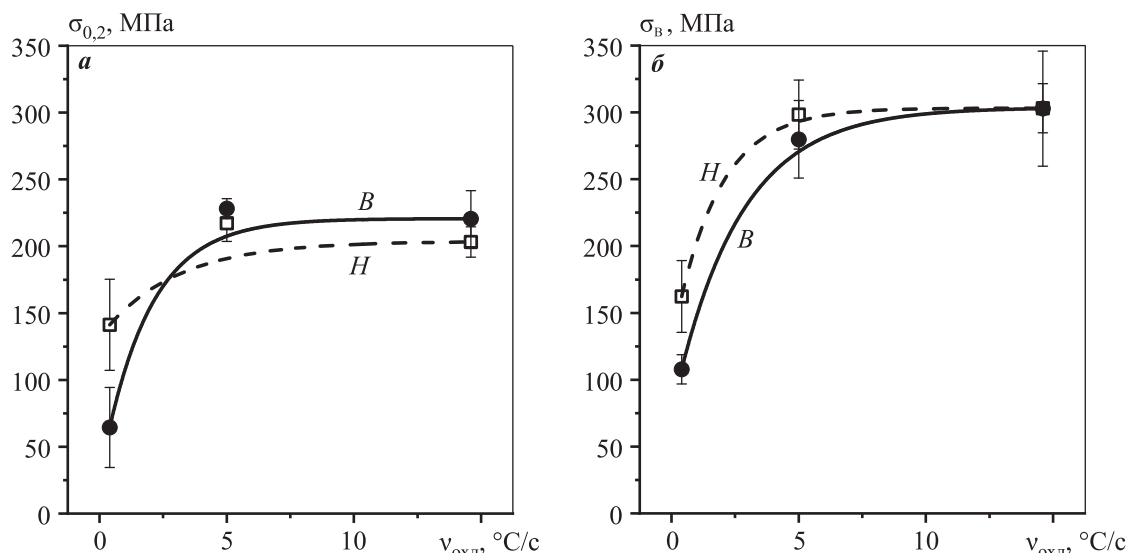


Рис. 13. Предел текучести (а) и предел прочности (б) бронзы БрО10С2Н3 в зависимости от скорости охлаждения при испытаниях на растяжение

Fig. 13. Tensile yield strength (a) and ultimate tensile strength (b) vs. cooling rate for C92900 bronze

делам. Можно видеть, что для сплава *H* твердость при $v_{охл} = 0,4, 5,0$ и $14,6$ °C/c составляет 98, 116 и 121 НВ соответственно, а для сплава *B* — 103, 128 и 133 НВ. Отсюда следует, что росту твердости способствуют как повышение скорости охлаждения, так и увеличение содержания легирующих элементов в сплаве. Отметим, что изменение скорости охлаждения с 5 до 14,6 °C/c практически не оказывает влияния на твердость сплава.

На рис. 13 представлено влияние скорости охлаждения на механические свойства бронзы БрО10С2Н3, легированной по нижнему (*H*) и верхнему (*B*) пределам. Можно видеть, что с учетом доверительного интервала содержание легирующих элементов практически не влияет на пределы прочности и текучести бронзы. При $v_{охл} = 0,4, 5,0$ и $14,6$ °C/c предел текучести составляет $\sigma_{0,2} = 103, 222$ и 212 МПа, а предел прочности $\sigma_{в} = 135, 289$ и 303 МПа.

На изломах образцов, в особенности полученных в формах из ХТС, в месте разрушения отчетливо наблюдалась усадочная пористость. Этим объясняются очень низкие значения пределов текучести и прочности (<150 МПа) и относительного удлинения ($\delta = 1\div 5\%$), а также значительные доверительные интервалы при испытании образцов, залитых в форму из ХТС.

В целом можно заключить, что увеличение скорости охлаждения приводит к увеличению прочности бронзы, а изменение содержания элементов

в бронзе в пределах ОСТ не оказывает значительного влияния на механические свойства.

На рис. 14 показано влияние скорости охлаждения на интенсивность изнашивания и коэффициент трения бронзы БрО10С2Н3, легированной по

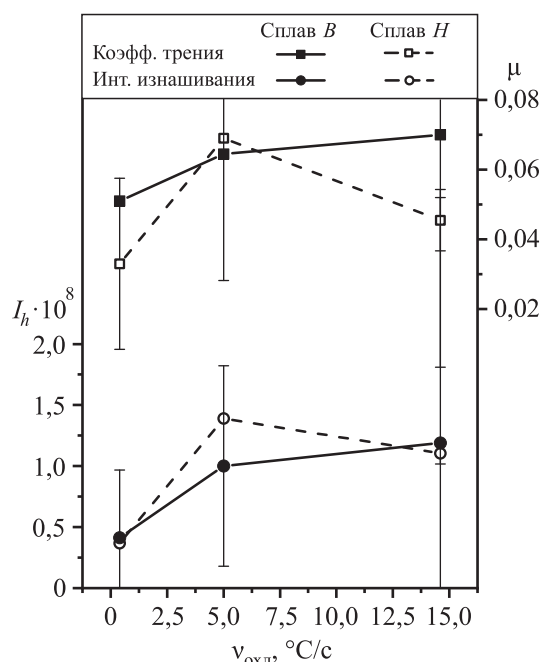


Рис. 14. Интенсивность изнашивания (I_h) и коэффициент трения (μ) бронзы БрО10С2Н3 в зависимости от скорости охлаждения

Fig. 14. Wear rate (I_h) and coefficient of friction (μ) vs. cooling rate for C92900 bronze

нижнему (H) и верхнему (B) пределам. Несмотря на большие величины доверительных интервалов, видно, что повышение скорости охлаждения с 0,4 до 5,0—14,6 °C/с приводит к увеличению интенсивности изнашивания с $\sim 0,4 \cdot 10^{-8}$ до $\sim 1,2 \cdot 10^{-8}$, а коэффициента трения с $\sim 0,04$ до 0,06. Химический состав бронзы практически не влияет на интенсивность изнашивания. Полученные результаты свидетельствуют о том, что на износ бронзы БрО10С2Н3 в большей степени оказывают влияние не доли фаз Cu_3Sn и (Pb), а их размер и распределение в структуре сплава, которые зависят от скорости охлаждения.

Таким образом, получение заготовок из бронзы БрО10С2Н3 в формах из стали и графита обеспечивает более высокие механические свойства, но в то же время приводит к небольшому снижению износостойкости, что следует учитывать при выборе способа литья заготовок из этого материала.

Выводы

1. Легирование бронзы БрО10С2Н3 по верхнему пределу, установленному ОСТ, приводит к снижению температуры солидуса на 40 °C, что следует учитывать при назначении режимов деформационной и термической обработок.

2. Увеличение скорости охлаждения с 0,4 до 14,6 °C/с при затвердевании слитков из бронзы БрО10С2Н3 приводит к значительному измельчению зерна — с 1800 до 80 мкм. При этом изменение состава бронзы в пределах, установленных ОСТ, практически не оказывает влияния на размер зерна.

3. Скорость охлаждения при затвердевании влияет как на количество, так и на размер и морфологию фаз в структуре бронзы БрО10С2Н3. При увеличении скорости охлаждения уменьшается размер и повышается сферичность частиц свинца. Что же касается фазы γ -(Cu,Ni)₃Sn, то на ее количество в структуре бронзы в большей степени оказывает влияние содержание олова, и ее более высокая доля наблюдается при легировании по верхнему пределу содержания легирующих компонентов в сплаве.

4. Теплопроводность исследуемой бронзы практически не зависит от скорости охлаждения и составляет 45—55 Вт/(м·К). Что же касается твердости, то она увеличивается как при повышении скорости охлаждения, так и при легировании по верхнему пределу. Минимальное ее значение составило 100 НВ, а максимальное — 130 НВ.

5. Увеличение скорости охлаждения приводит к повышению прочности бронзы, а изменение содержания легирующих элементов в пределах ОСТ не оказывает значительного влияния на механические свойства. Так, предел прочности при увеличении скорости охлаждения с 0,4 до 14,6 °C/с вырос со 150 до 300 МПа.

6. Изменение состава бронзы БрО10С2Н3 в пределах ОСТ практически не влияет на интенсивность изнашивания. Что же касается влияния скорости охлаждения, то ее повышение приводит к увеличению интенсивности изнашивания изделий из бронзы.

Статья подготовлена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ по материалам работ, выполняемых в НИТУ «МИСиС» в рамках комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства: «Разработка технологии производства уникальных литых деталей из сплавов цветных металлов для летательных аппаратов на базе цифровых технологий и применения перспективных импортозамещающих материалов с целью повышения конкурентоспособности отечественного авиастроения». Соглашение от 22 ноября 2019 г. № 075-11-2019-045, заключенное в целях реализации комплексных проектов по созданию высокотехнологичных производств в рамках подпрограммы «Инфраструктура научной, научно-технической и инновационной деятельности» государственной программы РФ «Научно-технологическое развитие Российской Федерации», утвержденных Постановлением Правительства РФ от 9 апреля 2010 г. № 218.

Funding: *This research received financial support from the Ministry of Science and Higher Education in the Russian Federation (Agreement № 075-11-2019-045 from 22 November 2019) under the program «Scientific and technological development of the Russian Federation» according to governmental decree № 218 dated 9 April 2010.*

Литература/References

1. Груздева И.А., Сулицын А.В., Мысик Р.К., Сокунов Б.А. Влияние электромагнитного перемешивания на структуру и свойства оловянных бронз. *Литейщик России*. 2006. No. 11. С. 27—29.
Gruzdeva I.A., Sulitsyn A.V., Mysik R.K., Sokunov B.A. The effect of electromagnetic stirring on the structure and properties of tin bronzes. *Liteishchik Rossii*. 2006. No. 11. P. 27—29 (In Russ.).
2. Song K., Zhou Y., Zhao P., Zhang Y., Bai N. Cu—10Sn—4Ni—3Pb alloy prepared by crystallization under pressure: An experimental study. *Acta Metall. Sin.* 2013. Vol. 26. P. 199—205.

3. Белов В.Д., Герасименко Е.А., Гусева В.В., Коновалов А.Н. Влияние условий затвердевания заготовок из оловянистой бронзы BrO10C2H3 на ее структуру. *Литейное производство*. 2016. No. 2. С. 26—33.
Belov V.D., Gerasimenko E.A., Guseva V.V., Konovalov A.N. Influence of solidification conditions of tin bronze BrO10S2N3 parts on its structure. *Liteinoe proizvodstvo*. 2016. No. 2. P. 26—33 (In Russ.).
4. Ozerdem M.S., Kolukisa S. Artificial neural network approach to predict the mechanical properties of Cu—Sn—Pb—Zn—Ni cast alloys. *Mater. Design*. 2009. Vol. 30. P. 764—769.
5. Бронтвайн Л.Р. Исследование механических свойств бронзы в зависимости от способа литья. *Литейное производство*. 1966. No. 12. С. 31.
Brontvain L.R. Investigation of the mechanical properties of bronze depending on the casting method. *Liteinoe proizvodstvo*. 1966. No. 12. P. 31 (In Russ.).
6. Nyysönen T. Leaded tin bronzes: The effects of casting method on dry sliding behavior. *Tribologia — Finnish Journal of Tribology*. 2012. Vol. 31. P. 4—11.
7. Chen X., Wang Z., Ding D., Tang H., Qiu L., Luo X., Shi G. Strengthening and toughening strategies for tin bronze alloy through fabricating in-situ nanostructured grains. *Mater. Design*. 2015. Vol. 66. P. 60—66.
8. Prasad B.K., Patwardhan A.K., Yegneswaran A.H. Factors controlling dry sliding wear behaviour of a leaded tin bronze. *Mater. Sci. Technol*. 1996. Vol. 12. P. 427—435.
9. Prasad B.K. Sliding wear behaviour of bronzes under varying material composition, microstructure and test conditions. *Wear*. 2004. Vol. 257. P. 110—123.
10. Equey S., Houriet A., Mischler S. Wear and frictional mechanisms of copper-based bearing alloys. *Wear*. 2011. Vol. 273. P. 9—16.
11. Aksoy M., Kuzucu V., Turhan H. A note on the effect of phosphorus on the microstructure and mechanical properties of leaded-tin bronze. *J. Mater. Process. Technol*. 2002. Vol. 124. P. 113—119.
12. Белоусов А.А., Пастухов Э.А., Ченцов В.П. Влияние растворенного никеля и температуры на кинетику окисления свинцовистых безоловянных бронз. *Расплавы*. 2005. No. 2. С. 8—10.
Belousov A.A., Pastukhov E.A., Chentsov V.P. Influence of dissolved nickel and temperature on the oxidation kinetics of lead tin free bronzes. *Rasplavy*. 2005. No. 2. P. 8—10 (In Russ.).
13. Рыжиков А.А., Тимофеев Г.И., Лебедев П.В. Особенности затвердевания отливок из оловянистой бронзы. *Литейное производство*. 1968. No. 9. С. 23—25.
Ryzhikov A.A., Timofeev G.I., Lebedev P.V. Features of tin bronze castings solidification. *Liteinoe proizvodstvo*. 1968. No. 9. P. 23—25 (In Russ.).
14. Вершинин П.И., Севастьянов В.И., Бакрин Ю.Н. Влияние интенсификации охлаждения на структуру и свойства отливок из оловянной бронзы. *Литейное производство*. 1986. No. 5. С. 8—9.
Vershinin P.I., Sevast'yanov V.I., Bakrin Yu.N. Effect of cooling intensification on the structure and properties of tin bronze castings. *Liteinoe proizvodstvo*. 1986. No. 5. P. 8—9 (In Russ.).
15. Семёнов К.Г., Колосков В.Ф., Чурсин В.М. Разработка технологии производства качественных отливок из чушковых оловянных бронз. *Литейное производство*. 1994. No. 7. С. 10—12.
Semenov K.G., Koloskov V.F., Chursin V.M. Development of the production technology of high-quality castings from tin bronze ingots. *Liteinoe proizvodstvo*. 1994. No. 7. P. 10—12 (In Russ.).
16. Бронтвайн Л.Р., Городецкий В.Н. Герметичность литейных медных сплавов. *Литейное производство*. 1985. No. 10. С. 14—16.
Brontvain L.R., Gorodetskiy V.N. Soundness of casting copper alloys. *Liteinoe proizvodstvo*. 1985. No. 10. P. 14—16 (In Russ.).
17. Фетисов Н.М., Рюмишин Н.А., Супоницкий В.М., Литовченко В.И., Репина Н.И., Рудницкая В.Л., Белозёров В.Ф. Влияние теплоаккумулирующей способности формы на структуру и свойства отливок из бронзы BrO1C 4-4-17. *Литейное производство*. 1973. No. 9. С. 24—26.
Fetisov N.M., Ryumshin N.A., Suponitskiy V.M., Litovchenko V.I., Repina N.I., Rudnitskaya V.L., Belozerov V.F. Influence of mold heat capacity on the structure and properties of BrOCS 4-4-17 bronze castings. *Liteinoe proizvodstvo*. 1973. No. 9. P. 24—26 (In Russ.).
18. Ruusila V., Nyysönen T., Kallio M., Vuorinen P., Lehtovaara A., Valtonen K., Kuokkala V.-T. The effect of microstructure and lead content on the tribological properties of bearing alloys. In: *Proc. Institution of Mechanical Engineers, Pt. J: Journal of Engineering Tribology*. 2013. Vol. 227. P. 878—887.
19. Бронтвайн Л.Р., Городецкий В.Н. Исследование износостойкости сплавов на медной основе. *Литейное производство*. 1981. No. 10. С. 8—9.
Brontvain L.R., Gorovetskiy V.N. Study of wear resistance of copper-based alloys. *Liteinoe proizvodstvo*. 1981. No. 10. P. 8—9 (In Russ.).
20. Мартюшев Н.В., Плотникова Н.В., Скиба В.Ю., Понелюх А.И., Семенов И.В. Влияние скорости охлаждения бронзы BrOC10-10 на структуру, фазовый со-

- став и циклическую долговечность отливок. *Обработка металлов*. 2012. No. 3. С. 67–70.
- Martyushev N.V., Plotnikova N.V., Skiba V.Yu., Popelyukh A.I., Semenov I.V.* Influence of the BrOS10-10 bronze cooling rate on the structure, phase composition and cyclic durability of castings. *Obrabotka metallov*. 2012. No. 3. P. 67–70 (In Russ.).
21. *Мартюшев Н.В., Семенов И.В.* Структура и свойства бронзовых отливок при различных скоростях охлаждения. *Современные проблемы науки и образования*. 2012. No. 6. С. 1–6.
- Martyushev N.V., Semenov I.V.* Structure and properties of bronze castings at different cooling rates. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya*. 2012. No. 6. P. 1–6 (In Russ.).
22. *Martyushev N., Semenov I.V., Petrenko Y.N.* Structure and properties of leaded tin bronze under different crystallization conditions. *Adv. Mater. Res.* 2013. Vol. 872. P. 89–93.
23. *Мартюшев Н.В.* Влияние морфологии включений легкоплавкой фазы на триботехнические свойства бронз. *Приволжский научный вестник*. 2011. No. 2. С. 8–11.
- Martyushev N.V.* Influence of the low-melting phase inclusions morphology on the tribotechnical properties of bronzes. *Privolzhskii nauchnyi vestnik*. 2011. No. 2. P. 8–11 (In Russ.).
24. *Yan P., Wang D., Yan B., Mo F.* Effect of size refinement and distribution of the lubricating lead phases in the spray forming high-leaded tin bronze on wear rates. *Mod. Phys. Lett. B*. 2013. Vol. 27. P. 1341019.
25. Image processing and analysis in Java. URL: <https://imagej.nih.gov/ij/docs/menus/analyze.html> (accessed: 19.02.2020).
26. *Zheng X., Cahill D., Krasnochtchikov P., Averbach R., Zhao J.* High-throughput thermal conductivity measurements of nickel solid solutions and the applicability of the Wiedemann–Franz law. *Acta Mater.* 2007. Vol. 55. P. 5177–5185.
27. *Andersson J.O., Helander T., Huglund L., Shi P.F., Sundman B.* Thermo-Calc and DICTRA, Computational tools for materials science. *CALPHAD*. 2002. Vol. 26. P. 273–312.
28. Thermo-Calc Software TCBIN Binary alloys database (accessed: 01.01.2020).
29. *Park J.S., Park C.W., Lee K.J.* Implication of peritectic composition in historical high-tin bronze metallurgy. *Mater. Character.* 2009. Vol. 60. P. 1268–1275.
30. *Guo Z., Jie J., Liu S., Liu J., Yue S., Zhang Y., Li T.* Solidification characteristics and segregation behavior of Cu–15Ni–8Sn alloy. *Metall. Mat. Trans. A*. 2020. Vol. 51. P. 1229–1241.
31. *Turhan H., Aksoy M., Kuzucu V., Yildirim M.M.* The effect of manganese on the microstructure and mechanical properties of leaded-tin bronze. *J. Mater. Process. Technol.* 2001. Vol. 114. P. 207–211.
32. *Mey S.* Thermodynamic re-evaluation of the Cu–Ni system. *CALPHAD*. 1992. Vol. 16. P. 255–260.
33. *Scheil E.* Bemerkungen zur Schichtkristallbildung. *Zeit. Metallkunde*. 1942. Bd. 34. S. 70–72.
34. *Alpas A.T., Zhang J.* Effect of microstructure (particulate size and volume fraction) and counterface material on the sliding wear resistance of particulate-reinforced aluminum matrix composites. *Metal. Mater. Trans. A*. 1994. Vol. 25. P. 969–983.
35. *Андрусенко О.Е., Матвеев Ю.И.* Требование к материалам антифрикционного слоя, используемым при восстановлении подшипников скольжения колеччатых валов. *Вестник АГТУ. Сер. Морская техника и технология*. 2009. No. 1. С. 50–55.
- Andrusenko O.E., Matveev Yu.I.* Requirement for the materials of the anti-friction layer used in the restoration of plain bearings of crankshafts. *Vestnik AGTU. Ser. Morskaya tekhnika i tekhnologiya*. 2009. No. 1. P. 50–55 (In Russ.).
36. *Куликова Т.В., Быков В.А., Шуняев К.Ю., Ягодин Д.А., Петрова С.А., Захаров Р.Г.* Исследование термодинамических и теплофизических свойств интерметаллида Cu₃Sn. *Бутлеровские сообщения*. 2011. Т. 27. No. 16. С. 72–78.
- Kulikova T.V., Bykov V.A., Shunyaev K.Yu., Yagodin D.A., Petrova S.A., Zakharov R.G.* Investigation of the thermodynamic and thermophysical properties of the Cu₃Sn intermetallic compound. *Butlerovskie soobshcheniya*. 2011. Vol. 27. No. 16. P. 72–78 (In Russ.).

ВЛИЯНИЕ ПЕРЕГРЕВА РАСПЛАВА НА ЛИТУЮ СТРУКТУРУ СПЛАВОВ Al–Sn

© 2021 г. **О.А. Чикова**^{1,2}, **В.В. Вьюхин**¹, **В.С. Цепелев**¹

¹Уральский федеральный университет (УрФУ)
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

²Уральский государственный педагогический университет (УрГПУ), г. Екатеринбург, Россия

Статья поступила в редакцию 22.04.20 г., доработана 17.11.20 г., подписана в печать 23.11.20 г.

Аннотация: Изучено влияние обработки перегревом расплава (Melt Superheating Treatment – MST) для сплавов системы Al–Sn. Чтобы определить оптимальную температуру перегрева, были измерены температурные зависимости кинематической вязкости, удельного электросопротивления, плотности и поверхностного натяжения расплавов Al–Sn с содержанием олова 10, 20, 30, 40 и 50 мас.%. По результатам измерения для каждого образца сплава Al–Sn определено значение температуры t^* , при нагреве до которой происходят разрушение микронеоднородного состояния и структурный переход гетерогенная жидкость → гомогенная жидкость. Перегрев расплава (MST) приводит к уменьшению вязкости расплава. Установлено, что температура t^* повышается с ростом концентрации олова в расплаве Al–Sn. Увеличение содержания олова в расплаве Al–Sn также приводит к снижению абсолютных значений кинематической вязкости и поверхностного натяжения, в то время как удельное электросопротивление и плотность повышаются. Таким образом, был определен режим обработки расплава перегревом для сплавов Al–Sn. Исследовано влияние MST расплава Al–50мас.%Sn на микроструктуру и механические свойства слитка с целью определения структурной чувствительности к степени перегрева расплавов и поиска новой стратегии улучшения формообразующей способности двухфазной структуры сплавов Al–Sn. Полученные результаты показали, что методы определения удельного сопротивления и вязкости более чувствительны и эффективны для оценки температуры перегрева расплава (режима MST). Выявлено, что требуемая модифицированная структура слитка Al–Sn может быть сформирована под обычные условия литья, процесс MST может способствовать формированию модифицированной структуры слитка за счет увеличения времени затвердевания и уменьшения средней скорости затвердевания за счет снижения вязкости расплава после перегрева.

Ключевые слова: расплавы Al–Sn, микрогетерогенность, Melt Superheating Treatment (MST), удельное сопротивление, вязкость, плотность, поверхностное натяжение, кристаллизация.

Чикова О.А. – докт. физ.-мат. наук, профессор кафедры физики Института фундаментального образования УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19); гл. науч. сотрудник НОЦ инновационной деятельности УрГПУ (620091, г. Екатеринбург, пр. Космонавтов, 26). E-mail: O.A.Chikova@urfu.ru; chik63@mail.ru.

Вьюхин В.В. – ст. науч. сотрудник Исследовательского центра физики металлических жидкостей УрФУ. E-mail: v.v.vyukhin@urfu.ru, vvv2010-ek@yandex.ru.

Цепелев В.С. – докт. техн. наук, проф., директор Исследовательского центра физики металлических жидкостей УрФУ. E-mail: v.s.tsepelev@urfu.ru.

Для цитирования: Чикова О.А., Вьюхин В.В., Цепелев В.С. Влияние перегрева расплава на литую структуру сплавов Al–Sn. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2021. Т. 27. No. 2. С. 40–48.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-2-40-48.

Influence of melt superheating treatment on cast structure of Al–Sn alloys

O.A. Chikova^{1,2}, **V.V. Vyukhin**¹, **V.S. Tsepelev**¹

¹Ural Federal University (UrFU), Ekaterinburg, Russia

²Ural State Pedagogical University, Ekaterinburg, Russia

Received 22.04.2020, revised 17.11.2020, accepted for publication 23.11.2020

Abstract: The study covers the effect of Melt Superheating Treatment (MST) for Al–Sn alloys. To determine the optimal superheating temperature, the authors measured the temperature dependences of the kinematic viscosity, electrical resistivity, density and surface tension of Al–Sn melts with tin contents of 10, 20, 30, 40, and 50 wt.%. According to the measurement results, the temperature t^* was determined for

each Al–Sn alloy sample. Heating to this temperature breaks down the micro-inhomogeneous state and leads to the heterogeneous liquid – homogeneous liquid structural transition. Melt superheating (MST) results in a decrease in melt viscosity. It was found that the temperature t^* rises with increasing tin concentration in the Al–Sn melt. An increase in the tin content in the Al–Sn melt also leads to a decrease in the absolute values of kinematic viscosity and surface tension, while the electrical resistivity and density increase accordingly. Thus, the Melt Superheating Treatment (MST) mode for Al–Sn alloys was determined. The effect of MST of Al–50wt.%Sn melt on the microstructure and mechanical properties of the ingot was studied in order to determine the structural sensitivity to the degree of melt overheating, and to find a new strategy to improve the shaping ability of the Al–Sn alloy two-phase structure. The results demonstrated that the method of resistivity and viscosity determination are more sensitive and effective for melt superheating temperature (MST mode) evaluation. In addition, the desired modified Al–Sn ingot structure can be formed under normal casting conditions; MST can contribute to the modified ingot structure formation by increasing the solidification time and decreasing the average solidification rate by reducing melt viscosity after superheating.

Keywords: Al–Sn melts, microheterogeneity, Melt Superheating Treatment (MST), resistivity, viscosity, density, surface tension, crystallization.

Chikova O.A. – Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor of the Department of physics, Institute of fundamental education, Ural Federal University (UrFU) (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 19); Chief researcher of the REC of Innovation Activity of Ural State Pedagogical University (620091, Russia, Ekaterinburg, Kosmonavtov ave., 26).
E-mail: chik63@mail.ru; O.A.Chikova@urfu.ru.

Vyukhin V.V. – Senior researcher of the Research center for the physics of metallic liquids, UrFU.
E-mail: v.v.vyukhin@urfu.ru; vvv2010-ek@yandex.ru.

Tsepelev V.S. – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Research center for the physics of metallic liquids, UrFU. E-mail: v.s.tsepelev@urfu.ru.

For citation: Chikova O.A., Vyukhin V.V., Tsepelev V.S. Influence of melt superheating treatment on cast structure of Al–Sn alloys. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2021. Vol. 27. No. 2. P. 40–48 (In Russ.).
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-2-40-48.

Введение

В практике производства для модифицирования структуры и повышения механических характеристик слитка используется перегрев расплава (Melt Superheating Treatment — MST) [1], заключающийся в его высокотемпературной обработке с последующим быстрым охлаждением до температуры заливки и выдержкой в течение короткого времени перед заливкой. Применение MST приводит к модифицированию микроструктуры сплавов без добавления элементов-модификаторов: первичная фаза и эвтектическая структура значительно уменьшаются в размерах. Установлено, что микроструктура слитка зависит от температуры перегрева и скорости охлаждения при затвердевании. Результаты опытов и наблюдений показывают, что перегрев расплава способствует увеличению времени затвердевания, уменьшению средней скорости затвердевания и вязкости расплава.

Тем не менее точный механизм MST до сих пор не совсем понят, и есть расхождения в предложенных объяснениях [2–9]. Одно из наиболее распространенных объяснений влияния MST на литую структуру сплавов — структурный переход в жидких металлических сплавах «гетерогенная жидкость — гомогенная жидкость» при нагреве до определенной температуры [10–13]. Разрушение микрогетерогенной структуры расплава и перевод его в однородное на атомном уровне состояние при последующем охлаждении и кристаллизации даже со скоростями по-

рядка 1–10 °C/с приводят к увеличению переохлаждения на фронте кристаллизации и, как следствие, формированию структуры, подобной модифицированной, что, в свою очередь, способствует повышению уровня механических свойств слитка.

Под микрогетерогенным состоянием расплава понимается наличие в нем дисперсных частиц, обогащенных одним из компонентов, которые взвешены в окружающей среде иного состава и отделены от нее четкой межфазной поверхностью. Температуру, при нагреве до которой микрогетерогенность разрушается и расплав переходит в гомогенное на атомном уровне состояние, определяют по точке ветвления температурных зависимостей структурно-чувствительных характеристик расплава (вязкости, плотности, электросопротивления и т.д.) и из дифракционных данных [14].

Сплавы Al–Sn известны своими антифрикционными свойствами, их применяют в качестве материала для подшипников и опор скольжения. Благодаря высокой коррозионной стойкости, дешевизне и малому удельному весу эти материалы могут применяться взамен бронз и даже баббитов. Наиболее распространен алюминий-оловянный сплав, содержащий 20 %¹ олова и 1 % меди, кото-

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

рый используется в биметаллических подшипниках скольжения. Разработаны Al—Sn-сплавы с содержанием олова на уровне 30 % [15]. Основное направление совершенствования технологии алюминиевых антифрикционных сплавов с мягкой структурной составляющей на основе олова — варьирование легирующих добавок (медь, кремний, магний) [16, 17].

В этой связи актуально изучение возможности MST для алюминиево-оловянных сплавов, тем более уже есть положительный опыт применения MST в литейном производстве сплава Al—50%Sn, который востребован в качестве лигатуры при производстве титановых сплавов. Ее использование предполагает прокатку с водяным охлаждением, что часто сопровождается отбраковкой металла из-за расслоения по границам раздела фаз.

Ранее установлено [18], что разрушение микрогетерогенного состояния расплава Al—50%Sn (т.е. применение MST) при последующих охлаждении и кристаллизации приводит к улучшению обрабатываемости слитка давлением и исключает расслоение металла при прокатке. Было предположено, что причиной расслоения лигатуры Al—50%Sn при прокатке является дополнительное давление, обусловленное различием значений модуля Юнга α -раствора и эвтектики. Расчет показал [19], что дополнительное давление для сплава, полученного с переводом расплава в однородное структурное состояние, в 9 раз меньше, чем для сплава, приготовленного традиционным способом.

Сравнительный кристаллографический анализ кристаллического строения глобулярных включений α -Al в образцах методом дифракции обратнорассеянных электронов (EBSD) выявил [20], что разрушение микрогетерогенности при последующих охлаждении и кристаллизации металла приводит к изменению кристаллической структуры α -раствора, что влияет на его упругие свойства, прежде всего на величину модуля Юнга. Изменение модуля Юнга α -раствора не связано с варьированием элементного состава, а обусловлено изменением кристаллического строения: гомогенизированный в жидком состоянии образец характеризуется более высокой степенью однородности деформации; для него практически все границы малоугловые; текстурированность материала выше [20].

Цель настоящей работы — выявление закономерностей и природы влияния перегрева расплава (MST) на условия кристаллизации расплавов Al—Sn.

Методика и материалы

Образцы сплавов Al—Sn с содержанием олова 10, 20, 30, 40 и 50 % синтезировали в лабораторных условиях в инертной атмосфере. Сплавление исходных материалов — алюминия марки А999 (~99,9 %Al) и олова ОВЧ000 (~99,9 %Sn) — проводили в печи Таммана при температуре 1000 °С.

Кинематическую вязкость (ν) жидких сплавов Al—Sn измеряли методом крутильных колебаний тигля с расплавом [21—23]. Опыты проводили в атмосфере высокочистого гелия под давлением 10^5 Па. При проведении измерений фиксацию параметров колебаний осуществляли оптическим способом с помощью автоматической системы фоторегистрации. Методика измерений и оригинальная экспериментальная установка описаны в работе [23]. Систематическая погрешность измерения ν составляла 3 %, а случайная погрешность, определяющая разброс точек в ходе одного опыта, при доверительной вероятности $p = 0,95$ не превышала 1,5 %.

Удельное электросопротивление (ρ) жидких сплавов Al—Sn оценивали по углу закручивания контейнера с исследуемым образцом, подвешенного на упругой нити, под действием вращающего магнитного поля [24]. Рабочую камеру предварительно вакуумировали до 0,001 Па, затем запускали гелий до давления $\sim 10^5$ Па. Измерения ρ проводили на оригинальной установке, описанной в работе [24]. При этом систематическая погрешность составляла 3 %, а случайная погрешность, определяющая разброс точек в ходе одного опыта, при доверительной вероятности $p = 0,95$ не превышала 1,5 %.

Плотность и поверхностное натяжение жидких сплавов Al—Sn определяли методом сидящей капли. Этот способ, а также установка для его реализации описаны в работах [25, 26]. Опыты проводили в атмосфере высокочистого гелия под давлением 10^5 Па. Профиль исследуемой капли снимали цифровой фотокамерой с копированием изображения на компьютер. Геометрические размеры профиля капли определяли с помощью программы анализа изображений SIAMS 700 с точностью 0,3—0,6 град. Признаки испарения расплава и уменьшения объема капли не наблюдались. Погрешность оценки значений плотности и поверхностного натяжения не превышала 7 %, а случайная погрешность, определяющая разброс точек в ходе одного опыта, при $p = 0,95$ не превышала 1,5 %.

Результаты исследования и их анализ

Результаты измерения кинематической вязкости расплавов Al–Sn с содержанием олова 10, 20, 30, 40 и 50 % [27] представлены на рис. 1, а. Обнаружено расхождение температурных зависимостей вязкости расплава Al–Sn, отвечающих режимам нагрева и последующего охлаждения образца, в интервале температур от 660 °C до $t_{\text{вязк}}^*$ (табл. 1),

при нагреве до которой происходят разрушение микронеоднородного состояния и структурный переход в жидких сплавах Al–Sn «гетерогенная жидкость — гомогенная жидкость» [27]. Перегрев расплава (MST) выше $t_{\text{вязк}}^*$ при последующем охлаждении и кристаллизации даже со скоростью 1–10 °C/c приводит к формированию модифицированной структуры слитка и повышению уровня его механических свойств, что ранее было показано для сплава Al–50%Sn [19, 20]. Перегрев распла-

Таблица 1. Перегрев (MST) расплавов Al–Sn и изменение их вязкости и электросопротивления

Table 1. Melt Superheating Treatment (MST) of Al–Sn melts and changes in their viscosity and electrical resistivity

Расплав	$t_{\text{вязк}}^*$, °C	$\nu_{\text{охл}}/\nu_{\text{нагр}}$ (700 °C)	$t_{\text{сопр}}^*$, °C	$\rho_{\text{нагр}}/\rho_{\text{охл}}$ (850 °C)
Al–10%Sn	800	4,1/5,2	900	1,4/1,6
Al–20%Sn	950	3,8/4,8	950	1,6/1,8
Al–30%Sn	900	3,3/4,0	1050	1,7/1,9
Al–40%Sn	1000	2,7/3,3	1100	1,7/1,9
Al–50%Sn	950	2,0/2,9	–	2,5/2,5

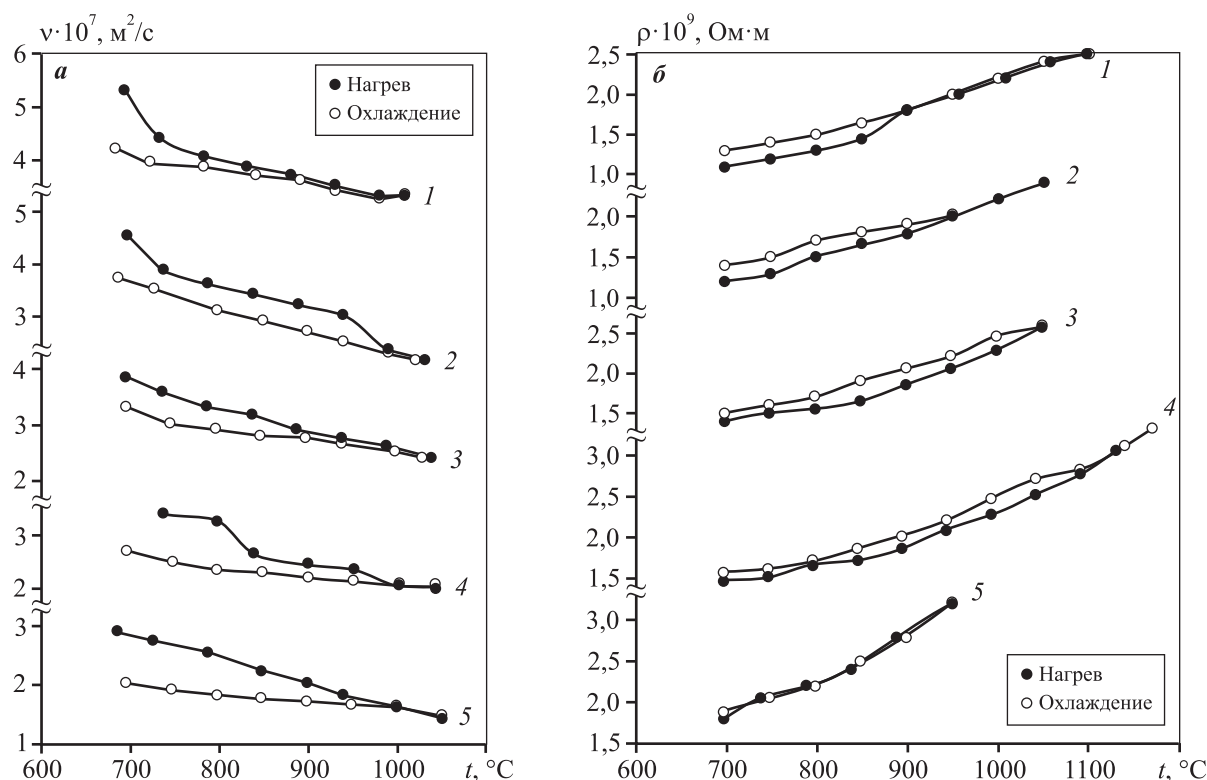


Рис. 1. Температурные зависимости кинематической вязкости (а) и удельного электросопротивления (б) расплавов Al–Sn, содержащих 10 % Sn (1), 20 % Sn (2), 30 % Sn (3), 40 % Sn (4) и 50 % Sn (5)

Fig. 1. Temperature dependences of kinematic viscosity (a) and electrical resistivity (b) of Al–Sn melts containing 10 % Sn (1), 20 % Sn (2), 30 % Sn (3), 40 % Sn (4) and 50 % Sn (5)

ва (MST) также способствует уменьшению вязкости расплава (см. рис. 1, а, табл. 1), что было отмечено авторами [1].

По результатам резистометрического исследования (см. рис. 1, б, табл. 1) обнаружено расхождение температурных зависимостей удельного электросопротивления расплавов Al–Sn, отвечающих режимам нагрева и охлаждения (гистерезис), для всех исследованных образцов, кроме Al–50%Sn. Но для последнего при нагреве до 880 °С зафиксировано увеличение температурного коэффициента электросопротивления расплава ($d\rho/dt$) в 2 раза. Авторами [1] также было отмечено, что MST способствует увеличению электросопротивления расплава (см. рис. 1, б, табл. 1). Результаты [1] показывают, что метод удельного сопротивления является более чувствительным, интуитивным и эффективным способом для исследования разделения «жидкость – жидкость». Обнаружено, что разрушение микрогетерогенности проявляется изменением характера температурной зависимости удельного электросопротивления расплава: величина $d\rho/dt$ уменьшается вплоть до

смены знака. Результаты измерения абсолютных значений удельного электросопротивления согласуются с литературными данными для расплава Al–10%Sn [28].

Результаты измерения температурной зависимости поверхностного натяжения (σ) и плотности (γ) расплавов Al–Sn в режиме охлаждения представлены на рис. 2 и в табл. 2. Абсолютные их значения согласуются с литературными данными [29]. Олово обладает значительной поверхностной активностью в жидком алюминии, которая с ростом температуры понижается. Высокая поверхностная активность олова в жидком алюминии связана с тенденцией к расслоению в системе Al–Sn, о чем свидетельствует наличие точки перегиба линии ликвидуса диаграммы состояния этой системы [30]. Увеличение содержания олова в сплаве Al–Sn уменьшает поверхностное натяжение и температурные коэффициенты поверхностного натяжения ($d\sigma/dt$) и плотности ($d\gamma/dt$), а также увеличивает плотность (см. табл. 2).

Результаты сравнительного металлографического исследования слитков Al–50%Sn представле-

Таблица 2. Перегрев (MST) расплавов Al–Sn и изменение их плотности и поверхностного натяжения

Table 2. Melt Superheating Treatment (MST) of Al–Sn melts and changes in their density and surface tension

Расплав	$d\sigma/dt$, Н/(м·град)	σ , Н/м (700 °С)	$d\gamma/dt$, кг/(м ³ ·град)	$\gamma \cdot 10^3$, кг/м ³ (700 °С)
Al–10%Sn	–0,000039	0,709	–0,0005	2,71
Al–20%Sn	–0,000060	0,681	–0,0004	3,00
Al–30%Sn	–0,000045	0,660	–0,0003	3,18
Al–40%Sn	–0,000042	0,645	–0,0003	4,05
Al–50%Sn	–0,000041	0,628	–0,0003	4,62

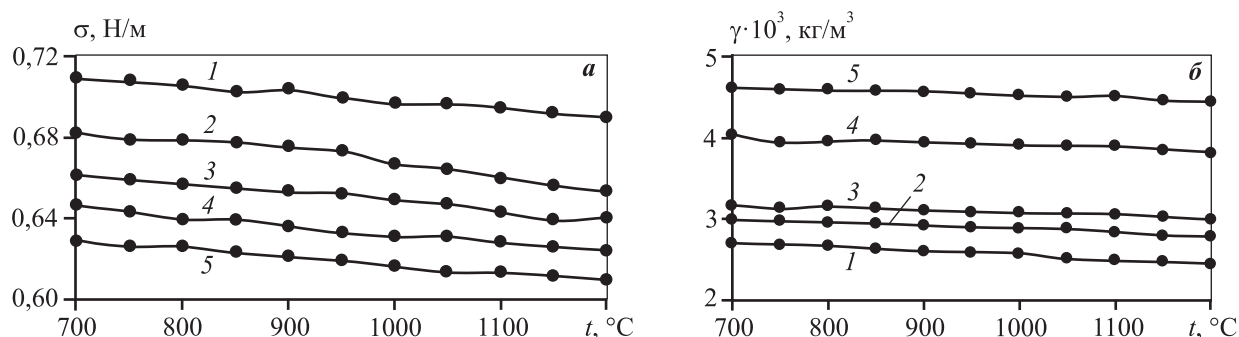
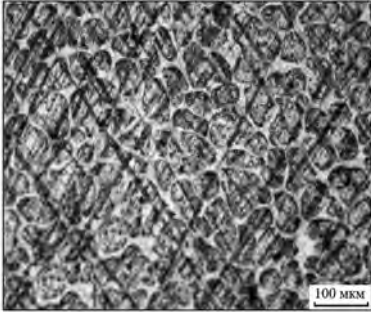
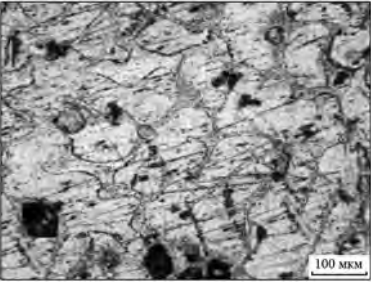
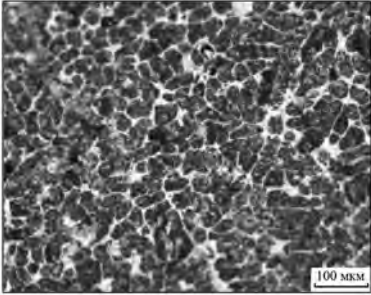
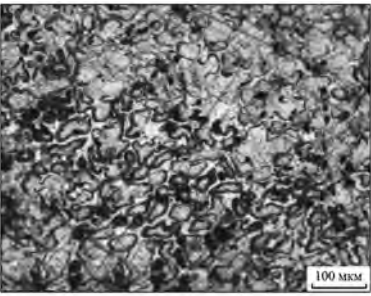


Рис. 2. Температурные зависимости поверхностного натяжения (а) и плотности (б) расплавов Al–Sn, содержащих 10 % Sn (1), 20 % Sn (2), 30 % Sn (3), 40 % Sn (4) и 50 % Sn (5)

Fig. 2. Temperature dependences of surface tension (a) and density (b) of Al–Sn melts containing 10 % Sn (1), 20 % Sn (2), 30 % Sn (3), 40 % Sn (4) and 50 % Sn (5)

Таблица 3. Микроструктура, модуль Юнга и твердость фаз сплава Al–50%Sn [19]

Table 3. Microstructure, Young's modulus and hardness of Al–50%Sn melt phases [19]

Перегрев (MST)	Микроструктура	α -Раствор		Эвтектика	
		E , ГПа	H , ГПа	E , ГПа	H , ГПа
$t = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ $v_{\text{охл}} = 0,2\text{ }^{\circ}\text{C/c}$		$68,88 \pm 5,10$	$0,73 \pm 0,07$	$97,93 \pm 4,93$	$0,51 \pm 0,06$
$t = 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ $v_{\text{охл}} = 0,2\text{ }^{\circ}\text{C/c}$		$49,24 \pm 3,01$	$0,62 \pm 0,03$	$55,37 \pm 1,81$	$0,52 \pm 0,04$
$t = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ $v_{\text{охл}} = 4\text{ }^{\circ}\text{C/c}$		$68,89 \pm 1,10$	$0,66 \pm 0,02$	$100,73 \pm 4,19$	$0,56 \pm 0,01$
$t = 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ $v_{\text{охл}} = 4\text{ }^{\circ}\text{C/c}$		$36,56 \pm 0,47$	$0,69 \pm 0,03$	$45,22 \pm 1,61$	$0,65 \pm 0,02$

ны в табл. 3 [19]. Система Al–Sn имеет диаграмму состояния эвтектического типа, а сплавы Al–Sn характеризуются тенденцией к расслоению на 2 фазы — твердый раствор олова в алюминии (α -раствор) и эвтектика.

Эвтектика кристаллизуется при $t = 228,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ и содержания Sn 97,8 ат.%. [30]. Микроструктура сплава Al–50%Sn в литом состоянии представляет собой глобулярные области α -раствора, окруженные прослойками эвтектики (см. табл. 3).

Результаты измерения модуля Юнга (E) и твердости (H) фаз (α -раствора и эвтектики) сплава Al—50%Sn методом наноиндентирования [19] также представлены в табл. 3. Обнаружено, что перевод расплава в однородное структурное состояние путем нагрева до 1150 °С при последующем охлаждении и кристаллизации со скоростью 0,2 °С/с оказывает существенное влияние на величину E как твердого раствора Sn в Al, так и эвтектики. Величина модуля Юнга α -раствора уменьшилась на 30 %, эвтектики — на 44 %, т.е. значения E обеих фаз отличаются между собой уже не на 42 %, а на 12 %. При этом твердость α -раствора снизилась на 13 %, а эвтектики практически не изменилась.

Изменение значений E и H фазовых составляющих слитка не связано с варьированием элементного состава, а обусловлено изменением кристаллического строения: гомогенизированный в жидком состоянии образец характеризуется более высокой степенью однородности деформации, для него практически все границы малоугловые, текстурированность материала выше [20]. Необходимо отметить, что для сплава Al—50%Sn, нагретого в жидком состоянии до 1150 °С, при кристаллизации характерно формирование более крупных дендритов α -раствора.

Увеличение скорости охлаждения металла при кристаллизации на порядок практически не повлияло на величины модуля Юнга и твердости фаз, хотя существенно изменило микроструктуру сплава: характерный размер дендритов α -раствора уменьшился примерно вдвое при неизменной объемной доле, структура стала более дисперсной.

Совмещение перевода расплава в однородное структурное состояние путем нагрева до 1150 °С и повышенной скорости охлаждения при кристаллизации усилило отмеченный выше эффект уменьшения значения модуля Юнга для обеих фаз на фоне незначительного увеличения твердости. Величина E α -раствора снизилась на 48 %, эвтектики — на 53 %. Характерный размер дендритов α -раствора при повышении температуры нагрева жидкого металла до 1150 °С практически не изменился [19, 20].

Заключение

Изучены температурные зависимости кинематической вязкости, удельного электросопротивления, плотности и поверхностного натяжения расплавов Al—Sn с содержанием олова 10, 20, 30, 40 и 50 %.

По результатам измерения для каждого образца сплава Al—Sn определено значение температуры $t_{\text{вязк}}^*$, при нагреве до которой происходят разрушение микронеоднородного состояния и структурный переход «гетерогенная жидкость — гомогенная жидкость». Таким образом, режим обработки перегревом расплава (Melt Superheating Treatment — MST) для сплавов Al—Sn был определен. Показано, что MST приводит к уменьшению вязкости расплава. Установлена корреляционная зависимость между повышением температуры $t_{\text{вязк}}^*$ и ростом концентрации олова в расплаве Al—Sn, который также приводит к снижению абсолютных значений кинематической вязкости и поверхностного натяжения, в то время как удельное электросопротивление и плотность повышаются.

Перегрев расплава выше $t_{\text{вязк}}^*$ при последующем охлаждении и кристаллизации даже со скоростью 1—10 °С/с приводит к изменению модуля Юнга и твердости в субмикрообъемах фазовых составляющих слитка — твердого раствора Sn в Al и эвтектики. Это обусловлено изменением кристаллического строения: гомогенизированный в жидком состоянии образец характеризуется более высокой степенью однородности деформации, для него практически все границы малоугловые, текстурированность материала выше.

Таким образом, полученные результаты для слитков Al—50%Sn, закристаллизованных с перегревом расплава и без него, показывают механизм действия технологии MST.

Литература/References

1. Jia P., Zhang J.Y., Geng H.R., Yang Z.X., Teng X.Y., Zhao D.G., Wan Y., Zuo M., Sun N.Q. Effect of melt superheating treatment on solidification structures of Al₇₅Bi₉Sn₁₆ immiscible alloy. *J. Mol. Liq.* 2017. Vol. 232. P. 457—461.
2. Piątkowski J. The effect of Al—17wt.%Si alloy melt overheating on solidification process and microstructure evolution. *Solid State Phenom.* 2011. Vol. 176. P. 29—34.
3. Eskin D.G. Primary solidification in aluminum alloys under melt overheating. *Mater. Sci. Forum.* 2000. Vol. 331. P. 155—160.
4. Yin F.S., Sun X.F., Li J.G., Guan H.R., Hu Z.Q. Effects of melt treatment on the cast structure of M963 superalloy. *Scripta. Mater.* 2003. Vol. 48. P. 425—429.
5. Novák L., Potocký L., Lovas A., Kisdi-Koszó É., Takács J. Influence of the melt overheating and the cooling rate on the magnetic properties of Fe_{83.4}B_{16.6} amorphous alloys. *J. Magn. Mater.* 1980. Vol. 19. P. 149—151.

6. Баум Б.А., Тягунов Г.В., Попель П.С., Хасин Г.А., Коваленко Л.В. Повышение технологических свойств металлопродукции путем термовременной обработки расплава. *Сталь*. 1987. No. 10. С. 21—24.
Baum B.A., Tyagunov G.V., Popel P.S., Khasin G.A., Kovalenko L.V. Improving the technological properties of metal products by thermal treatment of the melt. *Steel*. 1987. No. 10. P. 21—24 (In Russ.).
7. Jie Z.Q., Zhang J., Huang T.W., Liu L., Zu H.Z. The influence of melt superheating treatment on the cast structure and stress rupture property of IN718C superalloy. *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 706. P. 76—81.
8. Su H., Wang H., Zhang J. H., Guo M., Liu L., Fu H. Influence of melt superheating treatment on solidification characteristics and rupture life of a third-generation Ni-based single-crystal superalloy. *Metal. Mater. Trans. B*. 2018. Vol. 49. P. 1537—1546.
9. Sabzi M., Far S.M., Dezfuli S.M. Effect of melting temperature on microstructural evolutions, behavior and corrosion morphology of Hadfield austenitic manganese steel in the casting process. *Inter. J. Miner., Metal. Mater.* 2018. Vol. 25. P. 1431—1438.
10. Zu F.-Q. Temperature-induced liquid-liquid transition in metallic melts: a brief review on the new physical phenomenon. *Metals*. 2015. Vol. 5. P. 395—417.
11. Lan S., Blodgett M., Kelton K.F., Ma J.L., Fan J., Wang X.-L. Structural crossover in a supercooled metallic liquid and the link to a liquid-to-liquid phase transition. *Appl. Phys. Lett.* 2016. Vol. 108. No. 21. P. 211907.
12. Tournier R.F. Glass phase and other multiple liquid-to-liquid transitions resulting from two-liquid phase competition. *Chem. Phys. Lett.* 2016. Vol. 665. P. 64—70.
13. Чикова О.А. О структурных переходах в сложнелегированных расплавах. *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. 2020. Т. 63. No. 3-4. С. 261—270.
Chikova O.A. On structural transitions in complex-alloyed melts. *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Chernaya metallurgiya*. 2020. Vol. 63. No. 3-4. P. 261—270 (In Russ.).
14. Dahlborg U., Calvo-Dahlborg M., Eskin D.G., Popel P.S. Thermal melt processing of metallic alloys. *Springer. Ser. Mater. Sci.* 2018. Vol. 273. P. 277—315.
15. Алюминиевые сплавы антифрикционного назначения: Монография. Под ред. Миронова А.Е., Белова Н.А., Столяровой О.О. М.: Изд. дом «МИСиС», 2016. Mironov A.E., Belov N.A., Stolyarova O.O. (Eds.). Aluminum alloys of antifriction purpose: Monograph. Moscow: MISIS, 2016 (In Russ.).
16. Lu Z.C., Gao Y., Zeng M.Q., Zhu M. Improving wear performance of dual-scale Al—Sn alloys: The role of Mg addition in enhancing Sn distribution and tribolayer stability. *Wear*. 2014. Vol. 309. P. 216—225.
17. Bertelli F., Brito C., Ferreira I.L., Reinhart G., Nguyen-Thi H., Mangelinck-Noel N., Cheung N., Garcia A. Cooling thermal parameters, microstructure, segregation and hardness in directionally solidified Al—Sn—(Si,Cu) alloys. *Mater. Design*. 2015. Vol. 72. P. 31—42.
18. Мокеева Л.В., Попель П.С., Коржавина (Чикова) О.А., Трубин Л.Н., Петрушевский М.С., Замятин В.М., Топчий А.Л., Савельев В.В., Бондарева Е.В. Влияние температурной обработки расплава Al—Sn на структуру и свойства литого металла. *Технология легких сплавов*. 1989. No. 4. С. 87—91.
Mokeyeva L.V., Popel P.S., Korzhavina (Chikova) O.A., Trubin L.N., Petrushevsky M.S., Zamyatin V.M., Topchiy A.L., Saveliev V.V., Bondareva E.V. Influence of temperature treatment of the Al—Sn melt on the structure and properties of cast metal. *Tekhnologiya legkikh splavov*. 1989. No. 4. P. 87—91 (In Russ.).
19. Чикова О.А., Шишкина Е.В., Константинов А.Н. Измерение методом наноиндентирования модуля Юнга и твердости фаз сплава Al—50мас.%Sn. *Физика металлов и металловедение*. 2013. Т. 114. No. 7. С. 670—677.
Chikova O.A., Shishkina E.V., Konstantinov A.N. Measurement of Young's modulus and hardness of Al—50wt.%Sn alloy phases using nanoindentation. *Phys. Met. Metallograph*. 2013. Vol. 114. No. 7. P. 616—622.
20. Чикова О.А., Константинов А.Н., Шишкина Е.В., Чезганов Д.С. Влияние микрогетерогенности и условий кристаллизации расплава Al—50%Sn на механические свойства фазовых составляющих слитка. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2014. No. 5. С. 3—7.
Chikova O.A., Shishkina E.V., Chezganov D.S., Konstantinov A.N. Influence of the microheterogeneity and crystallization conditions of the Al—50%Sn alloy on the mechanical properties of phase components of the ingot. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2014. Vol. 55. No. 6. P. 505—508.
21. Zhu P., Lai J., Shen J., Wu K., Zhang L., Liu J. An oscillating cup viscometer based on Shvidkovskiy algorithm for molten metals. *Journal of the International Measurement Confederation*. 2018. Vol. 122. P. 149—154.
22. Brooks R.F., Dinsdale A.T., Quedsted P.N. The measurement of viscosity of alloys — A review of methods, data and models. *Measurement Sci. Technol.* 2005. Vol. 16. P. 354—362.
23. Бельтюков А.Л., Ладьянов В.И. Автоматизированная установка для определения кинематической вяз-

- кости металлических расплавов. *Приборы и техника эксперимента*. 2008. No. 2. С. 155—161.
- Beltyukov A.L., Ladyanov V.I.* An automated setup for determining the kinematic viscosity of metal melts. *Instruments and Experimental Techniques*. 2008. Vol. 51. No. 2. P. 304—310.
24. *Рябина А.В., Кононенко В.И., Разжабов А.А.* Безэлектродный метод измерения электросопротивления металлов в твердом и жидком состояниях и установка для его реализации. *Расплавы*. 2009. No. 1. С. 34—42.
- Ryabina A.B., Kononenko V.I., Razhabov A.A.* Electrodeless method for electrical resistivity of metals in solid and liquid states and an installation for its implementation. *Rasplavy*. 2009. No. 1. P. 34—42 (In Russ.).
25. *Иващенко Ю.Н., Хиля Г.П.* Установка для измерения свободной поверхностной энергии, контактного угла и плотности расплавов методом лежащей капли. *Приборы и техника эксперимента*. 1972. No. 6. С. 208—211.
- Ivashchenko Yu.N., Khilya G.P.* Installation for measuring the free surface energy, contact angle and density of melts by the sessile drop method. *Pribory i tekhnika eksperimenta*. 1972. No. 6. P. 208—211 (In Russ.).
26. *Директор Л.Б., Зайченко В.М., Майков И.Л.* Усовершенствованный метод лежащей капли для определения поверхностного натяжения жидкостей. *Теплофизика высоких температур*. 2010. Т. 48. No. 2. С. 193—197.
- Direktor L.B., Zaichenko V.M., Maikov I.L.* An improved method of sessile drop for determining the surface tension of liquids. *High Temp.* 2010. Vol. 48. No. 2. P. 176—180.
27. *Попель П.С., Коржавина (Чикова) О.А.* Область существования метастабильной микрогетерогенности в расплавах Al—Sn. *Журн. физ. химии*. 1989. Т. 63. No. 3. С. 838—841.
- Popel P.S., Korzhavina (Chikova) O.A.* Region of existence of metastable microheterogeneity in Al—Sn melts. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 1989. Vol. 63. No. 3. P. 838—841 (In Russ.).
28. Транспортные свойства металлических и шлаковых расплавов: Справочник. Под ред. акад. Н.А. Ватолина. М.: Металлургия, 1995.
- Vatolin N.A.* (Ed.). Transport properties of metal and slag melts: Reference. Moscow: Metallurgiya, 1995 (In Russ.).
29. *Еременко В.Н., Иванов М.И., Лукашенко Г.М., Марценюк П.С., Ниженко В.И., Хиля Г.П.* Физическая химия неорганических материалов: Т. 2. Поверхностное натяжение и термодинамика металлических расплавов. Под общ. ред. Еременко В.Н. Киев: Наук. думка, 1988.
- Eremenko V.N., Ivanov M.I., Lukashenko G.M. Martsenyuk P.S., Nizhenko V.I., Khilya G.P.* Physical chemistry of inorganic materials. Vol. 2. Surface tension and thermodynamics of metal melts. Kiev: Naukova Dumka, 1988 (In Russ.).
30. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. Т. 1. Под общ. ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 1996.
- Lyakishev N.P.* (Ed.). Phase diagrams of binary metal systems: A handbook. Vol. 1. Moscow: Mashinostroenie, 1996 (In Russ.).

ГИПОТЕЗА О ХАРАКТЕРЕ ИСКАЖЕНИЯ ФОРМЫ ПОПЕРЕЧНОГО СЕЧЕНИЯ РУЧЬЯ КАЛИБРА В СТАНАХ ПРИ БЕЗЭМУЛЬСИОННОЙ ПРОКАТКЕ ТРУБ

© 2021 г. С.В. Пилипенко

Полоцкий государственный университет, г. Новополоцк, Республика Беларусь

Статья поступила в редакцию 14.04.20 г., доработана 23.10.20 г., подписана в печать 17.11.20 г.

Аннотация: Представлены результаты по развитию метода расчета тепловыделений в ходе пластической деформации в ее мгновенном очаге при холодной прокатке труб (ХПТ), которые влияют на искажение формы деформирующего инструмента в станах ХПТ и изменение физических характеристик деформируемого металла труб. Определено, что уменьшение глубины поперечного сечения ручья калибра стана ХПТ из-за термических искажений (теплого эффекта), вызванных пластической деформацией трубы в мгновенном очаге деформации, прямо пропорционально расстоянию рассматриваемого продольного сечения ручья калибра до края бочки калибра. Выявлено, что сечения, лежащие ближе к бочке ручья, получают меньшие термические искажения. Предложен метод компенсации термических искажений в ходе расчета калибровки ручья калибра. Эксперименты по нанесению рисок на поверхности бочки валка рядом с выпуском калибра показали, что максимальное их истирание происходит непосредственно вблизи выпусков. Это указывает на локальный характер теплового расширения. Приведены зависимости, позволяющие определить величину изменения геометрических параметров инструмента как функцию температуры нагрева. Указанные зависимости были протестированы экспериментально и положены в основу развития метода расчета параметров поперечного ручья калибра стана ХПТ с учетом термического локального расширения в районе мгновенного очага деформации. Предложенный закон позволяет учесть влияние особенностей процесса ХПТ на изменение геометрических параметров поперечного сечения проходного паза в стане холодной прокатки труб и рабочих параметров ведения процесса.

Ключевые слова: холодная прокатка, пластическая деформация, мгновенный очаг деформации, тепловыделения, прокатка без эмульсии, искажение формы.

Пилипенко С.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры автомобильного транспорта
Полоцкого государственного университета (211440, Республика Беларусь, Витебская обл., г. Новополоцк, ул. Блохина, 29).
E-mail: 44-08@mail.ru.

Для цитирования: Пилипенко С.В. Гипотеза о характере искажения формы поперечного сечения ручья калибра в станах при безэмульсионной прокатке труб. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2021. Т. 27. № 2. С. 49–55.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-2-49-55.

Hypothesis of the nature of cross-sectional shape distortion of the cold-pilgering mill die groove during dry pipe rolling

S.V. Pilipenko

Polotsk State University, Novopolotsk, Republic of Belarus

Received 14.04.2020, revised 23.10.2020, accepted for publication 17.11.2020

Abstract: The paper provides results on the further development of a method for calculating heat emissions during plastic strain in its instantaneous deformation zone in the course of cold pilgering of pipes, such as the ones that affect the working tool deflection in cold-pilgering mills and mechanical properties of wrought pipe metal. It was determined that a decrease in the cross-sectional depth of the cold-pilgering mill die groove due to thermal distortions (thermal effect) caused by plastic strain of a pipe in the instantaneous deformation zone is in direct proportion to the distance of the die groove longitudinal section considered to the roll barrel edge. It was found that sections located closer to the roll barrel receive thermal distortion of a lesser degree. A method is proposed for thermal distortion compensation in roll-pass design calculation. Experiments on applying marks on the roll barrel surface near the groove taper showed that the maximum galling of marks takes place directly near tapers. This indicates the local nature of thermal expansion. Dependencies are presented to determine the value of tool geometry variation depending on the heating temperature. The presented dependencies were tested experimentally and were introduced as a basis for developing the method of calculating the transversal die groove parameters for the cold-pilgering mill taking into account local thermal expansion in the instantaneous deformation zone. The inferred law allows taking into account the influence of cold

pilgering peculiarities on the variation of the die groove cross-section geometry in the cold-pilgering mill, pipe dimensions and performance parameters.

Keywords: cold pilgering, plastic strain, instantaneous deformation zone, heat emissions, dry rolling, shape distortion.

Pilipenko S.V. – Cand. Sci. (Eng.), Associate prof., Department of automobile transport, Polotsk State University (211440, Republic of Belarus, Vitebsk region, Novopolotsk, Blokhin str., 29). E-mail: 44-08@mail.ru.

For citation: Pilipenko S.V. Hypothesis of the nature of cross-sectional shape distortion of the cold-pilgering mill die groove during dry pipe rolling. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2021. Vol. 27. No. 2. P. 49–55 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-2-49-55.

Введение

Трубы из титановых сплавов используются в теплообменниках, гидравлических системах аэрокосмической отрасли и пр. [1–5]. При производстве такой продукции трубопрокатным предприятиям необходимо обеспечить особые требования к точности геометрических размеров труб, качеству их поверхностей, гарантированному уровню механических свойств [6–9]. Использование безэмульсионного метода при холодной прокатке труб (ХПТ) из титановых сплавов (до 45 % труб) и тенденция к увеличению частоты двойных ходов клетей станов ХПТ (даже с подачей эмульсии в зону деформации) приводят к повышению тепловыделения от пластической деформации. Термические искажения формы ручья калибра вызывают изменения в выбранном (для обеспечения гарантированного уровня механических свойств) режиме деформации. В таких условиях сложно обеспечить точность труб.

Таким образом, компенсация термического искривления поперечного сечения ручья калибра при расчете параметров ХПТ является актуальной научной проблемой. При этом важно знать как характер термических искажений поперечного сечения ручья калибра, так и их абсолютную величину.

При прокатке труб из титановых сплавов на станах ХПТ используется безэмульсионный способ (прокатка на солевых маслах, без охлаждения валков и конуса деформации). При этом из-за термического воздействия происходит изменение размеров поперечного сечения ручья калибра, что вызывает трудности при настройке станов для прокатки особо точных труб, а также искажается распределенный вдоль конуса деформации режим деформирования.

Известные на данный момент исследования освещают вышеупомянутый вопрос недостаточно широко. В работах [10–13] предложено учитывать изменение радиуса ручья калибра под влиянием

термических искажений (термический эффект) по следующей зависимости:

$$2\rho_{ii} = D_i + \beta\Delta t_i (D_B + \Delta - D_i), \quad (1)$$

где ρ_{ii} — радиус ручья калибра с учетом разогрева; D_i — диаметр ручья калибра в соответствии с калибровкой [14, 15, 17]; D_B — диаметр валка; Δ — зазор между калибрами [16]; β — коэффициент теплового расширения; Δt_i — изменение температуры ручья калибров.

Как показала практика, данный метод, изменяя величину радиуса ручья калибра, создает другой режим деформации, вызывающий совершенно иной характер распределения термических искажений поперечного сечения ручья вдоль конуса деформации. Влияние теплового эффекта на необходимый режим деформации компенсировать не удается. Кроме того, экспериментальные исследования варьирования температуры в очаге деформации, термического расширения металла прокатного инструмента, а также закона изменения формы поперечного сечения очага деформации в достаточной мере не проводились.

В работах [10–13] предложен новый метод расчета геометрических параметров ручья калибра станов холодной пильгерной валковой прокатки труб с компенсацией термического изменения формы поперечного сечения геометрии ручья, который проверен практикой расчета калибровок для прокатки труб из титановых сплавов. В его основе — расчет изменения размеров диаметров конуса деформации (а не калибра) в контрольных сечениях из-за разогрева калибра. Предложена зависимость, позволяющая рассчитывать величину диаметра конуса (а не ручья калибра) в контрольных сечениях ($D_{i\text{кон}}$) с учетом разогрева калибра:

$$D_{i\text{кон}} = D_i - \beta_k \Delta t_i (D_B + \Delta - D_i), \quad (2)$$

где D_i — диаметр ручья в сечении согласно калиб-

ровке, β_k — коэффициент изменения диаметров конуса деформации в контрольных сечениях из-за разогрева калибра.

В ходе экспериментальных исследований изменения геометрических параметров трубы под действием термического эффекта [10–13] выявлено, что при безэмульсионном ведении процесса ХПТ увеличение температуры конуса деформации с 50 до 200 °С

вызвало уменьшение максимальной по толщине стенки на 14,5 %, а минимальной — на 1,5 %, т.е. в среднем на 7,97 %. Во время разогрева изменения толщины стенки трубы могут быть значительными и могут вывести ее размеры за пределы допуска на этот параметр (рис. 1). Следует заметить, что температура конуса измерялась не в мгновенном очаге деформации, а при выходе сечения конуса из него.

Таблица 1. Основные типы поперечных сечений ручьев калибров станков ХПТ [18–21]

Table 1. Main cross-section types of cold-pilgering mill die grooves [18–21]

№ п/п	Схема	Форма основного контура	Форма выпуска	Дуга основного контура
1		Круглый	Радиальный	$\pi - 2\alpha$
2		Круглый	Прямой	$\pi - 2\alpha$
3		Овальный	Выпуска нет	$\pi - 2\alpha$
4		Овальный	Радиальный	π
Примечание. ACC — дуга, ограничивающая общий контур калибра; AB — дуга, ограничивающая контур дна калибра; BC — дуга, ограничивающая контур выпуска калибра.				

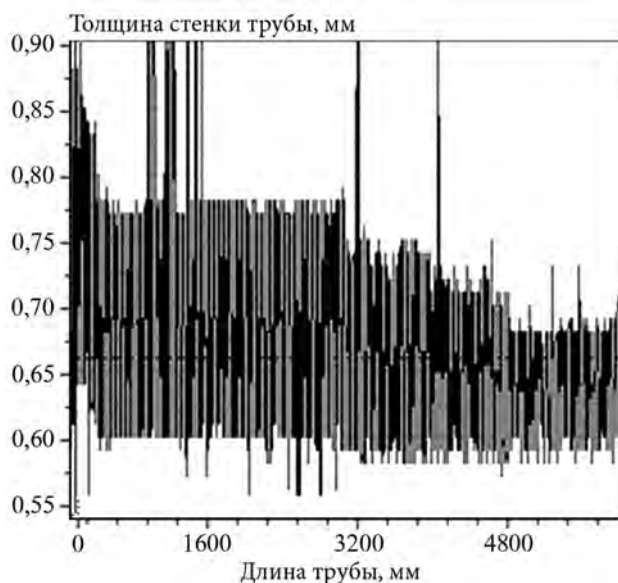


Рис. 1. Изменение толщины стенки трубы из сплава VT1-0 под действием термического эффекта
Труба прокатана для «разогрева» стана ХПТ-32 перед прокаткой основной партии труб (маршрут 28×1,82 – 19×0,65 мм)

Fig. 1. Thickness variation of VT1-0 alloy pipe under thermal effect

The pipe was rolled for KhPT-32 cold-pilgering mill «preheating» before rolling the main pipe batch (Schedule 28×1.82 – 19×0.65 mm)

В станах ХПТ используются калибры с разными поперечными сечениями ручьев (см. табл. 1), наиболее часто — круглый калибр с выпусками по радиусу. Не ясно, как вследствие действия термического эффекта происходит искажение поперечной формы ручья калибра в плане (от его вершины до края бочки). Это усложняет компенсацию величины термического эффекта вдоль конуса деформации при проектировании параметров поперечного сечения формы ручья калибра в каждой контрольной точке калибровки. Если величина термического эффекта изменяется вдоль поперечного сечения ручья калибра, то из-за этого, возможно в меньшей мере, изменяется ширина калибра, а в большей — его глубина (или наоборот). Данный факт требует дополнительного экспериментального исследования с выведением соответствующего закона.

В связи с вышесказанным цель настоящей работы состояла в исследовании закона изменения формы поперечного сечения ручья калибра станов ХПТ под действием термического эффекта.

Методика эксперимента

Для изучения характера изменения формы поперечного сечения ручья калибра под действием термического эффекта были проведены исследования степени стирания параллельных меток, нанесенных в виде царапин достаточной глубины на бочке ручья калибра. Для эксперимента выбраны калибры станов ХПТ-55 и ХПТ-75, которые использовались для прокатки труб из титановых сплавов по рядовым маршрутам (табл. 2). Поперечное сечение ручья было круглым с выпусками по радиусу (см. табл. 1, п. 1). Прокатка осуществлялась безэмульсионным способом.

Калибры исследовались до установки на прокатный стан и после крайнего износа ручья, не позволяющего получить на нем трубу с требуемой точностью поперечного сечения.

Таблица 2. Параметры ручьев исследуемых калибров с круглым поперечным сечением (см. табл. 1, п. 1)

Table 2. Groove parameters of circular dies under study (see Table 1, Section 1)

Тип стана	$D_{\text{зар}}$ мм	$D_{\text{тр}}$ мм	Длина* прокатанных труб до полного износа ручья, м	Кол-во пар
ХПТ-55	38	28	2200–2680	2
	42	26		2
	54	43		2
	50,8	33		1
	50,8	38,1		2
ХПТ-75	108	95	2000–2450	1
	102	89		1
	70	56		2
	87	38,1		3
Всего				16
* Для титановых сплавов норма – 1500 м.				

Результаты и их обсуждение

Эксперименты показали, что характер истирания рисок не зависит от маршрута прокатки: вблизи ручья метки стираются полностью, а вдали от него — частично. В большинстве исследуемых калибров, которые не получили максимального износа, метки на краю бочки остались практически

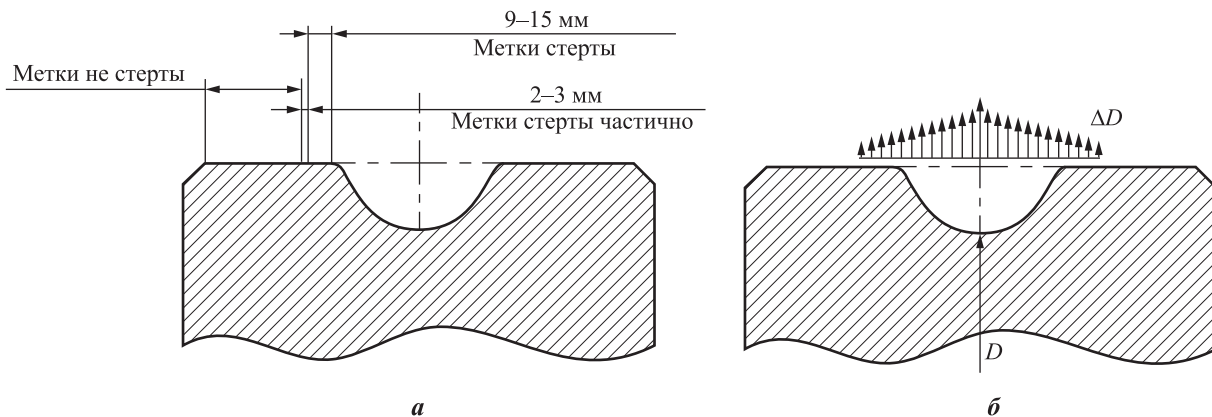


Рис. 2. Зоны стирания меток на калибре стана ХПТ (а) и возможное изменение диаметра валка в результате действия термического эффекта (б)

Fig. 2. Mark wiping zones on the cold-pilgering mill groove (a) and potential roll diameter variation under thermal effect (b)



Рис. 3. Латунная планка после замера зазора между валками на стане ХПТ-55 при прокатке трубы из стали 20 по маршруту 57×4,0–30×2,0 [22]

Fig. 3. Brass bar after roll gap measurement at the ХПТ-55 cold-pilgering mill during Steel 20 pipe rolling according to Schedule 57×4.0–30×2.0 [22]

в первоначальном виде (рис. 2). С обеих сторон ручья характер истирания меток на бочке был схож. В местах с максимальной деформацией в мгновенном очаге деформации (согласно калибровке), а значит, и наибольшей величиной тепловыделений в нем, метки истирались более интенсивно.

Таким образом, в результате термического эффекта и увеличения диаметра валка в зоне калибра и вблизи него наблюдалось защемление калибра (справа и слева от ручья), а на другой части бочки в то же время — достаточный зазор (0,15–0,22 мм).

Полученные данные подтверждают результаты работы [22], где исследован характер изменения величины зазора между калибрами вдоль конуса деформации. Замеры производились на бочках калибров латунных планок. При этом прокатка трубы из стали 20 в стане ХПТ-55 не прекращалась (маршрут 57×4,0–30×2,0, прямой ход клетки, подача — 6 мм). Форма поперечного сечения ручья была круглой с выпусками по радиусу (см. табл. 1,

п. 1). После прокатки планки приобретали характерную серпообразную форму (рис. 3).

Из представленных данных видно, что та часть планки, которая находилась ближе к ручью калибра, получила наибольшую величину обжатия и вытяжку, чем та, которая была у края калибра. Данный факт свидетельствует о наличии неравномерности зазора, из которого можно сделать выводы о характере термического искажения всего тела калибра (см. рис. 2, б).

Заключение

По результатам проведенного исследования можно сделать вывод, что уменьшение глубины поперечного сечения ручья калибра под действием термических искажений (вызванных выделением тепла в ходе пластической деформации металла трубы в мгновенном очаге деформации стана ХПТ) прямо пропорционально расстоянию

рассматриваемого продольного сечения до края ручья калибра. Иными словами, те продольные сечения ручья калибра, которые лежат ближе к бочке калибра, получают меньшую величину термических искажений, чем сечения, лежащие у его гребня.

Таким образом, дальнейшие исследования в этом направлении дадут возможность более точно прогнозировать изменения формы поперечного сечения ручья калибра станов холодной пильгерной прокатки труб, что, в свою очередь, позволит компенсировать величину этих искажений точной корректировкой формы поперечного сечения ручья уже на стадии расчета калибровки и при шлифовке ручья калибра под готовый размер.

В подготовке материала статьи принимал участие канд. техн. наук А.С. Нагний.

Acknowledgments: A.S. Nagny, PhD in Engineering, participated in the preparation of article materials.

Литература/References

1. Balakin V.F., Pilipenko S.V. Influence of the parameters of the process of the cold pilger tube rolling on the Q-factor distribution along the cone of deformation. *ITATube Journal*. 2016. No. 1. С. 94—97.
2. Abe H., Furugen M. Method of evaluating workability in cold pilgering. *J. Mater. Proces. Technol.* 2012. Vol. 212. No. 8. P. 1687—1693.
3. Пилипенко С.В. Исследование влияния параметров процесса ХПТ на распределение Q-фактора вдоль конуса деформации. В сб.: *Инновационные технологии в машиностроении*: Матер. науч.-техн. конф. с междунар. участием (г. Новополюк, 19—20 апр. 2018 г.). Новополюк: Полоцкий гос. ун-т, 2018. С. 247—251.
Pilipenko S.V. Investigation of the influence of the parameters of the HPT process on the distribution of the Q-factor along the deformation cone. In: *Innovative technologies in mechanical engineering*: Mater. Sci. Tech. Conf. (Novopolotsk, April 19—20, 2018). Novopolotsk: Polotsk State University, 2018. P. 247—251 (In Russ.).
4. Abe H., Furugen M. Method of evaluating workability in cold pilgering of zirconium alloy tube. *Mater. Trans.* 2010. Vol. 51. No. 7. P. 1200—1205.
5. Ажажа В.М., Вахрушева В.С., Дергач Т.А., Ковтун К.В., Малеыхин Д.Г., Петельгузов И.А., Соколенко В.И. Технология изготовления изделий из циркониевых сплавов для атомной энергетики и некоторые свойства сплавов циркония: Обзор. Харьков: ННЦ ХФТИ, 1999.
Azhaža V.M., Vakhrusheva V.S., Dergach T.A., Kovtun K.V., Malykhin D.G., Petel'guzov I.A., Sokolenko V.I. Manufacturing technology of products from zirconium alloys for atomic energy and some properties of zirconium alloys: Overview. Kharkiv: NSC KhIFT, 1999 (In Russ.).
6. Boriskin O.I., Larin S.N., Yamnikov A.S., Nuzhdin G.A., Blagoveshchenskiy D.I. Thin-walled steel billets production quality management. *J. Chem. Technol. Metal.* 2019. No. 6. P. 1305—1311.
7. Grigorenko V.U., Pilipenko S.V. Variation in wall thickness of cold-rolled pipe. *Steel Trans.* 2008. No. 9. P. 775—776.
8. Matveyev I.A., Yamnikov A.S., Yamnikova O.A. Accuracy of turning of the base surfaces of pipe-type thin-walled body parts. *J. Modern Technol.* 2016. No. 6. P. 56—62.
9. Yamnikov A.S., Boriskin O.I., Yamnikova O.A., Matveyev I.A. Technological inheritance of the properties of the initial billet in the accuracy parameters of extended axisymmetric parts. *Chernye Metally (Ferrous Metals)*. 2017. No. 12. P. 50—56.
10. Пилипенко С.В., Дудан А.В. Развитие метода расчета тепловыделений от пластической деформации при холодной пильгерной прокатке труб из титановых сплавов. *Вестник Полоцкого гос. ун-та. Сер. В. Промышленность. Прикладные науки*. 2018. No. 3. С. 13—17.
Pilipenko S.V., Dudan A.V. Development of a method for calculating heat from plastic deformation during cold pilger rolling of pipes from titanium alloys. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya B. Promyshlennost'. Prikladnye nauki*. 2018. No. 3. P. 13—17 (In Russ.).
11. Пилипенко С.В. Об учете величины термического эффекта при расчете параметров процесса ХПТ. В сб.: *Стратегия качества в промышленности и образовании*. Варна: ТУ-Варна, 2015. No. 1. С. 95—99.
Pilipenko S.V. On taking into account the magnitude of the thermal effect when calculating the parameters of the CPR process. In: *Quality strategy in industry and education*. Varna: TU-Varna, 2015. No. 1. P. 95—99 (In Russ.).
12. Григоренко В.У., Пилипенко С.В., Головченко А.П. Развитие метода розрахунку параметрів процесу холодної пильгерної прокатки труб і калібровки інструмента. Днепропетровск: Пороги, 2015.
Grigorenko V.U., Pilipenko S.V., Golovchenko A.P. Development of a method for calculating the parameters of the process of cold pilger tube rolling and tool calibration. Dnepropetrovsk: Porogi, 2015 (In Ukr.).
13. Пилипенко С.В., Григоренко В.У. Об изменении геометрических размеров поперечного сечения ручья калибров станов ХПТ под влиянием теплового расширения. *Системные технологии*. 2015. No. 5. С. 146—150.

- Pilipenko S.V., Grigorenko V.U.* On the change in the geometric dimensions of the cross-section of calibers of HPT mills under the influence of thermal expansion. *Systemnye Technologii*. 2015. No. 5. P. 146—150 (In Russ.).
14. *Frolov I., Schaper M., Grydin O., Andreiev V., Tereschenko A.* Propagation of surface defects at cold pilger rolling of tubes and pipes. *Metallurgical and Mining Industry*. 2018. No. 9. P. 72—79.
 15. *Данченко В.Н., Фролов Я.В., Фролов В.Ф.* Холодная пильгерная прокатка труб. Днепропетровск: Пороги, 2005.
Danchenko V.N., Frolov Ya.V., Frolov V.F. Cold pilger tube rolling. Dnepropetrovsk: Porogi, 2005 (In Russ.).
 16. *Шевакин Ю.Ф.* Калибровка и усилия при холодной прокатке труб М: Metallurgizdat, 1963.
Shevakin Yu.F. Calibration and effort during cold rolling of pipes. Moscow: Metallurgizdat, 1963 (In Russ.).
 17. *Mazur V.* Lubrication in cold rolling and drawing of pipe. *Steel Trans*. 2018. No. 48. P. 663—671.
 18. *Петраков Ю.В., Пасичник В.А.* Система автоматизированной подготовки производства для изготовления оснастки станов холодной прокатки труб. В сб.: *Прогрессивные технологии и системы машиностроения*. Донецк: ДонНТУ, 2007. No. 33. С. 189—200.
Petrakov Yu.V., Pasichnik V.A. Automated pre-production system for the manufacture of tooling for cold pipe rolling mills. In: *Progressivnye tekhnologii i sistemy mashinostroeniya*. Donetsk: DonNTU, 2007. No. 33. P. 189—200 (In Russ.).
 19. *Петраков Ю.В., Панькив К.М.* Формирование геометрических моделей ручья калибров станов холодной прокатки труб. *Вестник Нац. техн. ун-та Украины «Киевский политехнический институт»*. Сер. Машиностроение. 2009. No. 57. С. 63—70.
Petrakov Yu.V., Pankiv K.M. The formation of geometric models of the stream of calibers of cold rolling mills. In: *Vestnik Natsional'nogo tekhnicheskogo universiteta Ukrainy «Kievskii politekhnicheskii institut»*. Seriya Mashinostroenie. 2009. No. 57. P. 63—70 (In Russ.).
 20. *Курмачев Ю.Ф.* Профиль холостой зоны калибра станов холодной прокатки труб. *Вестник МГТУ им. Г.И. Носова*. 2016. No. 4. С. 61—65.
Kurmachev Yu.F. The profile of the non-working zone of the caliber of cold pipe rolling mills. *Vestnik MGTU im. G.I. Nosova*. 2016. No. 4. P. 61—65 (In Russ.).
 21. *Krishna Aditya Y.V.* Complexity of pilgering in nuclear applications. *J. Eng. Res. Appl.* 2014. Vol. 4. No. 11. P. 41—46.
 22. *Григоренко В.У., Нагний А.С.* Экспериментальное исследование деформации при холодной пильгерной прокатке труб. *Системные технологии*. 2007. No. 2. С. 41—43.
Grigorenko V.U., Nagniy A.S. An experimental study of deformation during cold pilger tube rolling. *Systemnye Technologii*. 2007. No. 2. P. 41—43 (In Russ.).

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭВТЕКТИЧЕСКОГО АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Al–Ca–Mn–Fe–Zr–Sc ПОСЛЕ ТЕПЛОГО РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ

© 2021 г. С.О. Рогачев¹, Е.А. Наумова^{1,2}, Р.Д. Карелин^{1,3}, В.А. Андреев^{3,4},
М.М. Перкас³, В.С. Юсупов³, В.М. Хаткевич^{1,5}

¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия

² Московский государственный технологический университет «СТАНКИН», г. Москва, Россия

³ Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова (ИМЕТ) РАН, г. Москва, Россия

⁴ ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ», г. Москва, Россия

⁵ ООО «ТМК НТЦ», г. Москва, Россия

Статья поступила в редакцию 11.08.20 г., доработана 09.11.20 г., подписана в печать 13.11.20 г.

Аннотация: Разработанные в последние годы многокомпонентные эвтектические сплавы на основе системы Al–Ca перспективны для практического применения, так как обладают малой плотностью, высокой коррозионной стойкостью, они высоко-технологичны при литье, а в отожженном состоянии легко деформируются. Упрочнение сплавов достигается при их легировании Mn, Fe, Zr, Sc и другими элементами. Получение в алюминиевых сплавах ультрамелкозернистого состояния методами больших пластических деформаций, например равноканальным угловым прессованием (РКУП), существенно повышает комплекс их механических свойств. В связи с этим целью данной работы было изучение влияния теплового РКУП на структуру, механические свойства и термическую стабильность эвтектического алюминиевого сплава, мас. %: Al–3,5Ca–0,9Mn–0,5Fe–0,1Zr–0,1Sc. Процесс РКУП осуществляли на образцах сплава в литом состоянии диаметром 20 мм (температура 400 °С, маршрут ВС, угол пересечения каналов 110°, число проходов $N = 6$). Показано, что в результате РКУП в сплаве формируется развитая субструктура с высокой плотностью дислокаций и выделением наноразмерных частиц $Al_6(Mn, Fe)$ и Al_3Sc , а также происходит измельчение первичных крупных частиц $Al_6(Mn, Fe)$ и эвтектических частиц Al_4Ca . Такое изменение структуры в ходе РКУП приводит к существенному упрочнению сплава: его прочностные свойства увеличились в 1,5–2,0 раза, а относительное удлинение уменьшилось в 1,3 раза в образце продольного сечения и слабо изменилось в образце поперечного сечения по сравнению с исходным состоянием.

Ключевые слова: эвтектический алюминиевый сплав Al–Ca, большие пластические деформации, РКУП, микроструктура, механические свойства.

Рогачев С.О. – канд. техн. наук, доцент кафедры металлургии и физики прочности НИТУ «МИСиС» (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: csaar@mail.ru.

Наумова Е.А. – канд. техн. наук, вед. эксперт кафедры обработки металлов давлением НИТУ «МИСиС»; доцент кафедры композиционных материалов МГТУ «СТАНКИН» (127055, г. Москва, Вадковский пер., 1). E-mail: jan73@mail.ru.

Карелин Р.Д. – мл. науч. сотрудник ИМЕТ РАН (119334, г. Москва, Ленинский пр-т, 49); аспирант кафедры обработки металлов давлением НИТУ «МИСиС». E-mail: rdkarelin@gmail.com.

Андреев В.А. – канд. техн. наук, ген. директор ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ» (117449, г. Москва, ул. Карьер, 2А, стр. 1, оф. 137); ст. науч. сотрудник ИМЕТ РАН. E-mail: andreev.icmateks@gmail.com.

Перкас М.М. – ст. науч. сотрудник ИМЕТ РАН. E-mail: perkas03@yandex.ru.

Юсупов В.С. – докт. техн. наук, гл. науч. сотрудник ИМЕТ РАН. E-mail: yusupov@aport2000.ru.

Хаткевич В.М. – канд. техн. наук, вед. инженер научно-исследовательской лаборатории «Гибридные наноструктурные материалы» НИТУ «МИСиС»; науч. сотрудник ООО «ТМК НТЦ» (143026, г. Москва, Территория Сколково, ул. Нобеля, 7). E-mail: hatvm87@mail.ru.

Для цитирования: Рогачев С.О., Наумова Е.А., Карелин Р.Д., Андреев В.А., Перкас М.М., Юсупов В.С., Хаткевич В.М. Структура и механические свойства эвтектического алюминиевого сплава Al–Ca–Mn–Fe–Zr–Sc после теплового равноканального углового прессования. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2021. Т. 27. No. 2. С. 56–65.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-2-56-65.

Structure and mechanical properties of Al–Ca–Mn–Fe–Zr–Sc eutectic aluminum alloy after equal channel angular pressing

S.O. Rogachev¹, E.A. Naumova^{1,2}, R.D. Karelin^{1,3}, V.A. Andreev^{3,4}, M.M. Perkas³,
V.S. Yusupov³, V.M. Khatkevich^{1,5}

¹ National University of Science and Technology (NUST) «MISIS», Moscow, Russia

² MSUT «STANKIN», Moscow, Russia

³ Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

⁴ MATEK-SMA Ltd., Moscow, Russia

⁵ Scientific and technical center «ТМК», Ltd, Moscow, Russia

Received 11.08.2020, revised 09.11.2020, accepted for publication 13.11.2020

Abstract: Multicomponent eutectic alloys developed in recent years based on the Al–Ca system have high practical application prospects due to their low density, high corrosion resistance, good processability when casting, and high formability in the as-annealed state. Alloy hardening is achieved by doping with Mn, Fe, Zr, Sc and other elements. Obtaining an ultrafine-grained state in aluminum alloys by the methods of severe plastic deformations, e.g. equal channel angular pressing (ECAP), significantly increases the complex of their mechanical properties. In this regard, the purpose of this paper was aimed to study the effect of warm ECAP on the structure, mechanical properties and thermal stability of the eutectic aluminum alloy, wt.%: Al–3.5Ca–0.9Mn–0.5Fe–0.1Zr–0.1Sc. The ECAP process was carried out on as-cast alloy specimens with a diameter of 20 mm (temperature 400 °C, route BC, channel intersection angle 110°, number of passes $N = 6$). It is shown that as a result of ECAP, a developed substructure with high-density dislocations and released nanosized $Al_6(Mn, Fe)$, and Al_3Sc particles is formed in the alloy, as well as primary coarse $Al_6(Mn, Fe)$ particles and eutectic Al_4Ca particles are reduced in size. Such a change in the structure during ECAP leads to the significant hardening of the alloy: its strength properties increased by 1.5–2.0 times, and relative elongation decreased by 1.3 times in the longitudinal section sample and slightly changed in the «transverse» section sample as compared to the initial condition.

Keywords: Al–Ca eutectic aluminum alloy, severe plastic deformations, ECAP, microstructure, mechanical properties.

Rogachev S.O. – Cand. Sci. (Eng.), Assistant prof., Department of physical metallurgy and physics of strength, National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119991, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: csaap@mail.ru.

Naumova E.A. – Cand. Sci. (Eng.), Lead expert, Department of metal forming, NUST «MISIS»; Associate prof., Department of composite materials, MSUT «STANKIN» (127055, Russia, Moscow, Vadkovskii per., 1). E-mail: jan73@mail.ru.

Karelin R.D. – Junior researcher, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (119334, Russia, Moscow, Leninskii pr., 49); Postgraduate student, Department of metal forming, NUST «MISIS». E-mail: rdkarelin@gmail.com.

Andreev V.A. – Cand. Sci. (Eng.), General director, MATEK-SMA Ltd. (117449, Russia, Moscow, Kar'yer str., 2a, bld 1-137); Senior researcher, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of RAS. E-mail: andreev.icmateks@gmail.com.

Perkas M.M. – Senior researcher, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of RAS. E-mail: perkas03@yandex.ru.

Yusupov V.S. – Dr. Sci. (Eng.), Chief researcher, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of RAS. E-mail: yusupov@aport2000.ru.

Khatkevich V.M. – Cand. Sci. (Eng.), Lead engineer, Research laboratory «Hybrid nanostructured materials», NUST «MISIS»; Researcher, Scientific and technical center «ТМК», Ltd (143026, Russia, Moscow, Skolkovo, Nobel str., 7). E-mail: hatvm87@mail.ru.

For citation: Rogachev S.O., Naumova E.A., Karelin R.D., Andreev V.A., Perkas M.M., Yusupov V.S., Khatkevich V.M. Structure and mechanical properties of Al–Ca–Mn–Fe–Zr–Sc eutectic aluminum alloy after equal channel angular pressing. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2021. Vol. 27. No. 2. P. 56–65 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-2-56-65.

Введение

В настоящее время активно расширяются области применения алюминиевых сплавов [1–3]. Однако традиционные системы легирования (Al–Si–Cu–Mg, Al–Cu–Mg, Al–Zn–Mg–Cu и др.) часто не обеспечивают необходимого современной технике комплекса свойств. Например, согласно ГОСТ 1583–93, литейные сплавы АК8М3 и АК9М2 в состоянии Т6 имеют временное сопро-

тивление разрыву около 216 и 274 МПа при значениях относительного удлинения всего 0,5 и 1,5 % соответственно. При этом известно, что прочность Al–Si-сплавов (силуминов) не удается повысить известными на сегодняшний день способами [4]. Сплавы систем Al–Cu–Mg, Al–Zn–Mg–Cu и др. наряду с высокими механическими характеристиками имеют низкую технологичность при литье и

сварке, что затрудняет производство из них элементов конструкций [4–6].

Разработанные в последние годы многокомпонентные эвтектические сплавы на основе системы Al–Ca весьма перспективны для практического применения [5–9]. Эти материалы обладают малой плотностью и высокой коррозионной стойкостью, они высокотехнологичны при литье, поскольку имеют узкие интервалы кристаллизации, а в отожженном состоянии легко деформируются, несмотря на высокую долю интерметаллидных фаз в структуре. Базовая эвтектическая композиция Al–Ca без добавления элементов-упрочнителей алюминиевого твердого раствора (Zn, Mg, Cu, Mn, Zr, Sc) имеет средний уровень прочностных характеристик, сопоставимых со свойствами традиционных Al–Si-сплавов. Упрочнение сплавов при легировании Zn, Mg и Cu осуществляется за счет дисперсионного твердения в ходе старения после закалки, а при легировании Mn, Zr и Sc сплавы могут упрочняться в процессе отжига сразу после литья. Железо, входящее в тройное соединение $Al_{10}CaFe_2$, кристаллизуется в составе сложной эвтектики в компактной форме, что положительно влияет на механические свойства [10].

В процессе деформации можно дополнительно повысить прочностные показатели сплавов, что делает их использование в современной технике более эффективным. Известно, что получение в алюминиевых сплавах ультрамелкозернистого состояния методами больших пластических деформаций (англ. Severe Plastic Deformations) существенно повышает комплекс их механических свойств [11–16]. Перспективным методом, позволяющим получать ультрамелкозернистую структуру в массивных образцах алюминиевых сплавов, является равноканальное угловое прессование (РКУП) [17–22]. В то же время поведение эвтектических алюминиевых сплавов системы Al–Ca при РКУП ранее не изучалось.

В данной работе исследовано влияние теплового равноканального углового прессования на структуру, механические свойства и термическую стабильность сплава эвтектического типа Al–Ca–Mn–Fe–Zr–Sc.

Материалы и методика исследования

В качестве материала для экспериментов использовали эвтектический алюминиевый сплав следующего химического состава, мас. %: Al–

3,5Ca–0,9Mn–0,5Fe–0,1Zr–0,1Sc, в литом состоянии.

Процесс РКУП проводили на образцах сплава диаметром 20 мм и длиной 100 мм в изотермических условиях при температуре 400 °С, используя маршрут ВС, угол пересечения каналов 110° и число проходов $N = 6$. Температуру РКУП выбирали, исходя из известной температуры прокатки Al–Ca-сплавов, которая составляет 400–450 °С [23].

Образцы после РКУП электроискровым методом резали на пластины толщиной 1 мм в направлениях, нормальном и продольном направлению прессования.

Электронно-микроскопические исследования структуры сплава после РКУП выполняли в сечении, продольном направлению прессования, на тонких фольгах с помощью электронного микроскопа JEM-2100 (JEOL, Япония) и энергодисперсионного микроанализа. Размер структурных элементов (частиц вторых фаз) рассчитывали по светлопольным ПЭМ-фотографиям с использованием программы ImageExpert.

Измерения значений микротвердости сплава в исходном литом состоянии, после старения ($t = 400$ °С, $\tau = 30$ мин) и после РКУП осуществляли методом Виккерса (нагрузка 1 Н, время выдержки 10 с) с помощью микротвердомера MICROMET 5101 («Buehler», США) с цифровой камерой и программы ImageExpert MicroHardness 2. Значения микротвердости сплава после РКУП измеряли в сечениях, нормальном и продольном направлению прессования. В первом случае замеры проводили с шагом 1 мм на двух взаимно-перпендикулярных диаметрах (по 3 измерения на точку), во втором — с шагом 5 мм на расстоянии 1 мм от края и в середине прутка (рис. 1).

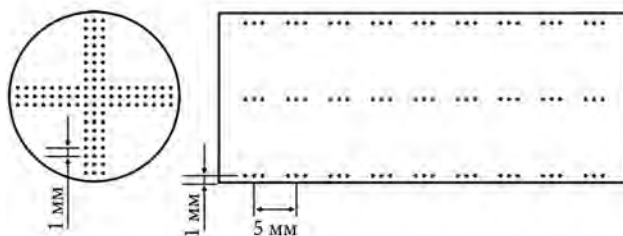


Рис. 1. Схема измерения микротвердости на образце алюминиевого сплава после РКУП
Слева – нормальное сечение, справа – продольное

Fig. 1. Microhardness measurement scheme for the aluminum alloy sample after ECAP
Normal section is on the left, longitudinal section is on the right

Испытания на одноосное растяжение образцов сплава в исходном литом состоянии, после старения (400 °С, 30 мин) и после РКУП осуществляли на универсальной испытательной машине INSTRON-5966 («Instron», США) при комнатной температуре со скоростью растяжения 1 мм/мин. Разрывные образцы после РКУП вырезали в направлениях, нормальном и продольном направлению прессования. Использовали плоские образцы в форме лопаток общей длиной 40 мм, толщиной 1,0 мм и размерами рабочей части 20×3,5 мм, полученных методом электроэрозионной резки с последующей механической шлифовкой поверхности. Ввиду ограниченного размера нормального сечения (20 мм) образца сплава после РКУП для растяжения использовали миниатюрные образцы (не менее 3 на точку) общей длиной 12 мм и размерами рабочей части 5×1,45 мм.

Изломы образцов после испытания на растяжение исследовали на сканирующем электронном микроскопе JSM-IT500 (JEOL, Япония) при увеличениях 30[×]–3000[×]. Также его использовали для металлографического анализа структуры.

Для изучения термической стабильности упрочнения образцы после РКУП нагревали в камерной электропечи в интервале температур от 100 до 450 °С (с шагом в 50 °С и выдержкой 1 ч). Термическую стабильность оценивали по изменению микротвердости (по 6 измерений на точку).

Результаты и их обсуждение

Влияние РКУП на структуру сплава Al–Ca–Mn–Fe–Zr–Sc

По данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) структура сплава в литом состоянии состояла из крупных дендритов на основе твердого раствора (Al) со средним размером 16 ± 2 мкм и эвтектики на основе [(Al) + Al₄Ca] с размером частиц 1–3 мкм (рис. 2, а). Выявленные в структуре сплава немногочисленные светлые крупные (до 5 мкм) частицы, расположенные в областях эвтектики, по данным энергодисперсионного микроанализа, являются первичными частицами типа Al₆(Mn, Fe), выделившимися при кристаллизации слитка (рис. 2, б). После РКУП характер структуры

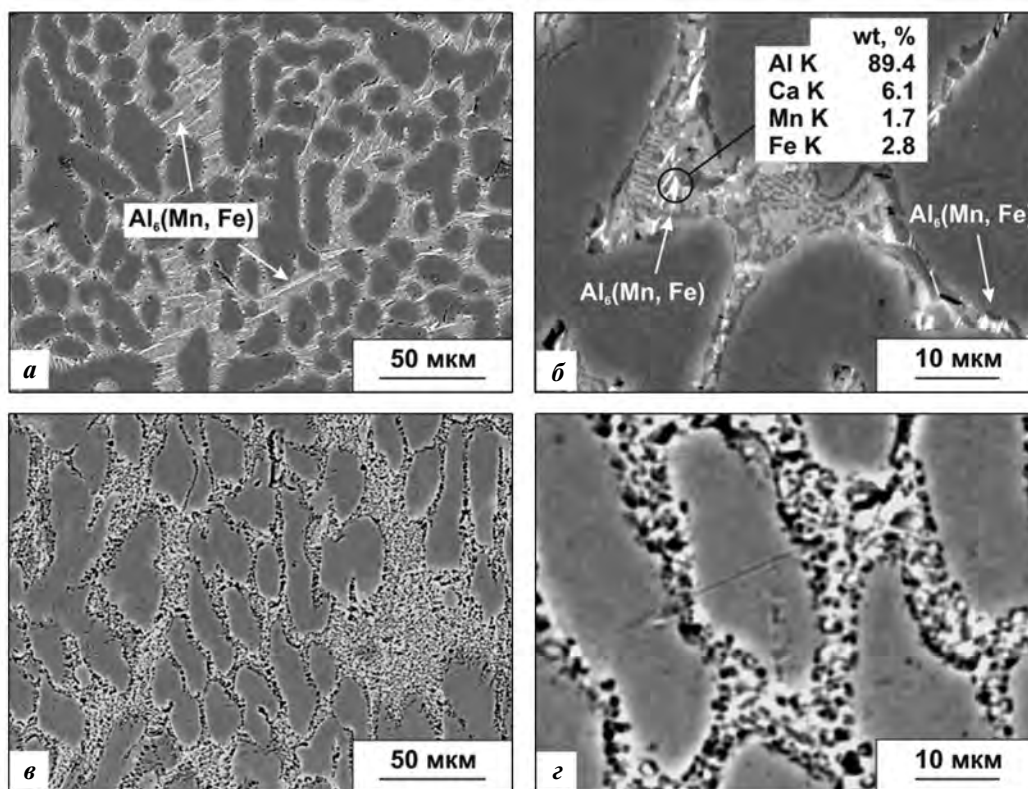


Рис. 2. Структура сплава Al–Ca–Mn–Fe–Zr–Sc в литом состоянии (а, б) и после РКУП (в, г) (СЭМ)

Fig. 2. Al–Ca–Mn–Fe–Zr–Sc alloy structure in as-cast state (a, b) and after ECAP (v, z) (SEM)

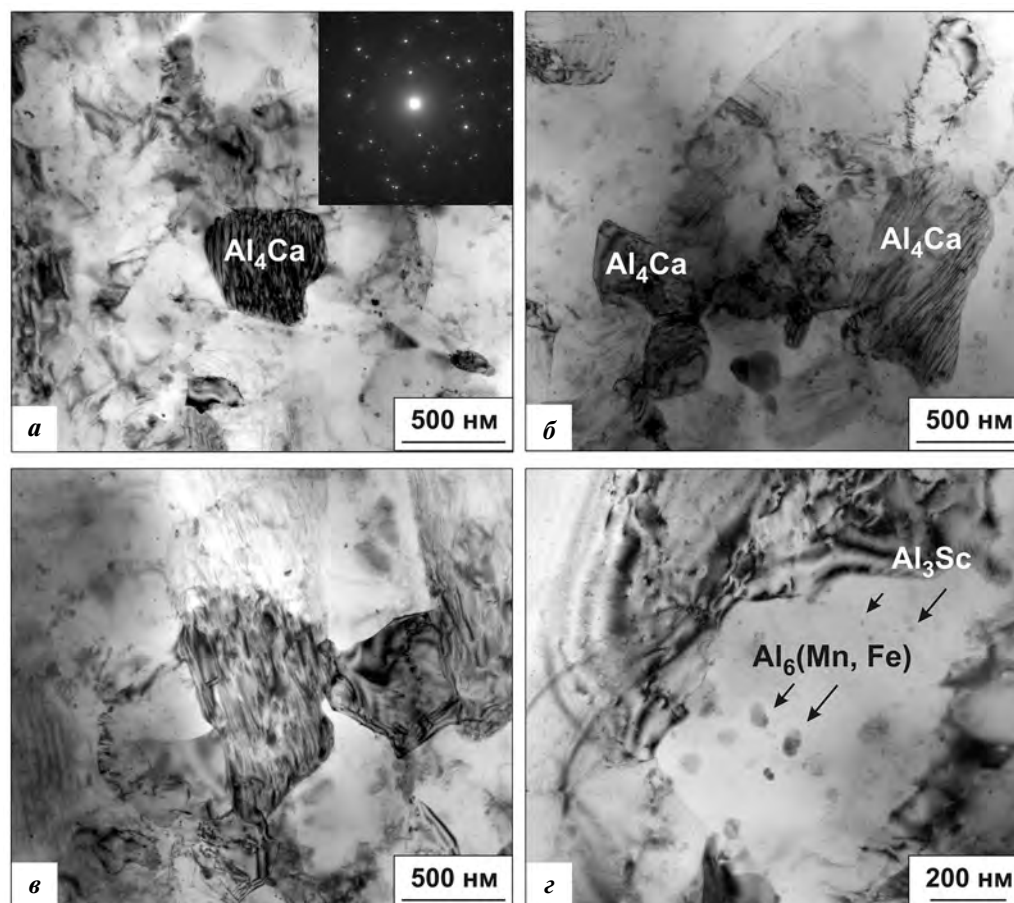


Рис. 3. Структура сплава Al–Ca–Mn–Fe–Zr–Sc после РКУП (ПЭМ)

Fig. 3. Al–Ca–Mn–Fe–Zr–Sc alloy structure after ECAP (TEM)

качественно не изменился, однако наблюдалось дробление частиц Al_4Ca и $\text{Al}_6(\text{Mn}, \text{Fe})$ (рис. 2, в, г).

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в результате РКУП в сплаве внутри исходных крупных зерен сформировалась развитая субструктура с высокой плотностью дислокаций и выделением наноразмерных (10–40 нм) частиц $\text{Al}_6(\text{Mn}, \text{Fe})$ и Al_3Sc (рис. 3). Наблюдаются отдельные структурные элементы с ярко выраженными границами и тройными стыками, что может свидетельствовать об активном прохождении здесь процесса перестройки дислокационной структуры (рис. 3, в). В то же время электронограммы в основном соответствуют крупнокристаллической структуре, что указывает на незавершенность в целом процесса формирования субзеренной структуры с мало- или большеугловыми границами (рис. 3, а). В структуре также зафиксированы (рис. 3, б, г) измельченные первичные частицы $\text{Al}_6(\text{Mn}, \text{Fe})$ (размером 0,1–0,2 мкм) и Al_4Ca (0,4–1,0 мкм).

Влияние РКУП на механические свойства сплава Al–Ca–Mn–Fe–Zr–Sc

Микротвердость сплава в исходном литом состоянии составила 58 ± 3 HV. Известно, что при деформировании заготовки методом РКУП распределение напряжений и деформаций в ее объеме может быть неоднородным. Поэтому для изучения однородности деформации заготовки после РКУП были измерены значения микротвердости в сечениях, нормальном и продольном направлению прессования, и на разных расстояниях по сечению. Полученные результаты показали их однородное распределение в объеме заготовки (рис. 4). Усредненные значения микротвердости сплава после РКУП составили 83 ± 3 HV в нормальном сечении и 88 ± 3 HV в продольном. Таким образом, в результате РКУП значения микротвердости сплава увеличились в ~1,5 раза.

Диаграммы деформации сплава в различных состояниях в координатах «условное напряже-

ние — условная деформация» приведены на рис. 5, а значения механических свойств — в таблице.

Условный предел текучести и временное сопротивление разрыву сплава в исходном состоянии составили 112 ± 5 и 181 ± 1 МПа соответственно при относительном удлинении $\delta = 11 \pm 1$ %. Для

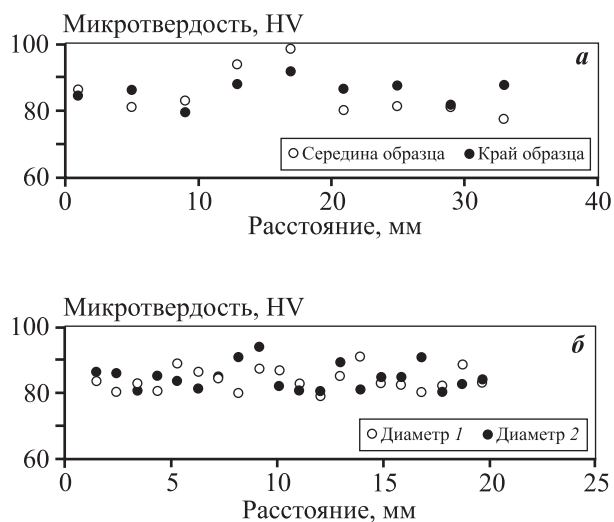


Рис. 4. Распределение значений микротвердости в продольном (а) и нормальном (б) сечениях образца сплава Al–Ca–Mn–Fe–Zr–Sc после РКУП

Fig. 4. Microhardness distribution in longitudinal (а) and normal (б) sections of Al–Ca–Mn–Fe–Zr–Sc alloy sample after ECAP

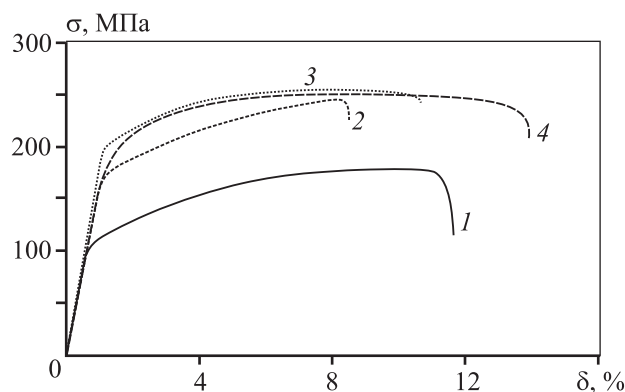


Рис. 5. Диаграммы деформации сплава Al–Ca–Mn–Fe–Zr–Sc в различных состояниях

1 — в литом состоянии; 2 — после старения при $t = 400$ °С, $\tau = 30$ мин; 3 — после РКУП в продольном направлении; 4 — после РКУП в поперечном направлении

Fig. 5. Al–Ca–Mn–Fe–Zr–Sc alloy stress-strain curves in different states

1 — in as-cast state; 2 — after aging at $t = 400$ °С, $\tau = 30$ min; 3 — after ECAP in longitudinal direction; 4 — after ECAP in transverse direction

сплава после РКУП в продольном направлении они составили 196 ± 9 и 272 ± 1 МПа при $\delta = 8,5 \pm 0,5$ %, а в поперечном направлении — 220 ± 2 и 262 ± 1 МПа соответственно при $\delta = 12,5 \pm 0,5$ %. Увеличение прочности сплава после РКУП, в первую очередь предела текучести, связано с существенным повышением плотности дислокаций и, следовательно, с ростом напряжения течения. Высокая пластичность сплава после РКУП может объясняться измельчением интерметаллидных частиц, а также трансформацией исходной крупнозернистой литой структуры в субструктуру с наличием субструктурных элементов с малой плотностью дислокаций.

Следует еще раз отметить, что образцы поперечного сечения имели более короткую рабочую часть, чем продольные (5 и 20 мм соответственно). Дополнительно проведенные сравнительные исследования, в том числе более ранние [24], показали, что относительное удлинение на коротких образцах больше, чем на длинных, однако эта разница относительно невелика (~10 % между значениями). С учетом вышесказанного относительное удлинение «поперечных» образцов алюминиевого сплава после РКУП не менее чем в 1,3 раза выше, чем «продольных».

Таким образом, прочностные свойства сплава после РКУП увеличились в 1,5–2,0 раза, а относительное удлинение уменьшилось в 1,3 раза в случае «продольного» образца и слабо изменилось у «поперечного» по сравнению с исходным литым состоянием.

Полученные в результате РКУП значения прочностных свойств исследуемого сплава близки к достигнутым в сплаве похожего химического состава, мас. %: Al–4Ca–1Mn–0,4Zr–0,3Fe–0,3Si, после горячей деформации ($\epsilon = 87$ %), однако пластичность последнего существенно ниже (3–5 %) [23].

Отметим, что при выбранной в работе температуре РКУП (400 °С) образцы легко деформировались до 6 проходов без разрушения и образования трещин. В дальнейшем представляет интерес понизить температуру РКУП вплоть до комнатной, что должно привести к формированию более развитой ультрамелкозернистой структуры и дополнительному улучшению механических свойств.

Известно, что в сплавах Al–Ca–Mn–Fe–Zr–Sc в результате старения при температурах 250–450 °С выделяются высокодисперсные частицы $Al_3(Sc, Zr)$, обеспечивающие эффективное дисперсионное упрочнение материала [8, 9], наибольшая

величина которого достигается после старения при $t = 350\div 400$ °С в течение 3 ч. Таким образом, в процессе РКУП при температуре 400 °С (учитывая, что время прессования составило около 30 мин) происходит частичное выделение частиц

$Al_3(Sc, Zr)$, наблюдаемых на ПЭМ-фотографиях микроструктуры. Поэтому для выявления вклада этих частиц в общее упрочнение были проведены сравнительные исследования сплавов после РКУП и после старения при $t = 400$ °С в течение

Механические свойства сплава Al–Ca–Mn–Fe–Zr–Sc в различных состояниях

Mechanical properties of Al–Ca–Mn–Fe–Zr–Sc alloy in different states

Обработка	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
Литое состояние	112±5	181±1	11±1
Старение при 400 °С, 30 мин	184±2	243±2	7,0±0,5
РКУП (продольное направление)	196±9	272±1	8,5±0,5
РКУП (поперечное направление)	220±2	262±1	12,5±0,5
РКУП (продольное направление) + отжиг при 400 °С, 1 ч	171±2	259±3	9±1
РКУП (поперечное направление) + отжиг при 400 °С, 1 ч	213±2	235±3	2,0±0,5

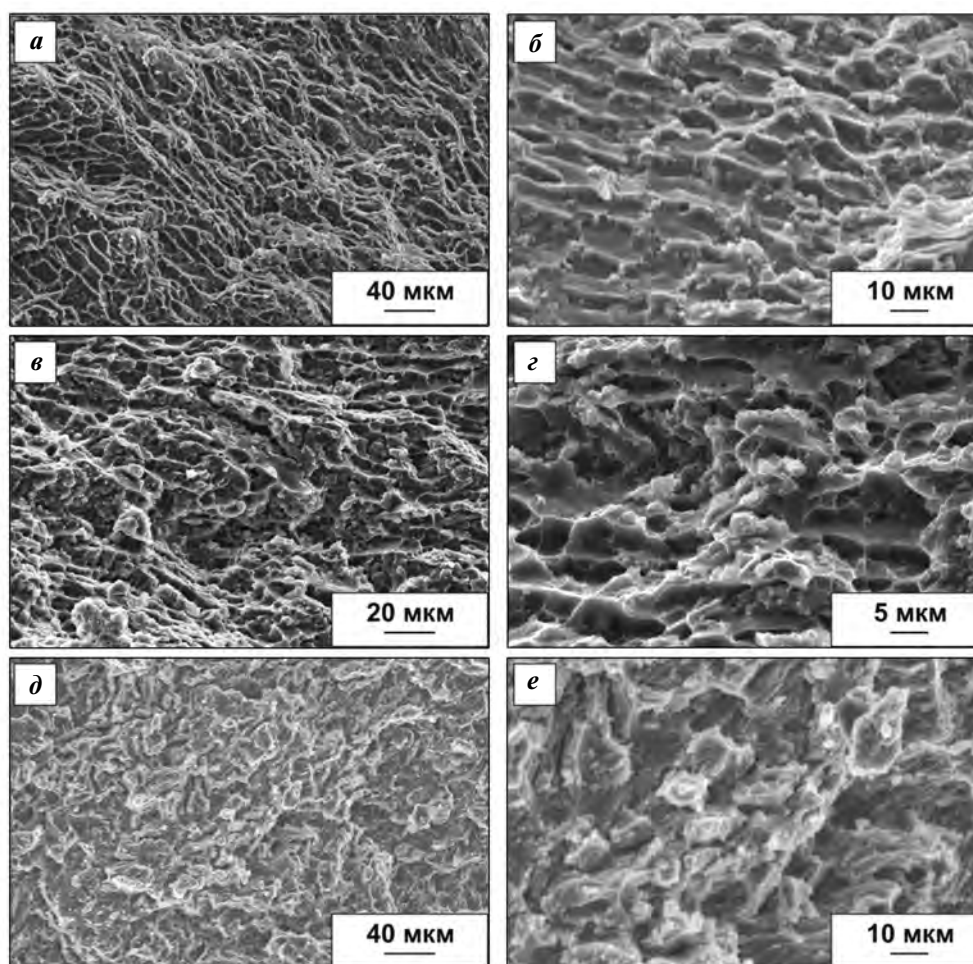


Рис. 6. Поверхности изломов разрывных образцов сплава Al–Ca–Mn–Fe–Zr–Sc в литом состоянии (*a, б*), после РКУП (*в, г*) и после старения при температуре 400 °С, $\tau = 30$ мин (*д, е*) (СЭМ)

Fig. 6. Fracture surfaces of Al–Ca–Mn–Fe–Zr–Sc alloy tensile samples in as-cast state (*a, б*), after ECAP (*в, г*) and after aging at 400 °С, $\tau = 30$ min (*д, е*) (SEM)

30 мин. Продолжительность выдержки 30 мин выбирали, исходя из времени РКУП. После старения условный предел текучести и временное сопротивление разрыву сплава составили 184 ± 2 и 243 ± 2 МПа соответственно при относительном удлинении $7,0 \pm 0,5$ %.

Таким образом, старение приводит к повышению прочности и снижению пластичности сплава. Видно, что прочность сплава после старения в 1,1–1,2 раза, а относительное удлинение в 1,5 раза ниже по сравнению с состоянием сплава после РКУП. Можно заключить, что сплав после РКУП обладает наилучшим сочетанием прочности и пластичности.

Поверхности изломов образцов сплава Al–Ca–Mn–Fe–Zr–Sc после испытаний на растяжение показаны на рис. 6. У литого сплава на макроуровне поверхность излома плоская, однако на микроуровне наблюдается развитый рельеф, имеющий смешанное строение: присутствуют как области вязкого разрушения, состоящие из крупных, преимущественно вытянутых неглубоких ямок размером до 20 мкм, так и участки хрупкого разрушения по механизму квазискола (рис. 6, а, б).

Рельеф поверхности изломов образцов сплава в состоянии после РКУП значительно более развитый, что говорит о повышении энергоемкости разрушения. Излом имеет преимущественно ямочное строение, причем размеры ямок существенно меньше, чем в изломе сплава в литом состоянии (см. рис. 6, в, г), и составляют от 3–5 мкм в диаметре до менее 1 мкм. В то же время в изломе сохраняются немногочисленные области хрупкого разрушения.

Поверхность изломов образцов сплава после старения — плоская, энергоемкость разрушения — наиболее низкая среди всех исследуемых состояний сплава, а разрушение — преимущественно хрупкое по механизму квазискола (см. рис. 6, д, е).

Таким образом, наиболее предпочтительный характер разрушения наблюдается для сплава после РКУП.

Влияние нагрева после РКУП на механические свойства сплава Al–Ca–Mn–Fe–Zr–Sc

Постдеформационный отжиг сплава после РКУП в интервале температур от 100 до 400 °C не приводит к существенному изменению значений микротвердости, однако отмечаются их небольшие колебания (рис. 7). Не исключено, что в процессе нагрева в структуре материала могут проходить несколько процессов: аннигиляция де-

фектов кристаллической решетки, приводящая к разупрочнению сплава, и дополнительное выделение частиц $Al_3(Sc, Zr)$, способствующее его упрочнению. Поэтому слабые колебания значений HV сплава после отжигов могут быть связаны с конкуренцией указанных процессов. Снижение микротвердости сплава наблюдается после отжига при температуре 450 °C.

Были проведены испытания на растяжение образцов сплава после РКУП и последующего отжига при $t = 400$ °C. Пример диаграммы деформации для «продольного» и «поперечного» образцов сплава в координатах «условное напряжение — условная деформация» приведен на рис. 8, а значения механических свойств см. выше — в таблице.

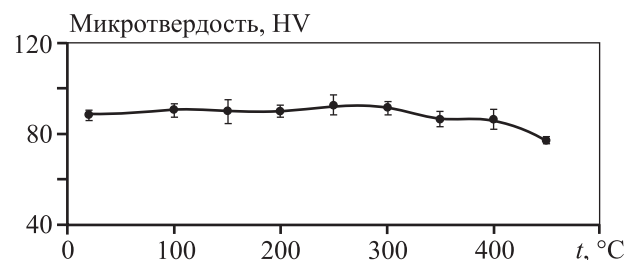


Рис. 7. Изменение микротвердости при отжиге сплава Al–Ca–Mn–Fe–Zr–Sc после РКУП

Fig. 7. Microhardness variation at Al–Ca–Mn–Fe–Zr–Sc alloy after ECAP and annealing

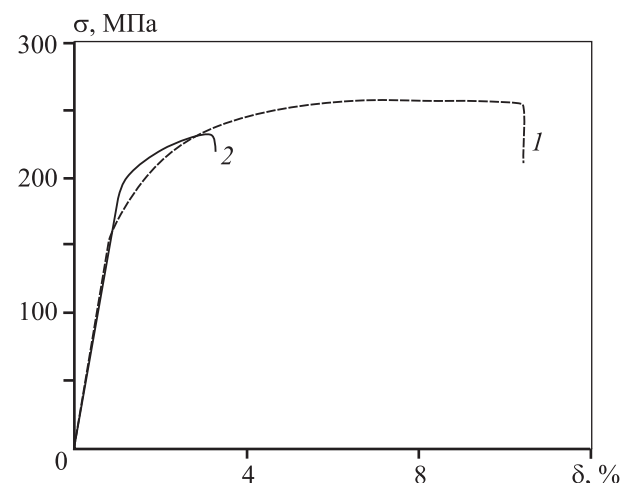


Рис. 8. Диаграмма деформации сплава Al–Ca–Mn–Fe–Zr–Sc после РКУП и отжига при $t = 400$ °C, $\tau = 1$ ч
1 — в продольном направлении; 2 — в поперечном

Fig. 8. Al–Ca–Mn–Fe–Zr–Sc alloy stress-strain curve after ECAP and annealing at $t = 400$ °C, $\tau = 1$ h
1 — in longitudinal direction; 2 — in transverse direction

Условный предел текучести и временное сопротивление разрыву сплава после РКУП и отжига при температуре 400 °С, $\tau = 1$ ч составили 171 ± 2 и 259 ± 3 МПа при $\delta = 9 \pm 1$ % для продольного направления и 213 ± 2 и 235 ± 3 МПа при $\delta = 2,0 \pm 0,5$ % для поперечного направления.

Таким образом, постдеформационный отжиг приводит к некоторому снижению прочностных свойств как «продольных», так и «поперечных» образцов и в то же время существенно снижает пластичность последних.

Выводы

В работе сплав состава, мас. %: Al—3,5Ca—0,9Mn—0,5Fe—0,1Zr—0,1Sc был подвергнут деформационной обработке методом РКУП при температуре 400 °С и числе проходов $N = 6$. По результатам работы сделаны следующие выводы.

1. В результате РКУП в сплаве формируется развитая субструктура с высокой плотностью дислокаций и выделением наноразмерных частиц $Al_6(Mn, Fe)$ и Al_3Sc , также происходит измельчение первичных частиц $Al_6(Mn, Fe)$ и эвтектических частиц Al_4Ca .

2. Прочностные свойства сплава после РКУП увеличились в 1,5—2,0 раза, а относительное удлинение уменьшилось в 1,3 раза в образце продольного сечения и слабо изменилось в «поперечном» образце по сравнению с исходным состоянием.

3. Постдеформационный отжиг ($t = 400$ °С, $\tau = 1$ ч) после РКУП приводит к некоторому снижению прочностных свойств как «продольных», так и «поперечных» образцов и в то же время существенно снижает пластичность последних.

4. В состоянии после РКУП исследованный сплав имеет прочностные свойства на уровне термически упрочняемых силуминов при значительно превосходящих пластических характеристиках.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 20-19-00746).

Funding: The research was carried out under financial support of the Russian Science Foundation (Grant № 20-19-00746).

Литература/References

1. Polmear I. Light alloys. From traditional alloys to nanocrystals. Oxford: Elsevier, 2017.
2. Kaufman J.G., Rooy E.L. Aluminum alloy castings: Pro-

perties, processes and applications. USA: ASM International. Materials Park, 2004.

3. Glazoff M., Zolotarevsky V., Belov N. Casting aluminum alloys. Oxford: Elsevier, 2007.
4. Nalivaiko A.Yu., Arnautova A.N., Zmanovsky S.V., Ozherelkov D.Yu., Shurkin P.K., Gromov A.A. Al—Al₂O₃ powder composites obtained by hydrothermal oxidation method: Powders and sintered samples characterization. *J. Alloys Compd.* 2020. Vol. 825. P. 154024. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.154024.
5. Swaminathan K., Padmanabhan K.A. Tensile flow and fracture behaviour of a superplastic Al—Ca—Zn alloy. *J. Mater. Sci.* 1990. Vol. 25. No. 11. P. 4579—4586. DOI: 10.1007/BF01129909.
6. Белов Н.А., Наумова Е.А., Илюхин В.Д., Дорошенко В.В. Структура и механические свойства отливок сплава Al—6%Ca—1%Fe, полученных литьем под давлением. *Цветные металлы.* 2017. No. 3. С. 69—75. DOI: 10.17580/tsm.2017.03.11.
Belov N.A., Naumova E.A., Ilyukhin V.D., Doroshenko V.V. Structure and mechanical properties of Al—6%Ca—1%Fe alloy foundry goods, obtained by die casting. *Tsvetnye Metally.* 2017. No. 3. P. 69—75 (In Russ.).
7. Belov N.A., Naumova E.A., Akopyan T.K. Effect of calcium on structure, phase composition and hardening of Al—Zn—Mg alloys containing up to 12 wt.% Zn. *Mater. Res.* 2015. Vol. 18. No. 6. P. 1384—1391. DOI: 10.1590/1516-1439.036415.
8. Belov N.A., Batyshev K.A., Doroshenko V.V. Microstructure and phase composition of the eutectic Al—Ca alloy, additionally alloyed with small additives of zirconium, scandium and manganese. *Non-Ferr. Met.* 2017. No. 2. P. 49—54. DOI: 10.17580/nfm.2017.02.09.
9. Belov N.A., Naumova E.A., Alabin A.N., Matveeva I.A. Effect of scandium on structure and hardening of Al—Ca eutectic alloys. *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 646. P. 741—747. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.05.155.
10. Шуркин П.К., Долбачев А.П., Наумова Е.А., Дорошенко В.В. Влияние железа на структуру, упрочнение и физические свойства сплавов системы Al—Zn—Mg—Ca. *Цветные металлы.* 2018. No. 5. С. 69—76. DOI: 10.17580/tsm.2018.05.10.
Shurkin P.K., Dolbachev A.P., Naumova E.A., Doroshenko V.V. Effect of iron on the structure, hardening and physical properties of the alloys of the Al—Zn—Mg—Ca system. *Tsvetnye Metally.* 2018. No. 5. P. 69—76 (In Russ.).
11. Pereira P.H.R., Huang Y., Langdon T.G. Examining the thermal stability of an Al—Mg—Sc alloy processed by high-pressure torsion. *Mater. Res.* 2017. Vol. 20. P. 39—45. DOI: 10.1590/1980-5373-MR-2017-0207.

12. Ghosh K.S., Gao N., Starink M.J. Characterisation of high pressure torsion processed 7150 Al—Zn—Mg—Cu alloy. *Mater. Sci. Eng. A*. 2012. Vol. 552. P. 164—171. DOI: 10.1016/j.msea.2012.05.026.
13. Lee H.-J., Han J.-K., Janakiraman S., Ahn B., Kawasakia M., Langdon T.G. Significance of grain refinement on microstructure and mechanical properties of an Al—3% Mg alloy processed by high-pressure torsion. *J. Alloys Compd.* 2016. Vol. 686. P. 998—1007. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.06.194.
14. Orlov D., Beygelzimer Y., Synkov S., Varyukhin V., Tsuji N., Horita Z. Plastic flow, structure and mechanical properties in pure Al deformed by twist extrusion. *Mater. Sci. Eng. A*. 2009. Vol. 519. P. 105—111. DOI: 10.1016/j.msea.2009.06.005.
15. Zha M., Li Y.-J., Mathiesen R., Bjørge R., Roven H.J. Microstructure, hardness evolution and thermal stability of binary Al—7Mg alloy processed by ECAP with intermediate annealing. *Trans. Non-Ferr. Met. Soc. China*. 2014. Vol. 24. P. 2301—2306. DOI: 10.3103/S1067821217020080.
16. Estrin J., Murashkin M., Valiev R. Ultrafine-grained aluminium alloys: processes, structural features and properties. In: *Fundamentals of aluminium metallurgy*. UK: Woodhead Publ., 2011. P. 468—503. DOI: 10.1533/9780857090256.2.468.
17. Shaeri M.H., Shaeri M., Ebrahimi M., Salehi M.T., Seyyedein S.H. Effect of ECAP temperature on microstructure and mechanical properties of Al—Zn—Mg—Cu alloy. *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.* 2016. Vol. 26. P. 182—191. DOI: 10.1016/j.pnsc.2016.03.003.
18. Клевцов Г.В., Валиев Р.З., Кушнаренко В.М., Клевцова Н.А., Мерсон Е.Д., Пигалева И.Н. Исследование скорости и особенностей коррозии образцов из наноструктурированного алюминиевого сплава в сероводородсодержащей среде. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2017. No. 1. С. 76—83. DOI: 10.17073/0021-3438-2017-1-76-83.
- Klevtsov G.V., Valiev R.Z., Kushnarenko V.M., Klevtsova N.A., Merson E.D., Pigaleva I.N. Investigation into the corrosion rate and features of the samples made of nanostructured aluminum alloy in the H₂S-containing medium. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2017. Vol. 58. No. 2. P. 142—148. DOI: 10.3103/S1067821217020080.
19. Никулин С.А., Добаткин С.В., Ханжин В.Г., Рогачев С.О., Чакушин С.А. Влияние субмикроструктурной структуры и включений на деформацию и разрушение алюминиевых сплавов и титана. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2009. No. 5. С. 8—18.
- Nikulina S.A., Dobatkin S.V., Khanzhin V.G., Rogachev S.O., Chakushin S.A. Effect of submicrocrystalline structure and inclusions on the deformation and failure of aluminum alloys and titanium. *Met. Sci. Heat Treat.* 2009. Vol. 51. P. 208—217. DOI: 10.1007/s11041-009-9153-5.
20. Horita Z., Fujinami T., Nemoto M., Langdon T.G. Equal-channel angular pressing of commercial aluminum alloys: Grain refinement, thermal stability and tensile properties. *Metall. Mater. Trans. A*. 2000. Vol. 31. P. 691—701. DOI: 10.1007/s11661-000-0011-8.
21. Raab G.J., Valiev R.Z., Lowe T.C., Zhu Y.T. Continuous processing of ultrafine grained Al by ECAP-Conform. *Mater. Sci. Eng. A*. 2004. Vol. 382. P. 30—34. DOI: 10.1016/j.msea.2004.04.021.
22. Angella G., Bassani P., Tuissi A., Ripamonti D., Vedani M. Microstructure evolution and aging kinetics of Al—Mg—Si and Al—Mg—Si—Sc alloys processed by ECAP. *Mater. Sci. Forum*. 2006. Vol. 503-504. P. 493—498. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.503-504.493.
23. Наумова Е.А., Белов Н.А., Дорошенко В.В. Исследование технологических свойств эвтектических сплавов системы Al—Ca—Mn—Fe—Si—Zr, упрочняемых без закалки. В сб.: *Современные достижения в области металлургии, технологий литья, деформации, термической обработки и антикоррозионной защиты легких сплавов*: Матер. Всерос. науч.-техн. конф. (г. Москва, 12 окт. 2017 г.). М.: ВИАМ, 2017. С. 209—220.
- Naumova E.A., Belov N.A., Doroshenko V.V. Investigation of the technological properties of eutectic Al—Ca—Mn—Fe—Si—Zr alloys, hardened without quenching. In: *Modern achievements in the field of metal science, casting technologies, deformation, heat treatment and anti-corrosion protection of light alloys*: Mater. of the All-Russ. Sci. Tech. Conf. (Moscow, Oct. 2017). Moscow: VIAM, 2017. P. 209—220 (In Russ.).
24. Никулин С.А., Рогачев С.О., Рожнов А.Б., Ли Э.В., Ли А.В. Применение микрообразцов для оценки механических свойств циркониевых сплавов после высокотемпературного окисления. В сб.: *Прочность неоднородных структур — ПРОСТ-2016*: Матер. VIII Евраз. науч.-практ. конф. М.: НИТУ «МИСиС», 2016. С. 200.
- Nikulina S.A., Rogachev S.O., Rozhnov A.B., Li E.V., Li A.V. Application of micro-samples to evaluate the mechanical properties of zirconium alloys after high-temperature oxidation. In: *Strength of heterogeneous structures — PROST-2016*: Mater. VIII Eurasian scientific-practical conference. Moscow: NUST «MISIS», 2016, P. 200 (In Russ.).

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЖАРОПРОЧНОГО НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ЭП741НП, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЛАВЛЕНИЯ

© 2021 г. **Ф.А. Басков**¹, **Ж.А. Сентюрин**², **И.А. Логачев**², **М.Я. Бычкова**¹, **А.И. Логачева**²

¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия

² АО «Композит», г. Королев, Россия

Статья поступила в редакцию 27.01.21 г., доработана 01.02.21 г., подписана в печать 08.02.21 г.

Аннотация: Методом селективного лазерного сплавления (СЛС) по различным технологическим режимам получены образцы из сплава ЭП741НП с различными видами дефектов, объемная доля которых варьируется от 0,31 до 0,65 %. Структура СЛС-образцов изучалась с применением методов оптической и сканирующей электронной микроскопии, механические характеристики определялись посредством проведения испытаний на растяжение. Все исследованные СЛС-образцы характеризовались невысокими прочностными характеристиками, что связано с формированием метастабильной однофазной структуры, а также с наличием структурных дефектов в виде трещин. Для повышения механических свойств проведены различные виды постобработки, в том числе горячее изостатическое прессования (ГИП), термическая обработка (ТО) по типу «закалка + старение» и комплексная обработка, сочетающая ГИП и ТО. По результатам исследований определено влияние различных видов постобработки на микроструктуру и свойства СЛС-образцов. Установлено, что применение ГИП способствует уменьшению пористости до 0,04 об.%, рекристаллизации структуры и выделению упрочняющей интерметаллидной фазы на основе Ni₃Al (γ' -фазы) в виде крупных разноразмерных частиц, образующих агломераты. Проведение ТО приводит к рекристаллизации структуры и выделению мелкодисперсной γ' -фазы, равномерно распределенной в матрице сплава. При этом прочностные характеристики образцов после ГИП и ТО находятся примерно на одном уровне ($\sigma_b \sim 1250 \div 1290$ МПа), однако пластичность образцов после ТО существенно ниже, что связано с сохранением в структуре дефектов в виде трещин и крупных пор. Максимальное увеличение механических свойств (σ_b до 1460 МПа и δ до 21,3 %) зафиксировано при проведении комплексной постобработки (ГИП + ТО), которая обеспечивает устранение дефектов и формирование оптимальной структуры сплава.

Ключевые слова: селективное лазерное сплавление (СЛС), горячее изостатическое прессование (ГИП), термическая обработка, никелевый жаропрочный сплав, микроструктура, механические свойства.

Басков Ф.А. – аспирант кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП), мл. науч. сотрудник лаборатории «In situ диагностика структурных превращений» НИТУ «МИСиС» (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: baskov_fa@mail.ru.

Сентюрин Ж.А. – канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник АО «Композит» (141070, Московская обл., г. Королев, ул. Пионерская, 4). E-mail: sentyurina_misis@mail.ru.

Логачев И.А. – канд. техн. наук, начальник отдела АО «Композит». E-mail: ivan@logachev.biz.

Бычкова М.Я. – канд. техн. наук, науч. сотрудник Научно-учебного центра СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: bychkova@shs.misis.ru.

Логачева А.И. – докт. техн. наук, начальник отделения металлических материалов и металлургических технологий АО «Композит». E-mail: ailogacheva@yandex.ru.

Для цитирования: Басков Ф.А., Сентюрин Ж.А., Логачев И.А., Бычкова М.Я., Логачева А.И. Структура и свойства жаропрочного никелевого сплава ЭП741НП, полученного методом селективного лазерного сплавления. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2021. Т. 27. No. 2. С. 66–76. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-2-66-76.

Structure and properties of EP741NP heat-resistant nickel alloy produced by selective laser melting

F.A. Baskov¹, Zh.A. Sentyurina², I.A. Logachev², M.Ya. Bychkova¹, A.I. Logacheva²

¹ National University of Science and Technology (NUST) «MISIS», Moscow, Russia

² JSC «Kompozit», Korolev, Russia

Received 27.01.2021, revised 01.02.2021, accepted for publication 08.02.2021

Abstract: EP741NP alloy samples featuring various types of defects with the volume fraction varying from 0.31 to 0.65 % were produced by the method of selective laser melting (SLM) at various process conditions. The structure of SLM samples was investigated using optical and

scanning electron microscopy, and mechanical properties were determined by tensile tests. All investigated SLM samples featured by low strength characteristics due to the metastable single-phase structure formation, as well as structural defects in the form of cracks. To improve mechanical properties, various types of post-processing were carried out including hot isostatic pressing (HIP), heat treatment according to the «solution + aging» (HT) type, and comprehensive processing combining HIP and HT. According to the research results, the influence of various post-processing types on the microstructure and properties of SLM samples were determined. It was established that the use of HIP contributes to a decrease in porosity to 0.04 %, structure recrystallization, and the precipitation of a strengthening intermetallic phase based on Ni₃Al (γ' -phase) in the form of large particles of different sizes forming agglomerates. HT leads to the structure recrystallization and precipitation of a finely dispersed γ' -phase uniformly distributed in the alloy matrix. In this case, strength characteristics of samples after HIP and HT are approximately at the same level ($\sigma_b \sim 1250 \div 1290$ MPa), however, the ductility of samples after HT is significantly lower. This is associated with the retention of defects in the structure in the form of cracks and large pores. The maximum increase in mechanical characteristics (σ up to 1460 MPa, δ up to 21.3 %) was recorded during comprehensive post-processing (HIP + HT) that ensures defect elimination and optimal alloy structure formation.

Keywords: selective laser melting (SLM), hot isostatic pressing (HIP), heat treatment, heat-resistant nickel alloy, microstructure, mechanical properties.

Baskov F.A. – Postgraduate student of the Department of powder metallurgy and functional coatings (PM&FC), Research assistant of the Laboratory «In situ diagnostics of structural transformations», National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119991, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: baskov_fa@mail.ru.

Sentyurina Zh.A. – Cand. Sci. (Eng.), Leading scientist of the JSC «Kompozit» (141070, Russia, Moscow reg., Korolev, Pionerskaya str., 4). E-mail: sentyurina_misis@mail.ru.

Logachev I.A. – Cand. Sci. (Eng.), Head of the Department, JSC «Kompozit». E-mail: ivan@logachev.biz.

Bychkova M.Ya. – Cand. Sci. (Eng.), Researcher of the Scientific-Educational Centre of SHS, NUST «MISIS». E-mail: bychkova@shs.misis.ru.

Logacheva A.I. – Dr. Sci. (Eng.), Head of the Department of metallic materials and metallurgical technologies, JSC «Kompozit». E-mail: ailogacheva@yandex.ru.

For citation: Baskov F.A., Sentyurina Zh.A., Logachev I.A., Bychkova M.Ya., Logacheva A.I. Structure and properties of EP741NP heat-resistant nickel alloy produced by selective laser melting. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2021. Vol. 27. No. 2. P. 66–76 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-2-66-76.

Введение

Жаропрочные никелевые сплавы (ЖНС) являются неотъемлемой частью современного двигателестроения, что обусловлено превосходным комплексом механических и эксплуатационных характеристик в широком интервале температур — вплоть до 650—1100 °C [1, 2]. Наиболее высокие требования предъявляются к дисковым ЖНС, которые подвергаются высоким термическим напряжениям, длительным статическим и циклическим нагрузкам [3]. Как правило, дисковые ЖНС характеризуются сложным многокомпонентным химическим составом и плохо поддаются механической обработке ввиду высокого износа инструмента и низкой скорости удаления материала [4, 5].

На сегодняшний день в России и за рубежом разработан широкий спектр дисковых ЖНС, большая часть из которых изготавливается методом порошковой (гранульной) металлургии посредством горячего изостатического прессования (ГИП) сферических порошков в формообразующей оснастке [3, 6]. Технология гранульной металлургии позволяет получать беспористые заготовки деталей, близкие к конечной форме, с однородным химическим составом и равномерным распреде-

лением структурных составляющих, что обеспечивает повышенные механические характеристики по сравнению с литыми и деформированными сплавами [7, 8]. Однако реализация данного способа является весьма дорогостоящей, так как требует индивидуальной разработки и изготовления капсульной оснастки для каждого изделия с учетом возможной усадки и толщины диффузионного слоя между компактируемым и капсульным материалом [9, 10]. Кроме того, в полученных путем ГИП материалах возможно формирование наследственных границ гранул, которые оказывают негативное влияние на эксплуатационные свойства дисков [7, 11].

Перспективным технологическим решением для порошковых дисковых ЖНС является использование метода селективного лазерного сплавления (СЛС), позволяющего реализовать процесс послойного изготовления деталей по данным САД-модели за один технологический цикл без применения дополнительной оснастки [12, 13]. Переход от классической гранульной металлургии к процессам СЛС в перспективе позволит сократить технологическую цепочку, уменьшить время проектирования

и изготовления изделий, а также снизить затраты на их производство. По сравнению с другими популярными аддитивными технологиями (селективное электронно-лучевое сплавление, прямое лазерное выращивание) СЛС обеспечивает более высокую точность построения и низкую шероховатость изделий, что позволит минимизировать этап финишной механической обработки [14, 15].

Однако полученные методом СЛС материалы имеют ряд недостатков, обусловленных спецификой процесса послойного синтеза. В частности, высокие скорости охлаждения способствуют кристаллизации материала в метастабильном состоянии и возникновению значительных термических напряжений [16–18]. Кроме того, возможно образование структурных дефектов (поры, трещины), которые негативно влияют на механические свойства материалов [18–21].

Таким образом, при разработке технологии СЛС применительно к ЖНС ключевое внимание уделяется способам устранения дефектов, повышению структурной стабильности и увеличению механических характеристик, для чего применяют различные комбинации постобработки (ГИП, отжиг, закалка, старение и др.) [17, 22–24].

За последние 5 лет номенклатура никелевых сплавов, получаемых методом СЛС, существенно увеличилась. На сегодняшний день в различной степени освоены различные отечественные и зарубежные промышленные сплавы, такие как Inconel 718, Inconel 625, ЭП648, ЭП708, ВЖ159, IN738LC, Hastelloy X, CM247LC, ЖС32, К418, К536 и др. Объектом настоящего исследования являлся порошковый никелевый жаропрочный сплав ЭП741НП, наиболее распространенный в отечественном двигателестроении [25, 26]. Он предна-

значен для изготовления дисков, валов и других тяжело нагруженных элементов газовых турбин, работающих при температурах до 800 °С. Детали из гранулированного ЭП741НП оснащают авиационные, ракетные, морские и промышленные газотурбинные двигатели. Разработка более энергоэффективной и экологичной технологии изготовления сложнопрофильных изделий из сплава ЭП741НП является актуальной научно-технической задачей.

Целью данной работы являлось исследование структуры и механических характеристик образцов из сплава ЭП741НП с различным уровнем дефектности после СЛС и различных комбинаций термической постобработки (ГИП, закалка + старение, ГИП + закалка + старение).

Методика эксперимента

Исходный порошок из сплава ЭП741НП получен в АО «Композит» (Россия) методом плазменного центробежного распыления прутковой заготовки. Его химический состав соответствует ГОСТ Р 52802. Концентрация газовых примесей по кислороду и азоту составила 0,007 и 0,001 мас.% соответственно. Для процесса СЛС использовали порошок с фракционным составом 20–64 мкм и средним диаметром Де Брукера/Хардена $D_{[4,3]} = 39,6$ мкм. Квантили распределения d_{20} , d_{50} и d_{90} составили 29,4, 38,2 и 55,7 мкм соответственно. Порошок характеризуется сферической формой частиц и минимальным количеством внешних дефектов в виде сателлитов и открытых пор (рис. 1, а). Микроструктура порошка представлена мелкими дендритами, закрытые газовые поры не обнаружены (рис. 1, б). Насыпная плотность со-

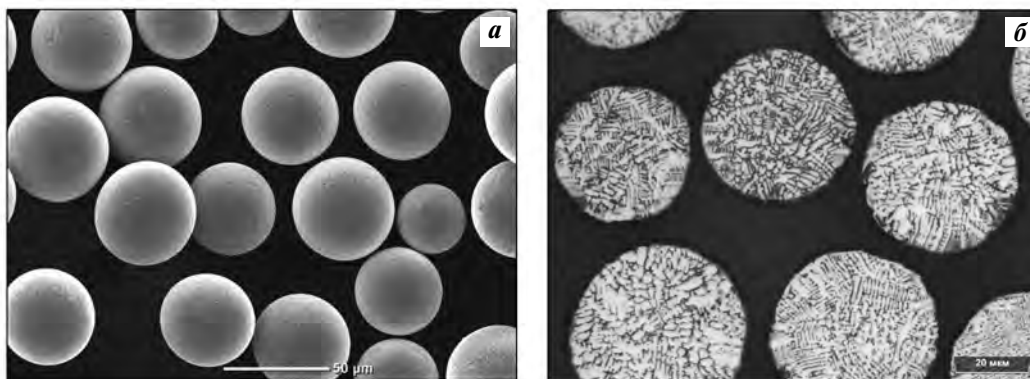


Рис. 1. Морфология (а) и микроструктура (б) исходного порошка из сплава ЭП741НП

Fig. 1. Morphology (a) and microstructure (b) of initial powder made of EP741NP alloy

ставила 4,93 г/см³ (ГОСТ 19440), текучесть — 12,5 с (ГОСТ 20899).

Изготовление образцов методом СЛС осуществляли на промышленной установке с рабочей зоной 400×400×400 мм, оснащенной иттербиевым волоконным лазером мощностью 1 кВт. Процесс СЛС проводили в инертной среде аргона. Образцы ориентировали горизонтально относительно плиты построения (под углом 0°). В ходе предварительных параметрических исследований варьировали основные параметры СЛС, в том числе мощность лазера, скорость сканирования, шаг штриховки. Высота порошкового слоя составляла 0,04 мм.

Для оценки совокупного влияния параметров СЛС использовали значение общего энергозатрата (плотность энергии E , Дж/мм³), который рассчитывали по формуле

$$E = \frac{P}{Vhx},$$

где P — мощность лазера; Вт, V — скорость сканирования, мм/с; h — высота порошкового слоя, мм; x — шаг штриховки, мм.

По результатам предварительных параметрических исследований были выбраны 4 режима (табл. 1), обеспечивающие формирование образцов с различными типом и количеством не критических дефектов (закрытая пористость, единичные трещины). Полученные партии образцов затем подвергали различным видам постобработки: ГИП, ТО (закалка + старение) и ГИП + ТО. Процесс ГИП проводили в газостате марки ABRA NIRP 10/26-200-2000 (Швеция) по стандартному (коммерческому) режиму для сплава ЭП741НП, а термическую обработку — в печи ПЛ-10/16 (Россия). Закалку осуществляли на воздухе после выдержки в печи при температуре 1210 °С в течение 8 ч, старение проводили посредством выдержки при $t = 870$ °С в течение 32 ч.

Таблица 1. Режимы изготовления образцов сплава ЭП741НП методом СЛС

Table 1. Modes of EP741NP alloy sample production by SLS

Режим СЛС	E , Дж/мм ³	P , Вт
A25	93,8	180
B16	75,0	180
B17	70,3	180
C05	69,4	200

Для сокращения объема экспериментальных исследований в рамках данной работы образцы, полученные по режиму A25, исследовали в четырех структурных состояниях (СЛС, СЛС + ГИП, СЛС + ТО и СЛС + ГИП + ТО), а остальные образцы — в трех (СЛС, СЛС + ТО и СЛС + ГИП + ТО). Структуру сплавов изучали на оптическом микроскопе (ОМ) AXIO Imager A1 («Carl Zeiss», Германия) с использованием программного обеспечения Thixomet Pro и сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) S-3400N («Hitachi», Япония).

Пористость определяли при помощи ОМ на 10 областях шлифа для каждого исследуемого образца при увеличении 100×. Для выявления структуры использовали травитель Марбле (сернистая медь — 20 г, соляная кислота — 100 мл, вода — 100 мл). Механические испытания проводили по ГОСТ 1497 на образцах № 7 типа IV с использованием испытательной машины Schenk-Trebel RMC-100 (Германия).

Результаты и их обсуждение

Особенности структуры и механические свойства СЛС-образцов

В процессе СЛС ванна расплава, образующаяся в результате локального расплавления слоя порошкового материала, кристаллизуется при высоких скоростях охлаждения — порядка 10⁵–10⁷ К/с [16, 17]. Высокий уровень термических напряжений приводит к образованию горячих трещин в сложнолегированных ЖНС [19]. Наличие закрытых газовых пор в исходном порошке или захват рабочего газа в процессе кристаллизации способствуют формированию остаточной пористости. Размер и количество дефектов можно корректировать посредством варьирования технологических параметров СЛС, стратегии сканирования и температуры подогрева платформы построения.

Ранее в работе [27] методом СЛС по различным режимам были получены образцы из сплава ЭП741НП с объемной долей дефектов от 0,035 до 0,25 %. Их изготовление осуществлялось на установке с платформой построения размером 250×250 мм в условиях ее предварительного нагрева до 180 °С. При переходе на промышленную установку СЛС с плитой построения 400×400 мм и максимально возможным подогревом до 130 °С из-за изменения условий охлаждения возникла необходимость в существенной корректировке разработанных ранее режимов. В ходе корректировки по

данным параметрических исследований отобраны режимы (см. табл. 1), обеспечивающие изготовление образцов без критических дефектов, таких как несплавления или сквозная сеть трещин.

В табл. 2 представлены результаты количественного анализа дефектов в исследуемых образцах, а на рис. 2 приведены типичные макроструктуры поперечного сечения (плоскость ZY , перпендику-

Таблица 2. Результаты анализа структурных дефектов образцов сплава ЭП741НП после СЛС

Table 2. Analysis results for structural defects of EP741NP samples after SLM

Режим СЛС	Пористость, %	Число дефектов, шт.	Структурные дефекты
A25	0,31	2348	<ul style="list-style-type: none"> • Сферические поры размером до 7 мкм • Единичные трещины до 200 мкм
B16	0,44	2578	<ul style="list-style-type: none"> • Сферические поры размером до 15 мкм • Единичные поры неравноосной формы размером 10–15 мкм • Единичные трещины до 250 мкм.
B17	0,51	2755	<ul style="list-style-type: none"> • Сферические поры размером до 10 мкм • Единичные поры неравноосной формы размером 10–20 мкм • Единичные трещины до 250 мкм
C05	0,65	2184	<ul style="list-style-type: none"> • Сферические поры размером до 15 мкм • Единичные поры неравноосной формы размером 10–20 мкм • Разветвленные трещины до 300 мкм

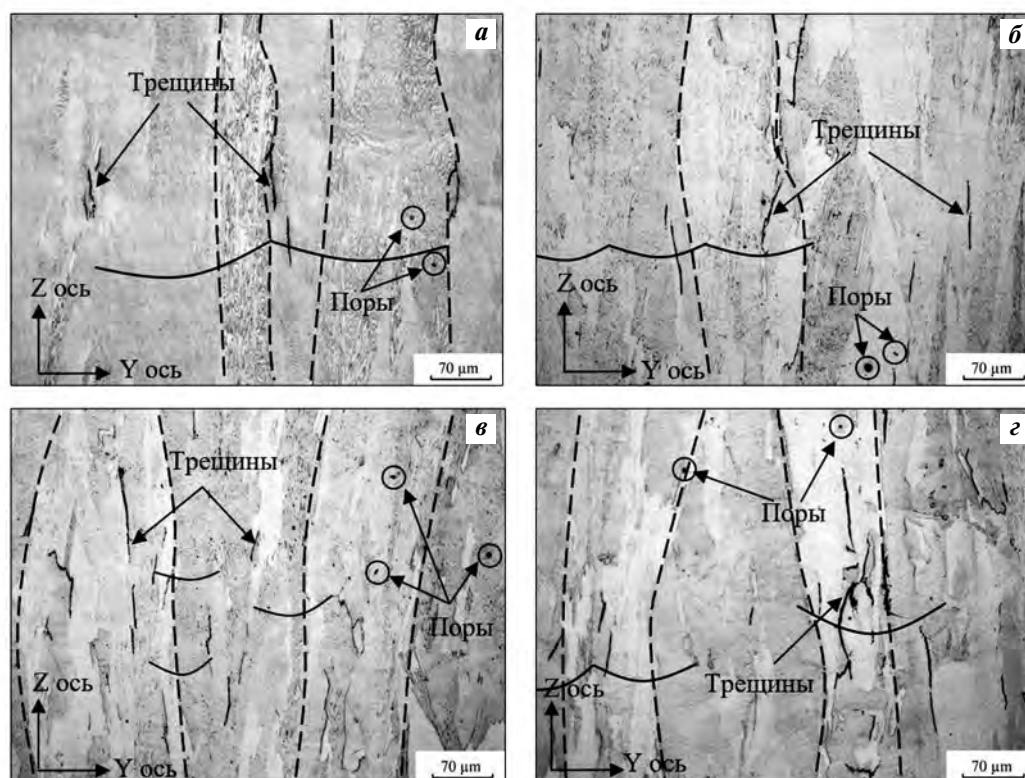


Рис. 2. Макроструктуры образцов из сплава ЭП741НП, полученных методом СЛС по режимам A25 (а), B16 (б), B17 (в) и C05 (г)

Увеличение – 200^х

Fig. 2. Macrostructures of EP741NP alloy samples obtained by SLM according to A25 (a), B16 (б), B17 (в) and C05 (г) modes
Magnification – 200^x

лярная плите построения). Во всех образцах обнаружены несплошности в виде единичных пор различной морфологии и трещин. Совокупная объемная доля дефектов в структуре образцов варьируется от 0,31 до 0,65 %, что существенно превышает полученные в работе [27] данные. Данный эффект, вероятно, связан с более высокими скоростями охлаждения из-за увеличенной площади платформы построения и снижения температуры ее подогрева.

Таким образом, можно заключить, что в рамках настоящей работы с уменьшением общего энергозатрата наблюдается увеличение дефектности сплавов. Наилучшей структурой обладал образец, полученный по режиму A25, который характеризовался минимальными количеством и размером единичных трещин. Наихудшая структура наблюдалась у образца, изготовленного по режиму C05, в котором выявлено образование трещин разветвленной морфологии.

Исследованные образцы характеризовались схожей структурой, так как получены по режимам с близкими значениями энергозатрата и одинаковой стратегией сканирования. Структура представлена столбчатыми зёрнами, ориентированными в направлении оси Z (отмечено штриховыми линиями на рис. 2) и границами ванн расплава, имеющих дугообразную форму (отмечено сплошными линиями). Их размер в плоскости шлифа варьируется и может достигать длины, соизмеримой с высотой образца. Формирование столбчатых зёрен происходит по эпитаксиальному механизму, который реализуется в условиях высоких темпера-

турных градиентов [28]. В результате происходит прорастание зёрна через несколько ванн расплава. При этом направление роста зёрен соответствует преимущественному направлению теплопередачи (вдоль оси Z). По данным работ [28, 29] размер столбчатых зёрен возможно контролируемо изменять посредством варьирования мощности лазера (при неизменной величине энергозатрата) и стратегии сканирования.

При большем увеличении (рис. 3) в СЛС-образцах можно наблюдать участки с мелкодисперсной столбчатой и ячеистой микроструктурой. Данные элементы структуры формируются из разориентированных колоний сонаправленных столбчатых дендритов, которые попадают в плоскость шлифа различными сечениями — параллельно (столбчатая) или перпендикулярно (ячеистая) направлению роста. Из-за высоких скоростей охлаждения в процессе кристаллизации рост вторичных ветвей дендритов подавляется.

Колонии дендритов образуются на границе ванны расплава, имеющей параболическую форму, при этом центрами кристаллизации являются дендриты предыдущего слоя. В ходе кристаллизации дендриты прорастают под разными углами по направлению к центру ванны расплава. При этом направление роста колоний дендритов (белые стрелки на рис. 3, *a*) внутри ванны расплава обусловлено совокупностью тепловых потоков, а также предпочтительной кристаллографической ориентацией кубического кристалла [29, 30]. При пересечении колоний дендритов рост одних подавляется конкурентным ростом других, обладаю-

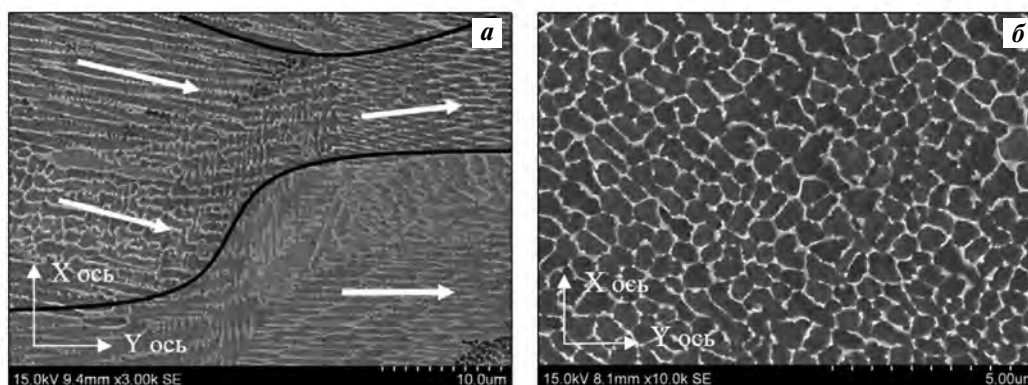


Рис. 3. Структура СЛС-образцов из сплава ЭП741НП, исследованная методом СЭМ
Увеличение $3000\times$ (*a*) и $10000\times$ (*б*)

Fig. 3. Structure of EP741NP alloy SLM samples studied by SEM
Magnification $3000\times$ (*a*) and $10000\times$ (*b*)

Таблица 3. Механические свойства образцов сплава ЭП741НП после СЛС

Table 3. Mechanical properties of EP741NP alloy samples after SLM

Режим СЛС	Предел прочности σ_b , МПа	Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	Отн. удлинение δ , %	Отн. сужение ψ , %
A25	1085 ± 55	855 ± 40	10,5 ± 4,3	11,9 ± 4,5
B16	1050 ± 50	845 ± 40	8,2 ± 4,2	12,2 ± 4,4
B17	1035 ± 55	840 ± 45	8,2 ± 3,5	11,4 ± 3,2
C05	1015 ± 60	830 ± 50	7,8 ± 4,5	8,1 ± 4,3

щих более выгодной ориентацией. В момент прораствания через границу ванны расплава колонии дендритов могут менять направление своего роста на 90° (рис. 3, а), в результате чего в плоскости шлифа наблюдаются участки с ячеистой (сотовой) микроструктурой (рис. 3, б) [16].

В табл. 3 представлены результаты механических испытаний СЛС-образцов, изготовленных по различным режимам. Полученные данные хорошо согласуются с результатами структурных исследований (см. табл. 2, рис. 2). Наилучшими прочностными характеристиками обладают образцы, полученные по режиму A25 и имеющие наименьшее количество структурных дефектов. С увеличением дефектности образцов наблюдается закономерное уменьшение прочности и пластичности.

Структура и свойства СЛС-образцов после ГИП

Горячее изостатическое прессование способствует протеканию рекристаллизационных процессов в СЛС-образцах и формированию ярко выраженной зеренной структуры (рис. 4, а). При

этом зерна сохраняют наследственную вытянутую вдоль оси Z морфологию, однако их длина существенно уменьшается по сравнению с СЛС-образцами. Другой характерной особенностью трансформации структуры в процессе ГИП являются полное устранение трещин и снижение общего уровня пористости с 0,31 до 0,04 об.%. Микроструктура образцов после ГИП (рис. 4, б) состоит из твердого раствора на основе никеля (γ -фаза), упрочняющей интерметаллидной фазы на основе Ni_3Al (γ' -фаза) и карбидов типа MeC, которые выделились в объеме и на границе зерен. Основная упрочняющая γ' -фаза в теле зерна распределена в виде кубических включений размерами от 0,5 до 1,5 мкм, которые собираются в агломераты по 2—4 частицы. На границе зерна размер γ' -фазы достигает 3—7 мкм. Формирование γ' -фазы с такой морфологией обусловлено медленной скоростью охлаждения образцов после проведения ГИП, так как оно происходило в газостате [31].

Оценка объемной доли фаз производилась по СЭМ-изображениям посредством определения отношения площади фазовых областей к площади

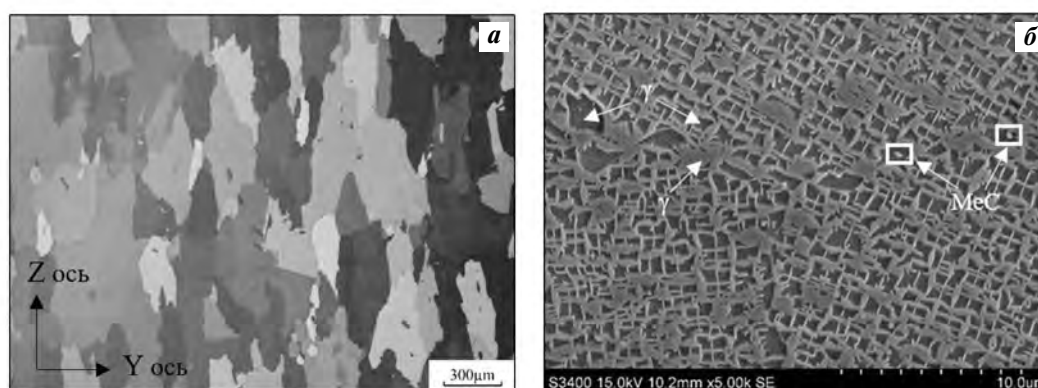


Рис. 4. Макро- (а) и микроструктура (б) СЛС-образцов после ГИП

Увеличение – 50[×] (а) и 5000[×] (б)

Fig. 4. Macrostructure (a) and microstructure (b) of SLM samples after HIP

Magnification – 50[×] (a) and 5000[×] (b)

всего снимка. По результатам металлографического анализа, ориентировочная объемная доля γ -фазы составила 46 %, γ' -фазы — 53 % и фазы на основе тугоплавких соединений — около 1 %.

Механические свойства СЛС-образцов после ГИП значительно выросли. В частности, предел прочности (σ_B) увеличился до 1290 МПа, относительное удлинение (δ) — до 24,9 %, относительное сужение (ψ) — до 19,7 %. При этом наблюдалось некоторое уменьшение предела текучести до 810 МПа, что обусловлено морфологией, размерами и характером распределения γ' -фазы по границам зерен. Улучшение свойств СЛС-образцов после ГИП обусловлено устранением дефектов в виде единичных трещин, а также уменьшением объемной пористости и выделением упрочняющей γ' -фазы.

Структура и свойства СЛС-образцов после термической обработки (ТО)

На рис. 5 приведены макроструктуры СЛС-образцов, полученных по режиму A25, после ТО

и ГИП + ТО. Видно, что они обладают схожей структурой, состоящей из вытянутых зерен, ориентированных в направлении оси Z. При этом образцы после комплексной обработки ГИП + ТО отличаются несколько меньшим размером зерна. В структуре образцов после ТО без предварительного ГИП наблюдаются микротрещины (см. рис. 5, а), унаследованные от СЛС-процесса. В образцах после ГИП + ТО их не обнаружено, однако в структуре имеются сферические поры размером до 5 мкм (рис. 5, б).

На микроуровне структура СЛС-образцов после ТО и ГИП + ТО практически идентичная. После проведения ТО размер γ' -фазы существенно уменьшается по сравнению с образцами после ГИП: в объеме зерна он варьируется в интервале 150–400 нм, а на границе зерна может достигать 1–2 мкм. Распределение γ' -фазы в твердорастворной матрице становится более равномерным.

Кроме того, в ходе проведения ТО в объеме зерен формируются карбиды типа MeC, а по границам — преимущественно Cr_{23}C_6 (см. рис. 5, з).

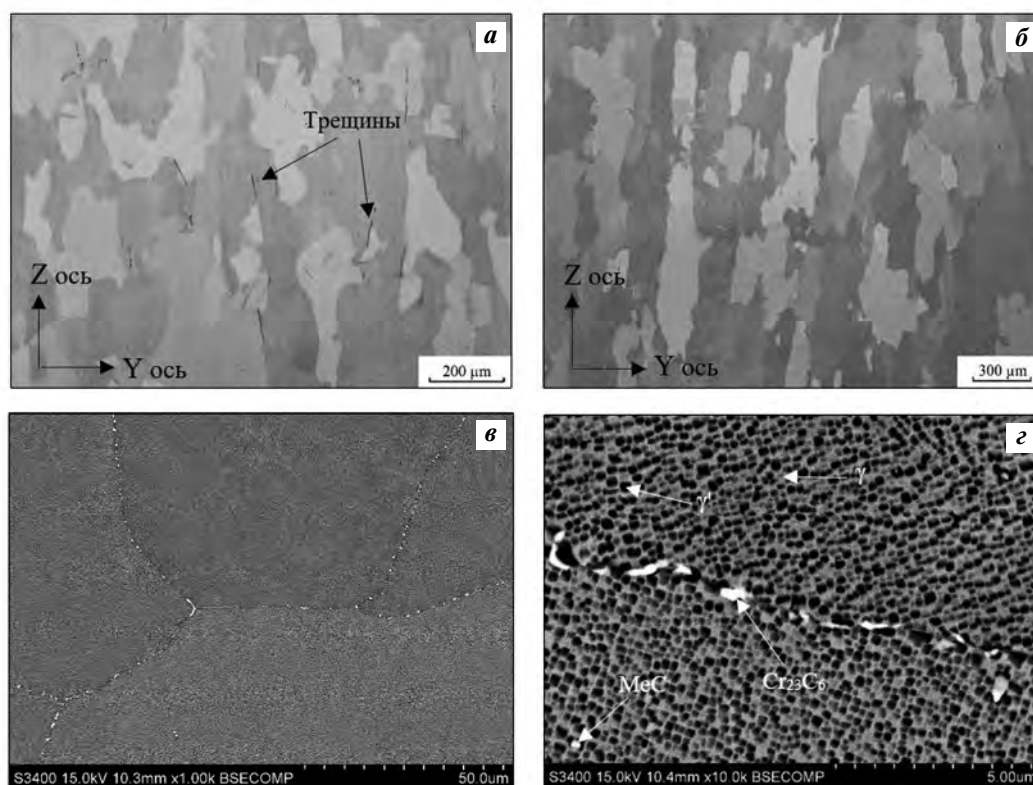


Рис. 5. Структура СЛС-образцов из сплава ЭП741НП после ТО (а) и ГИП + ТО (б–д)

Увеличение — 100 \times (а), 50 \times (б), 1000 \times (в), 10000 \times (д)

Fig. 5. Structure of EP741NP alloy SLM samples after TO (a) and HIP + HT (б–д)

Magnification — 100 \times (a), 50 \times (б), 1000 \times (в), 10000 \times (д)

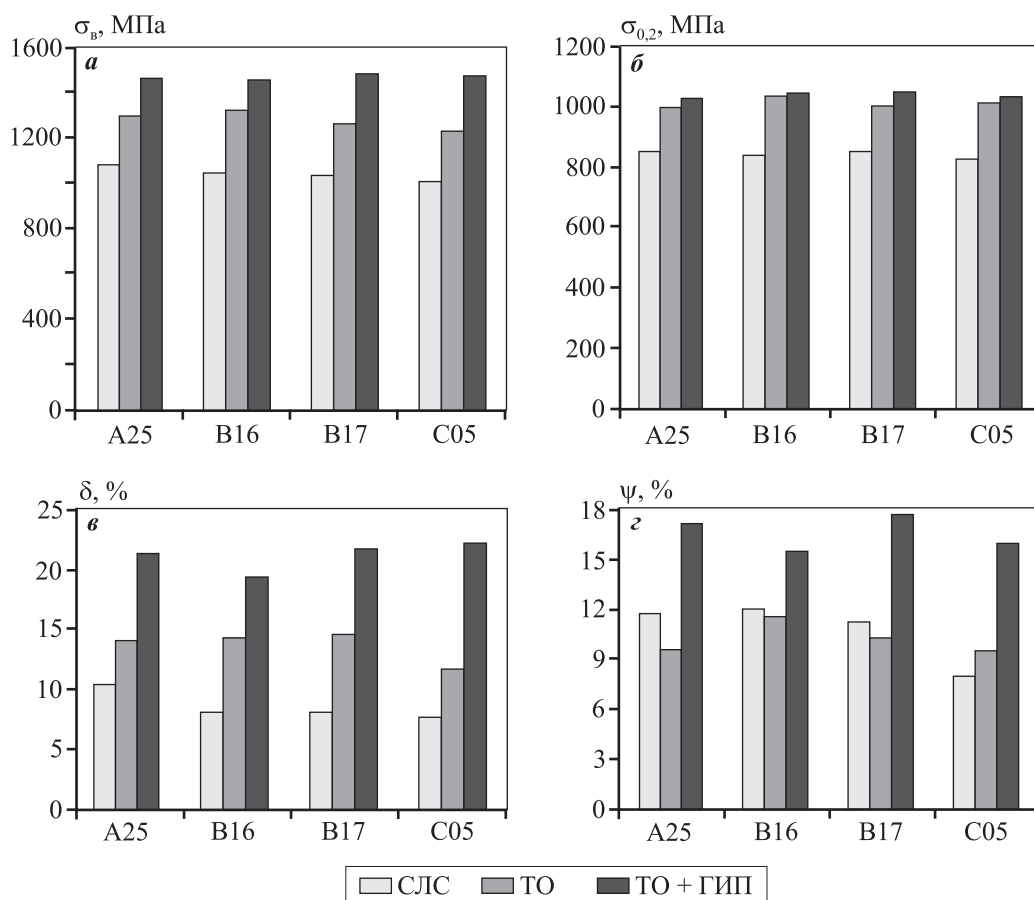


Рис. 6. Механические свойства СЛС-образцов из сплава ЭП741НП до и после ТО и ГИП + ТО

Fig. 6. Mechanical properties of EP741NP alloy SLM samples before and after HT and HIP + HT

Результаты идентификации карбидных частиц подробно представлены в работе [27]. Также по STEM-фотографиям проведена оценка доли основных фаз, согласно которой доля γ -фазы составила 36 %, γ' -фазы — 63 % и карбидных фаз — около 1 %.

На рис. 6 приведены сравнительные результаты механических испытаний СЛС-образцов после ТО и ГИП + ТО. Сопоставление представленных данных с результатами структурных исследований позволяет заключить, что максимальные механические свойства сплава ЭП741НП достигаются при проведении комплексной обработки (ГИП + ТО) за счет устранения структурных дефектов и равномерного выделения мелкодисперсной γ' -фазы. Образцы после ТО без предварительного ГИП имеют повышенные характеристики относительно СЛС-образцов, что связано с выделением упрочняющей γ' -фазы. По пределу прочности и пределу текучести образцы после ТО соответствуют образцам после ГИП, однако имеют низкие зна-

чения пластичности, что связано с присутствием в их структуре трещин, наследованных от процесса СЛС.

Следует отметить, что, несмотря на различное количество дефектов в исходных СЛС-образцах, проведение полного комплекса постобработок способствует выравниванию механических характеристик образцов, полученных по различным режимам. Зафиксированный эффект подтверждает возможность устранения некритических дефектов методом ГИП.

Заключение

Методом СЛС изготовлены образцы из жаропрочного никелевого сплава ЭП741НП с различным уровнем дефектности структуры (поры, микротрещины). СЛС-образцы характеризовались дендритно-ячеистой микроструктурой со столбчатыми зёрнами. Установлено закономерное снижение прочностных характеристик с увеличением

дефектности образцов. При увеличении объемной доли дефектов с 0,31 до 0,65 % предел прочности снижается с 1085 до 1015 МПа соответственно.

Показано, что горячее изостатическое прессование способствует заметному снижению плотности дефектов в виде единичных трещин, уменьшению пористости образцов до 0,04 об.% и выделению упрочняющей γ' -фазы, что в совокупности приводит к увеличению предела прочности на 20 % ($\sigma_B = 1290$ МПа), относительного удлинения на 14,4 % ($\delta = 24,9$ %) и относительного сужения на 7,9 % ($\psi = 19,7$ %). Однако из-за условий охлаждения образцов после ГИП γ' -фаза выделилась в виде агломератов, неравномерно распределенных в объеме твердорастворной матрицы.

Установлено, что применение термообработки (ТО) без предварительного ГИП приводит к увеличению прочностных характеристик для всех типов образцов за счет выделения мелкодисперсной γ' -фазы, равномерно распределенной в объеме материала. Однако в структуре сохраняются дефекты, наследованные от процесса СЛС, что снижает свойства сплава ЭП741НП (особенно пластичность).

Таким образом, комплексная постобработка, сочетающая операции ГИП и ТО, позволила получить материал с оптимальной структурой и максимальными механическими характеристиками. При этом наблюдалось выравнивание свойств образцов, полученных по различным режимам СЛС, что связано с устранением структурных дефектов и формированием одинаковой дисперсно-упрочненной γ/γ' -структуры с равномерным распределением γ' -фазы. В результате комплексной обработки было достигнуто увеличение прочностных характеристик до следующих средних значений: σ_B до 1460 МПа, $\sigma_{0,2}$ до 1035 МПа, δ до 21,3 % и ψ до 16,7 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской научной фонды (проект № 19-79-10226).

Funding: *The research was carried out under financial support of the Russian Science Foundation (Grant № 19-79-10226).*

Литература/References

1. *Логунов А.В.* Жаропрочные никелевые сплавы для лопаток и дисков газовых турбин. Рыбинск: ООО «Изд. дом «Газотурбинные технологии», 2017.
Logunov A.V. Heat-resistant nickel alloys for gas turbine blades and discs. Rybinsk: Izdatel'skii dom «Gazoturbinnye tehnologii», 2017 (In Russ.).
2. *Pollock T.M., Tin S.* Nickel-based superalloys for advanced turbine engines: chemistry, microstructure and properties. *J. Propulsion Power.* 2006. Vol. 22. No. 2. P. 361–374. DOI: 10.2514/1.18239.
3. *Логунов А.В., Шмотин Ю.Н.* Современные жаропрочные никелевые сплавы для дисков газовых турбин (материалы и технологии). М.: Наука и технологии, 2013.
Logunov A.V., Shmotin Ju.N. Modern heat-resistant nickel alloys for gas turbine disks (materials and technologies). Moscow: Nauka i tehnologii, 2013 (In Russ.).
4. *Akhtar W., Sun J., Sun P., Chen W., Saleem Z.* Tool wear mechanisms in the machining of nickel based superalloys: A review. *Front. Mech. Eng.* 2004. Vol. 9. P. 106–119. DOI: 10.1007/s11465-014-0301-2.
5. *Ezugwu E.O., Bonney J., Yamane Y.* An overview of the machinability of aeroengine alloys. *J. Mater. Proces. Technol.* 2003. Vol. 134. No. 2. P. 233–253. DOI: 10.1016/S0924-0136(02)01042-7.
6. *McTiernan B.J.* Powder metallurgy superalloys. In: *Powder metallurgy: Handbook.* Vol. 7. ASM International, 2015. P. 682–702. DOI: 10.31399/asm.hb.v07.a0006094.
7. *Гарибов Г.С.* Отечественные гранулированные материалы для газотурбинных технологий. *Технология легких сплавов.* 2018. No. 4. С. 24–27.
Garibov G.S. Domestic granular materials for gas turbine technologies. *Technologija legkich splavov.* 2018. No. 4. P. 24–27 (In Russ.).
8. *Гарибов Г.С.* Перспективы развития отечественных дисковых гранулируемых жаропрочных никелевых сплавов для новых образцов авиационной техники. *Технология легких сплавов.* 2017. No. 1. С. 7–28.
Garibov G.S. Prospects for the development of domestic disc granulated heat-resistant nickel alloys for new samples of aviation technology. *Technologija legkich splavov.* 2017. No. 1. P. 7–28 (In Russ.).
9. *Разуваев Е.И., Бубнов М.В., Бакрадзе М.М., Сидоров С.А.* ГИП и деформация гранулированных жаропрочных никелевых сплавов. *Авиационные материалы и технологии.* 2016. No. S1 (43). С. 80–86. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S1-80-86.
Razuvaev E.I., Bubnov M.V., Bakradze M.M., Sidorov S.A. HIP and deformation of granular heat-resistant nickel alloys. *Aviatsionnye materialy i tehnologii.* 2016. No. S1 (43). P. 80–86 (In Russ.).
10. *Bassini E., Vola V., Lorusso M., Ghisleni R., Lombardi M., Biamino S., Ugues D., Vallillo G., Picqué B.* Net shape HIPping of Ni-superalloy: Study of the interface between the capsule and the alloy. *Mater. Sci. Eng. A.* 2017. Vol. 695. P. 55–65. DOI: 10.1016/j.msea.2017.04.016.
11. *Bai Q., Lin J., Tian G., Zou J., Dean T.A.* Review and ana-

- lysis of powder prior boundary (ppb) formation in powder metallurgy processes for nickel-based super alloys. *J. Powder Metallurgy & Mining*. 2015. Vol. 4. No. 1. P. 1000127. DOI: 10.4172/2168-9806.1000127.
12. *Логачева А.И., Сентюрину Ж.А., Логачев И.А.* Аддитивные технологии производства ответственных изделий из металлов и сплавов (обзор). *Перспективные материалы*. 2015. No. 4. С. 5—16. *Logacheva A.I., Sentjurina Zh.A., Logachev I.A.* Additive technologies for the production of critical products from metals and alloys (review). *Perspektivnye materialy*. 2015. No. 4. P. 5—16 (In Russ.).
 13. *Зленко М.А., Попович А.А., Мутылина И.Н.* Аддитивные технологии в машиностроении. СПб: Изд-во СПбГУ, 2013. *Zlenko M.A., Popovich A.A., Mutylina I.N.* Additive technologies in mechanical engineering. Sankt-Peterburg: Izd-vo SPbGU, 2013 (In Russ.).
 14. *Froes F., Boyer R.* Additive manufacturing for the aerospace industry. Elsevier, 2019.
 15. *Frazier W.E.* Metal additive manufacturing: A review. *J. Mater. Eng. Perform.* 2014. Vol. 23. P. 1917—1928. DOI: 10.1007/s11665-014-0958-z.
 16. *Tao P., Li H., Huang B., Hu Q., Gong S., Xu Q.* The crystal growth, intercellular spacing and microsegregation of selective laser melted Inconel 718 superalloy. *Vacuum*. 2019. Vol. 159. P. 382—390. DOI: 10.1016/j.vacuum.2018.10.074.
 17. *Li X., Shi J.J., Wang C.H., Cao G.H., Russell A.M., Zhou Z.J., Li C.P., Chen G.F.* Effect of heat treatment on microstructure evolution of Inconel 718 alloy fabricated by selective laser melting. *J. Alloys Compd.* 2018. Vol. 764. P. 639—649. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.06.112.
 18. *Attallah M.M., Jennings R., Wang X., Carter L.N.* Additive manufacturing of Ni-based superalloys: The outstanding issues. *MRS Bulletin*. 2016. Vol. 41 (10). P. 758—764. DOI: 10.1557/mrs.2016.211.
 19. *Qiu C., Chen H., Liu Q., Yue S., Wang H.* On the solidification behaviour and cracking origin of a nickel-based superalloy during selective laser melting. *Mater. Charact.* 2019. Vol. 148. P. 330—344. DOI: 10.1016/j.matchar.2018.12.032.
 20. *Zhang B., Li Y., Bai Q.* Defect formation mechanisms in selective laser melting: a review. *Chin. J. Mech. Eng.* 2017. Vol. 30. P. 515—527. DOI: 10.1007/s10033-017-0121-5.
 21. *Yamashita Y., Murakami T., Mihara R., Okada M., Murakami Y.* Defect analysis and fatigue design basis for Ni-based superalloy 718 manufactured by selective laser melting. *Int. J. Fatigue*. 2018. Vol. 117. P. 485—495. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2018.08.002.
 22. *Liu P., Hu J., Sun S., Feng K., Zhang Y., Cao M.* Microstructural evolution and phase transformation of Inconel 718 alloys fabricated by selective laser melting under different heat treatment. *J. Manufact. Proces.* 2019. Vol. 39. P. 226—232. DOI: 10.1016/j.jmapro.2019.02.029.
 23. *Han Q., Mertens R., Montero-Sistiaga M.L., Yang S., Setchi R., Vanmeensel K., Hooreweder B.V., Evans S.L., Fan H.* Laser powder bed fusion of Hastelloy X: Effects of hot isostatic pressing and the hot cracking mechanism. *Mater. Sci. Eng. A*. 2018. Vol. 732. P. 228—239. DOI: 10.1016/j.msea.2018.07.008.
 24. *Li J., Zhao Z., Bai P., Qu H., Liu B., Li L., Wu L., Guan R., Liu H., Guo Z.* Microstructural evolution and mechanical properties of IN718 alloy fabricated by selective laser melting following different heat treatments. *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 772. P. 861—870. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.09.200.
 25. *Гарибов Г.С.* Теория кристаллизации и технология гранулируемых жаропрочных никелевых сплавов. *Технология легких сплавов*. 2016. No. 1. С. 107—118. *Garibov G.S.* Crystallization theory and technology of granulated heat-resistant nickel alloys. *Technologija legkich splavov*. 2016. No. 1. P. 107—118 (In Russ.).
 26. *Гарибов Г.С.* Научно-технический задел в области гранульной металлургии для создания перспективных авиационных двигателей. *Технология легких сплавов*. 2018. No. 2. С. 63—71. *Garibov G.S.* Scientific and technical groundwork in the field of granular metallurgy for the creation of advanced aircraft engines. *Technologija legkich splavov*. 2018. No. 2. P. 63—71 (In Russ.).
 27. *Sentyurina Zh.A., Baskov F.A., Loginov P.A., Kaplanskii Yu.Yu., Mishukov A.V., Logachev I.A., Bychkova M.Ya., Levashov E.A., Logacheva A.I.* The effect of hot isostatic pressing and heat treatment on the microstructure and properties of EP741NP nickel alloy manufactured by laser powder bed fusion. *Additive Manufacturing*. 2021. Vol. 37. P. 101629. DOI: 10.1016/j.addma.2020.101629.
 28. *Moussaoui K., Rubio W., Mousseigne M., Sultan T., Rezai F.* Effects of selective laser melting additive manufacturing parameters of Inconel 718 on porosity, microstructure and mechanical properties. *Mater. Sci. Eng. A*. 2018. Vol. 735. P. 182—190. DOI: 10.1016/j.msea.2018.08.037.
 29. *Wan H.Y., Zhou Z.J., Li C.P., Chen G.F., Zhang G.P.* Effect of scanning strategy on grain structure and crystallographic texture of Inconel 718 processed by selective laser melting. *J. Mater. Sci. Technol.* 2018. Vol. 34. P. 1799—1804. DOI: 10.1016/j.jmst.2018.02.002.
 30. *Chen Z., Chen S., Wei Z., Zhang L., Wei P., Lu B., Zhang S., Xiang Y.* Anisotropy of nickel-based superalloy K418 fabricated by selective laser melting. *Progress in Natural Science: Materials International*. 2018. Vol. 28. No. 4. P. 496—504. DOI: 10.1016/j.pnsc.2018.07.001.
 31. *Peng H., Shi Y., Gong S., Guo H., Chen B.* Microstructure, mechanical properties and cracking behaviour in a γ' -precipitation strengthened nickel-base superalloy fabricated by electron beam melting. *Mater. Design*. 2018. Vol. 159. P. 155—169. DOI: 10.1016/j.matdes.2018.08.054.

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.

Адрес: 119991, Москва, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС», редакция журнала «Известия вузов. ПМиФП»

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

Журнал публикует статьи работников вузов, НИИ, РАН и промышленности России, стран СНГ, а также зарубежных авторов, содержащие новые результаты научно-исследовательских работ, обзорные статьи проблемного характера по следующим разделам металлургии:

- Обогащение руд цветных металлов
- Металлургия цветных металлов
- Металлургия редких и благородных металлов
- Литейное производство
- Обработка металлов давлением
- Металловедение и термическая обработка
- Коррозия и защита металлов
- Энерго- и ресурсосбережение

Учредителями журнала являются НИТУ «МИСиС» и ООО «Калвис». В редакционную коллегию входят известные отечественные и зарубежные ученые. Регулярное ознакомление с публикуемыми в журнале материалами позволит Вам быть в курсе новинок металлургии, 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. 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.

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: 119991, Москва, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС», редакция журнала «Известия вузов. Цветная металлургия»

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

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

Журнал выходит 1 раз в 2 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

В журнале мы публикуем цветную рекламу технологических процессов, оборудования, продукции различных направлений науки, техники и бизнеса. По вопросам размещения рекламы обращаться в редакцию

