

№1
(119)
2023

ISSN 2307-6046



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

Всероссийский научно-исследовательский институт
авиационных материалов



ТРУДЫ ВИАМ



ТРУДЫ ВИАМ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ЖУРНАЛ

ИЗДАЕТСЯ С 2013 ГОДА

№ 1 (119) январь 2023

Учредитель периодического издания:

НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ

Редакционный совет

Председатель совета – главный редактор:

Каблов Е.Н. академик РАН, профессор

Заместитель председателя совета – заместитель главного редактора:

Антипов В.В. докт. техн. наук (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)

Члены совета:

Гейкин В.А.	докт. техн. наук, профессор (АО «ОДК»)
Демонис И.М.	канд. техн. наук
Кокорин В.Н.	докт. техн. наук, профессор (Ульяновский государственный технический университет)
Кондрашов С.В.	докт. техн. наук (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)
Лаптев А.Б.	докт. техн. наук (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)
Леонтьев Л.И.	академик РАН, профессор (РАН)
Ночовная Н.А.	докт. техн. наук (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)
Пенязьков О.Г.	академик НАН Беларуси, профессор (Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова, Беларусь)
Райтер Г.	докт. наук (ALD Vacuum Technologies GmbH, Германия)
Старцев В.О.	докт. техн. наук (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)
Стороженко П.А.	чл.-корр. РАН, профессор (АО «ГНИИХТЭОС»)
Тимофеев А.Н.	докт. техн. наук (ОАО «Композит»)
Аграфенина Е.А.	ответственный секретарь (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)

Издатель: НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ

Редакция:

редакторы – Е.А. Аграфенина, Ю.В. Коломиец;
корректор – И.С. Туманова; верстка – М.С. Закржевская

Адрес редакции:

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Тел.: +7 (499) 263-89-50, +7 (499) 263-87-37; факс: +7 (499) 267-86-09;
e-mail: admin@viam.ru; сайт: <http://viam-works.ru>

Свидетельство о регистрации средства массовой информации Эл № ФС77-82678 от 27.01.2022

Распространяется бесплатно посредством информационно-телекоммуникационной сети Интернет.

Журнал включен в перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата и доктора наук.

Журнал входит в Российский индекс научного цитирования (РИНЦ),
реферативно-информационную базу данных RSCI (Russian Science Index на платформе Web of Science)
Журнал входит в Международную ассоциацию издателей (PILA – Publishers International Linking Association).
Всем статьям, публикуемым в журнале, присваиваются индексы DOI (Digital Object Identifier).

В сведениях об авторах указываются данные, актуальные на момент предоставления рукописи в редакцию.

ТРУДЫ ВИАМ

TRUDY VIAM

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL

СОДЕРЖАНИЕ

Жаропрочные сплавы и стали

Севальнев Г.С., Нefeldкин Д.Ю., Дружинина М.Э., Мосолов А.Н., Самойлова И.И., Максимов А.В. Кинетика диффузионного насыщения бериллийсодержащей стали ВНС32-ВИ при различных видах химико-термической обработки

Сухов Д.И., Капланский Ю.Ю., Рогалев А.М., Куркин С.Э. Особенности получения высокохромистых сплавов на основе никеля методом селективного лазерного сплавления

Пескова А.В., Бакрадзе М.М., Тихонов М.М., Куко И.С. Исследование влияния оксидного слоя на поверхности частиц металлопорошковых композиций медно-хромистых сплавов на их технологические свойства

Легкие сплавы

Лукина Е.А., Наприенко С.А., Горбовец М.А., Зайцев Д.В., Оглодкова Ю.С. Изменения структурно-фазового состояния холоднодеформированных полуфабрикатов из Al-Li-сплавов после различных низкотемпературных воздействий

Неруш С.В., Капланский Ю.Ю., Дынин Н.В., Бенариев И., Савичев И.Д. Разработка параметров селективного лазерного сплавления, структура и механические свойства высокопрочного алюминиевого сплава системы Al-Ce-Cu

Сбитнева С.В., Лукина Е.А., Бенариев И. Некоторые особенности структуры алюминиевых сплавов, полученных методом селективного лазерного сплавления (обзор)

CONTENTS

Heat-resistant alloys and steels

Sevalnev G.S., Nefedkin D.Y., Druzhinina M.E., Mosolov A.N., Samoylova I.I., Maksimov A.V. Kinetics of diffusion saturation of beryllium-containing steel VNS32-VI at various types of thermochemical treatment

Sukhov D.I., Kaplansky Yu.Yu., Rogalev A.M., Kurkin S.E. The features of processing Cr-rich nickel based alloy by selective laser melting

Peskova A.V., Bakradze M.M., Tikhonov M.M., Kuko I.S. Investigation of the influence of the oxide layer on the surface of particles metal-powder compositions of copper-chromium alloys on their technological properties

Light-metal alloys

Lukina E.A., Naprienko S.A., Gorbovets M.A., Zaitsev D.V., Oglochkova Yu.S. Changes in the structural and phase state of cold-formed semi-finished products from Al-Li-alloys after various low-temperature effects

Nerush S.V., Kaplanskii Yu.Yu., Dynin N.V., Benarieb I., Savichev I.D. Development of laser powder bed fusion parameters, structure and mechanical properties of a high-strength aluminum alloy Al-Ce-Cu

Sbitneva S.V., Lukina E.A., Benarieb I. Some structural features of aluminum alloys obtained by selective laser melting (review)

Композиционные материалы

Луценко А.Н., Ефимочкин И.Ю., Моисеева Н.С. Особенности формирования поверхностного слоя в металлическом композиционном материале на основе системы Mo–Si–B при высокотемпературном воздействии под различными углами атаки

Житнюк С.В., Медведев П.Н. Исследование микроструктуры и фазового состава металлического композиционного материала системы Al–Si–Mg, модифицированного частицами карбида кремния путем механического легирования. Часть 1

Житнюк С.В., Медведев П.Н. Исследование микроструктуры и фазового состава металлического композиционного материала системы Al–Si–Mg, модифицированного частицами карбида кремния путем механического легирования. Часть 2

Максимов В.Г., Бабашов В.Г., Варрик Н.М., Люлюкина Г.Ю. Изучение габитуса кристаллов муллита в композиционной керамике «муллит–диоксид циркония»

Бурковская Н.П., Бобровский А.П., Ефимочкин И.Ю., Большакова А.Н. Сфероидизация порошковых композиций на основе тугоплавких металлов (обзор). Часть 1

Долгова Е.В. Применение материалов на основе циановых эфиров (обзор). Часть 2. Микроэлектроника, 3D-печать, защита от ионизирующего излучения

Composite materials

84 Lucenko A.N., Efimochkin I.Yu., Moiseeva N.S. Study mechanism formation a surface layer metal composite material based on Mo–Si–B system after high-temperature influence at different angles of attack

97 Zhitnyuk S.V., Medvedev P.N. Investigation of microstructure and phase composition of the metallic composite material Al–Si–Mg system modified by silicon carbide particles by mechanical alloying. Part 1

107 Zhitnyuk S.V., Medvedev P.N. Investigation of microstructure and phase composition of the metallic composite material Al–Si–Mg system modified by silicon carbide particles by mechanical alloying. Part 2

119 Maksimov V.G., Babashov V.G., Varrik N.M., Lyulyukina G.Yu. Study of the habitus of mullite crystals in composite ceramics «mullite–zirconium dioxide»

128 Burkovskaya N.P., Bobrovsky A.P., Efimochkin I.Yu., Bolshakova A.N. Spheroidization of powder compositions based on refractory metals (review). Part 1

139 Dolgova E.V. Application of cyanate ester materials. Part 2. Microelectronics, 3D printing, radiation protection

Научная статья

УДК 669.725

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-1-3-14

КИНЕТИКА ДИФфуЗИОННОГО НАСЫЩЕНИЯ БЕРИЛЛИЙСОДЕРЖАЩЕЙ СТАЛИ ВНС32-ВИ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ВИДАХ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Г.С. Севальнев¹, Д.Ю. Нефедкин¹, М.Э. Дружинина¹, А.Н. Мосолов¹,
И.И. Самойлова², А.В. Максимов²

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

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)», Москва, Россия; bauman@bmstu.ru

Аннотация. Проведено исследование микроструктуры, микротвердости и кинетики диффузионного насыщения бериллийсодержащей стали ВНС32-ВИ после различных видов химико-термической обработки. Установлено, что микроструктура диффузионного слоя состоит из мартенсита, δ -феррита и карбидов различных размеров и морфологии. Исследование кинетики диффузионного насыщения показало, что увеличение времени насыщения при вакуумной цементации приводит к увеличению толщины диффузионного слоя лишь при применении предварительного вакуумного азотирования.

Ключевые слова: бериллий, бериллийсодержащая сталь, твердость, δ -феррит, диффузия, химико-термическая обработка

Для цитирования: Севальнев Г.С., Нефедкин Д.Ю., Дружинина М.Э., Мосолов А.Н., Самойлова И.И., Максимов А.В. Кинетика диффузионного насыщения бериллийсодержащей стали ВНС32-ВИ при различных видах химико-термической обработки // Труды ВИАМ. 2023. № 1 (119). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-1-3-14.

Scientific article

KINETICS OF DIFFUSION SATURATION OF BERYLLIUM-CONTAINING STEEL VNS32-VI AT VARIOUS TYPES OF THERMOCHEMICAL TREATMENT

G.S. Sevalnev¹, D.Yu. Nefedkin¹, M.E. Druzhinina¹, A.N. Mosolov¹,
I.I. Samoylova², A.V. Maksimov²

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

²Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Bauman Moscow State Technical University (National Research University of Technology)», Moscow, Russia; bauman@bmstu.ru

Abstract. Microstructure, microhardness and kinetics of diffusion saturation of beryllium-containing steel VNS32-VI after various types of thermochemical treatment were studied. It was found that the microstructure of the diffusion layer consists of martensite, δ -ferrite and carbides of various sizes and morphology. The study of diffusion saturation kinetics showed that increasing the saturation time during vacuum cementation leads to an increase in the thickness of the diffusion layer only with the use of preliminary vacuum nitriding.

Keywords: beryllium, beryllium-containing steel, hardness, δ -ferrite, diffusion, thermochemical treatment

For citation: Sevalnev G.S., Nefedkin D.Yu., Druzhinina M.E., Mosolov A.N., Samoylova I.I., Maksimov A.V. Kinetics of diffusion saturation of beryllium-containing steel VNS32-VI at various types of thermochemical treatment. *Trudy VIAM*, 2023, no. 1 (119), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-1-3-14.

Введение

Приоритетной задачей современного отечественного материаловедения является разработка новых конструкционных и специальных материалов для обеспечения потребностей конструкторов в различных отраслях машиностроения [1–4]. Одной из перспективных задач для авиационной отрасли является создание материалов, работоспособных в условиях экстремальных нагрузок и агрессивных сред.

В достаточно сложных конструкциях таких изделий, как газотурбинные двигатели, используются системы автоматического управления на основе гидроавтоматики, регулировка в которых осуществляется при помощи золотниковых пар и плунжеров. При регулировке механизмов такие узлы в процессе эксплуатации испытывают интенсивное изнашивание, а также воздействие со стороны коррозионно-агрессивных сред. Для обеспечения высокой износостойкости в данных узлах используются комплексно-легированные коррозионностойкие стали [5–12].

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ (далее – ВИАМ) в рамках реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» [1]. В ВИАМ разработаны дисперсионно-твердеющие коррозионностойкие стали, содержащие бериллий в качестве одного из упрочняющих легирующих элементов. Для работы в тяжелонагруженных условиях широкое распространение получила бериллийсодержащая сталь марки ВНС32-ВИ (32Х13Н6К3М2БДЛТ-ВИ), отличительной особенностью которой является возможность работы в условиях агрессивных сред топливотрегулирующей аппаратуры, гидросистем авиационной и ракетной техники, а также в условиях высоких температур (при 400 °С) и абразивного износа [8, 9]. Данная сталь обладает достаточно высокими прочностными характеристиками, упрочнение в которой реализуется за счет механизма дисперсионного твердения и выделения мелкодисперсных избыточных и интерметаллидных фаз, в результате чего ее можно использовать для работы в условиях экстремальных нагрузок при интенсивном изнашивании и контактной усталости в диапазоне повышенных температур до 500 °С.

Однако высокое содержание α -стабилизирующих элементов приводит к тому, что в структуре стали ВНС32-ВИ присутствует высокое содержание охрупчивающего δ -феррита, который может негативно сказываться на работе в условиях ударных и контактно-усталостных нагрузок. Поскольку при интенсивном изнашивании и контактно-усталостном воздействии деформационные нагрузки локализуются в поверхностных слоях изделия, то исключить влияние нежелательной охрупчивающей структурной составляющей возможно двумя способами:

- за счет модификации химического состава стали, т. е. частичной замены на более слабые ферритообразующие элементы, а также введением в химический состав γ -стабилизирующих элементов, что позволит снизить стабильность δ -феррита и уменьшить его количество на стадиях технологического передела. Однако данный способ требует разработки новой технологии для модифицированного состава стали – со стадии выплавки до получения конечной детали, что является достаточно дорогостоящим процессом;

- за счет модификации поверхностного слоя, т. е. диффузионного насыщения γ -стабилизирующими элементами, углеродом и азотом. В процессе химико-термической обработки при последующей термической обработке это предположительно позволит

снизить количество δ -феррита, что может способствовать увеличению уровня пластических характеристик, а высокое содержание карбидообразователей в химическом составе стали обеспечит высокую износостойкость и контактную выносливость поверхностного слоя.

Наиболее перспективными методами поверхностного диффузионного насыщения сталей углеродом и азотом являются процессы вакуумной цементации и азотирования, обеспечивающие равномерное насыщение в газовых средах ацетиленом и аммиаком и формирование качественного диффузионного слоя [12–23].

Дисперсионно-твердеющая бериллийсодержащая сталь ВНС32-ВИ обладает достаточно хорошей коррозионной стойкостью благодаря содержанию в ней хрома $>13\%$ (по массе). Поскольку хром является одним из наиболее активных карбидообразователей, то дополнительное насыщение поверхности углеродом может снизить коррозионную стойкость стали ВНС32-ВИ, что приведет к ограничению возможности работы в условиях различных коррозионно-активных сред. Однако обеспечение достаточно большой толщины диффузионного слоя, а также исключение δ -феррита из структуры поверхности может благоприятно сказаться на уровне прочностных и пластических характеристик.

Азотирование, как вид химико-термической обработки, положительно сказывается на уровне коррозионной стойкости стали, сопротивления интенсивному изнашиванию и контактной усталости. Однако недостатками данного процесса являются тонкие диффузионные слои, а также достаточно долгое время технологического процесса для насыщения поверхности азотом. По опыту работы сотрудников ВИАМ для достижения диффузионного слоя толщиной 100 мкм при ионно-плазменном азотировании необходимо время выдержки при технологическом процессе ~ 12 ч.

В настоящее время широко используются комбинированные методы химико-термической обработки, в которых совмещены процессы азотирования и цементации либо в одном технологическом процессе, либо на разных этапах упрочняющей обработки. Несмотря на повышение стоимости обработки, применение комбинированных технологий цементации, азотирования и нитроцементации позволяет достичь более высокого уровня механических и триботехнических характеристик.

В большинстве случаев бериллий в комплексно-легированных сталях используется для интенсификации процесса дисперсионного твердения и обеспечения более высокой твердости, прочности, упругости и износостойкости [8, 9, 24–29], а также для насыщения поверхностных слоев металлических изделий, в частности сталей [29–32]. Бериллизация повышает окалиностойкость, твердость, коррозионную стойкость сталей, причем твердость модифицированного слоя растет с увеличением содержания углерода в стали. На диффузионную активность бериллия при химико-термической обработке влияют те же факторы, что и при процессах азотирования, цементации и др.: активность насыщающей среды и концентрация насыщающего элемента, химический состав и, в частности, содержание углерода в стали, температура нагрева и последующее охлаждение. Однако влияние бериллия, входящего в химический состав комплексно-легированных сталей, на формирование диффузионных слоев практически не изучено.

Для разработки и оптимизации технологии поверхностного насыщения комплексно-легированных сталей необходимо исследовать закономерности кинетики диффузионного насыщения в зависимости от системы легирования, параметров технологического процесса и насыщающей среды. В связи с этим целью данной работы является исследование кинетики диффузионного насыщения и параметров диффузионных слоев бериллийсодержащей стали ВНС32-ВИ при различных видах химико-термической обработки.

Материалы и методы

Объектом исследования служили образцы из стали ВНС32-ВИ (32X13Н6К3М2БДЛТ-ВИ) [8, 9], находящиеся в состоянии поставки (выплавка в вакуумной печи, ковка и последующая радиально-сдвиговая прокатка, отжиг). Химический состав образцов соответствовал требованиям ТУ 14-1-3695–84 «Прутки горячекатаные и кованые из коррозионностойкой стали марки 32X13Н6К3М2БДЛТ (СЭС1-ВИ, ВНС32-ВИ). Опытно-промышленная партия».

Для химико-термической обработки образцов из стали ВНС32-ВИ использовали универсальную установку, позволяющую проводить процессы вакуумного азотирования, вакуумной цементации и нитроцементации.

Для оценки кинетики диффузионного насыщения технологический процесс вакуумной цементации проводили в температурном диапазоне 800–1000 °С по режимам, включающим соотношение времени активной и пассивной стадии 1:1, с общим временем выдержки в течение 1, 2 и 4 ч. Вакуумное азотирование проводили в температурном диапазоне 500–700 °С. Поскольку сталь коррозионностойкая, поверхность которой в атмосфере низкого давления склонна к пассивации, и процесс вакуумного азотирования используется в качестве предварительного, то для разрушения оксидной пленки на поверхности, блокирующей диффузионное насыщение, проводили процесс термической депассивации. Охлаждение после процессов вакуумной цементации проводили в потоке насыщающего газа. Ввиду того, что сталь ВНС32-ВИ относится к стали мартенситного класса, то время охлаждения являлось достаточным для образования мартенситной структуры в поверхностных слоях.

Металлографический анализ структур стали после упрочняющей термической обработки проводили на оптическом микроскопе Olympus GX-51 при увеличениях $\times 500$ и $\times 1000$. Классическим методом для выявления микроструктуры в стали ВНС32-ВИ служит электролитическое травление в 10%-ном растворе щавелевой кислоты. Однако в связи с тем, что поверхность при химико-термической обработке подвергается модификации с последующим активным карбидообразованием, то изготовленные микрошлифы протравливали химически в растворе Марбле (50 мл HCl + 2–4 г CuSO₄ + 50 мл этилового спирта).

ДюрOMETрические исследования образцов из стали ВНС32-ВИ после полного цикла упрочняющей термической обработки проводили на твердомере Durascan 20 при нагрузке 1 Н (100 г). Для оценки толщины диффузионного слоя использовали метод аппроксимации твердостей поверхности и сердцевины, позволяющий достаточно точно определить толщину модифицированного слоя на поверхности.

Кинетику формирования толщины диффузионного слоя h от времени насыщения $\tau_{\text{общ}}$ при неизменной температуре технологического процесса ($t_{\text{нас}} = \text{const}$) с определением кинетического коэффициента проводили по формуле

$$h = k \cdot \sqrt{\tau_{\text{общ}}},$$

где k – кинетический коэффициент, зависящий от температуры, состава насыщаемого материала и насыщающей среды.

Результаты и обсуждение

Для исследования кинетики диффузионного насыщения выбраны процессы вакуумного азотирования в среде аммиака NH₃ и вакуумной цементации в среде ацетилена C₂H₂ в следующих комбинациях:

- вакуумная цементация в интервале температур 800–1000 °С в течение 1, 2 и 4 ч;
- вакуумное азотирование в интервале температур 500–700 °С с термической депассивацией поверхности;

– предварительное вакуумное азотирование в интервале температур 500–700 °С с последующей вакуумной цементацией в интервале температур 800–1000 °С в течение 1, 2 и 4 ч.

Процесс предварительного вакуумного азотирования позволяет обогатить поверхность азотом с формированием мелкодисперсных нитридов, что впоследствии позволяет сдерживать рост зерна и в некоторых случаях повысить диффузионную активность углерода, в результате чего растет толщина диффузионного слоя [17].

По результатам металлографических исследований образцов после вакуумной цементации установлено, что структура диффузионного слоя состоит из мартенсита (α -фаза), δ -феррита и карбидов различных размеров и морфологии (рис. 1).

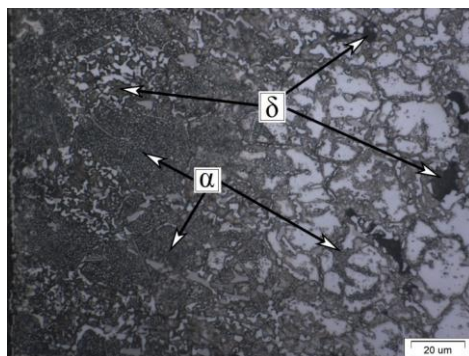


Рис. 1. Микроструктура ($\times 1000$) диффузионного слоя стали ВНС32-ВИ после вакуумной цементации

Детальное исследование структуры позволило установить, что в мартенсите формируются в основном мелкодисперсные карбиды, в то время как в δ -феррите, а также на его границах зерна преобладают крупные избыточные фазы. Согласно работе [9], установлено, что крупными избыточными фазами после термической обработки в структуре стали ВНС32-ВИ являются карбиды $(\text{Nb}, \text{Ti})\text{C}_2$. Поскольку в δ -феррите растворено больше легирующих элементов (таких как Nb и Ti, обладающих объемноцентрированной кубической (ОЦК) кристаллической решеткой), чем в мартенсите, то после химико-термической обработки в данных участках будут локализоваться более крупные избыточные карбидные фазы. В мартенсите же преобладает большее содержание хрома и никеля, в результате чего образуются мелкодисперсные карбиды Cr_{23}C_6 .

Анализ микроструктуры (рис. 2), а также исследование распределения микротвердости (рис. 3) после вакуумной цементации с различным временем технологического процесса позволили установить, что увеличение общего времени насыщения с 1 до 4 ч приводит к изменениям в микроструктуре диффузионного слоя, но не приводит к увеличению его толщины. Толщина диффузионного слоя h во всех случаях составила ~ 175 мкм.

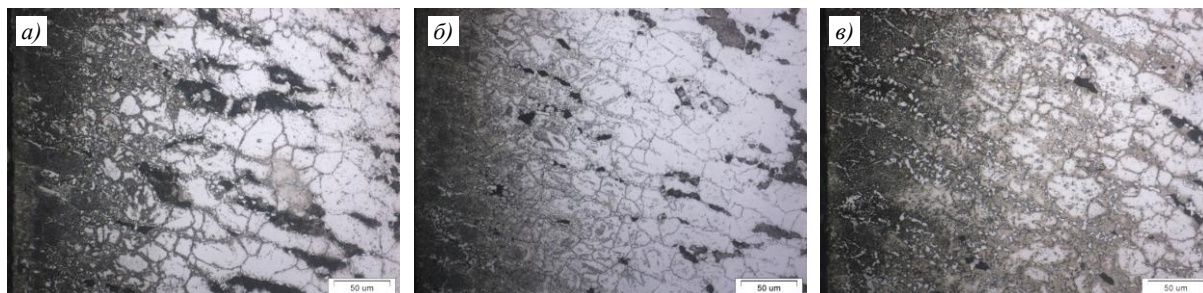


Рис. 2. Микроструктура ($\times 500$) диффузионного слоя стали ВНС32-ВИ после вакуумной цементации при общем времени насыщения 1 (а), 2 (б) и 4 ч (в)

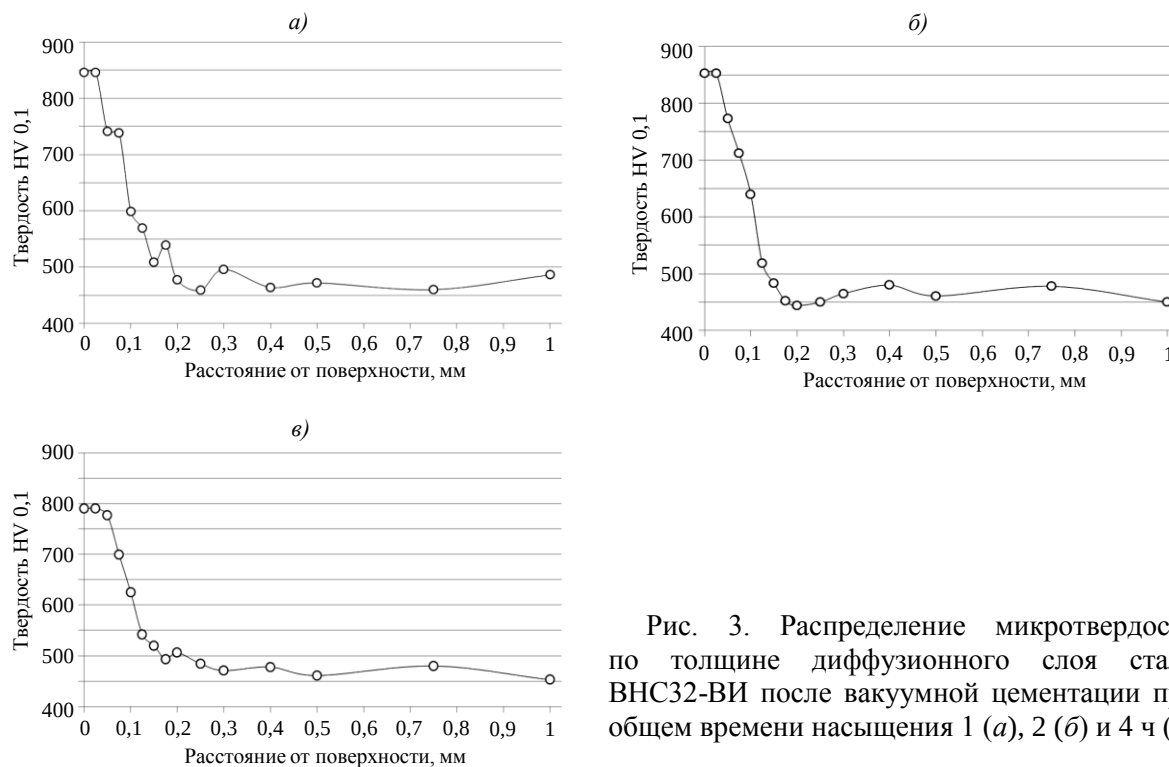


Рис. 3. Распределение микротвердости по толщине диффузионного слоя стали ВНС32-ВИ после вакуумной цементации при общем времени насыщения 1 (а), 2 (б) и 4 ч (в)

Данный эффект, предположительно, связан с высокой плотностью мелких и крупных избыточных карбидных фаз, в результате чего формируется экранирующий барьер, препятствующий дальнейшему насыщению и абсорбированию углерода на поверхности. Из-за формирования сегрегаций с крупными стабильными карбидами в зернах δ -феррита и вдоль его границ перераспределение углерода вглубь образца затрудняется, вследствие чего при увеличении общего времени насыщения не происходит увеличения толщины диффузионного слоя. При времени насыщения в течение 4 ч наблюдается более низкое значение твердости поверхности (на 50 HV), что свидетельствует о большей растворимости углерода в поверхности и увеличении содержания аустенита.

Исследование микроструктуры и распределения микротвердости после вакуумного азотирования позволило установить, что сформирован диффузионный слой толщиной ~50 мкм (рис. 4). Поскольку известно, что скорость диффузии при газовом азотировании меньше, чем при ионно-плазменном, то данный результат вполне закономерен.

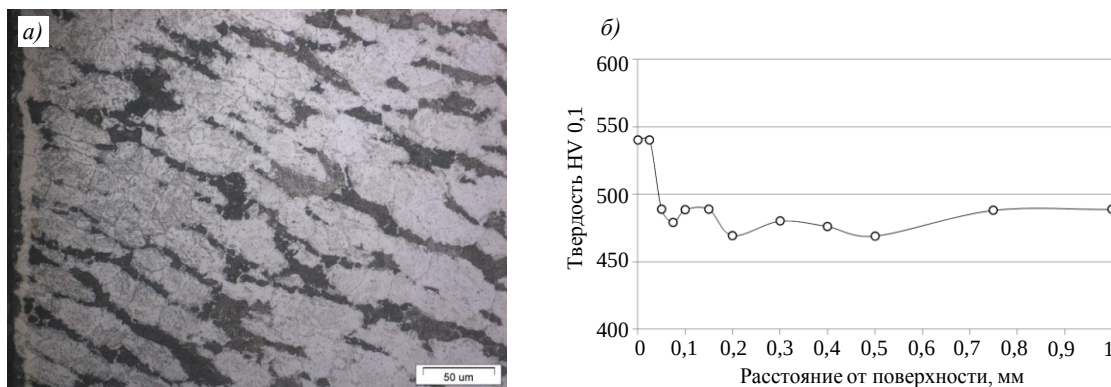


Рис. 4. Микроструктура (а – $\times 500$) и распределение микротвердости по толщине диффузионного слоя (б) стали ВНС32-ВИ после вакуумного азотирования

Достаточно интересные результаты наблюдаются после насыщения углеродом образцов, прошедших предварительное вакуумное азотирование. Анализ микроструктуры позволил установить, что с увеличением общего времени насыщения постоянно изменяется морфология избыточной фазы в структуре диффузионного слоя. С увеличением времени с 1 до 2 ч происходит увеличение размера карбидов в зернах δ -феррита, их локализация на расстоянии 100 мкм от поверхности, а также возрастает плотность избыточных фаз во всем объеме диффузионного слоя (рис. 5, а, б). При увеличении времени до 4 ч происходит перераспределение карбидов и продвижение углерода вглубь слоя с образованием более крупных карбидов на расстоянии 150 мкм от поверхности (рис. 5, в). Предположительно это связано с присутствием в структуре диффузионного слоя азота, который может приводить к дестабилизации крупных карбидов и способствовать перераспределению углерода по толщине диффузионного слоя.

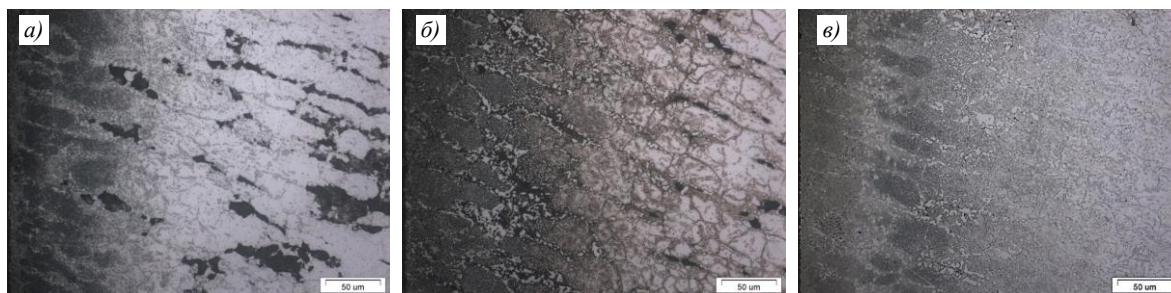


Рис. 5. Микроструктура ($\times 500$) диффузионного слоя стали ВНС32-ВИ после предварительного вакуумного азотирования и последующей вакуумной цементации при общем времени насыщения 1 (а), 2 (б) и 4 ч (в)

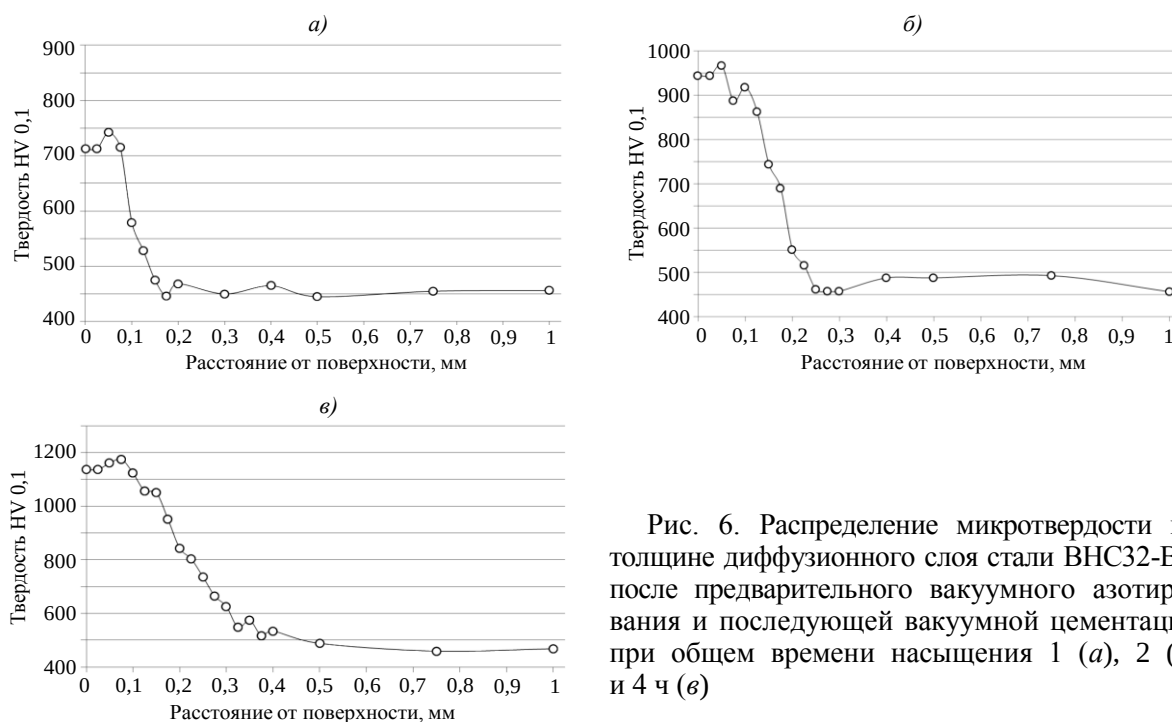


Рис. 6. Распределение микротвердости по толщине диффузионного слоя стали ВНС32-ВИ после предварительного вакуумного азотирования и последующей вакуумной цементации при общем времени насыщения 1 (а), 2 (б) и 4 ч (в)

Результаты распределения микротвердости по толщине диффузионного слоя показали, что предварительное азотирование выступает активатором диффузионных процессов, за счет чего происходит увеличение толщины диффузионного слоя. Анализ

значений микротвердости (рис. 6) показал, что увеличение общего времени насыщения с 1 до 4 ч с применением предварительного вакуумного азотирования позволило увеличить толщину диффузионного слоя в 2 раза – с 0,185 до 0,360 мкм. Положительный эффект от предварительного вакуумного азотирования также наблюдается по возрастанию твердости поверхности: с увеличением общего времени насыщения с 1 до 2 ч микротвердость возросла с 750 до 980 HV, а с 2 до 4 ч – до 1200 HV.

Анализ кинетики диффузионного насыщения и расчет кинетических коэффициентов позволили выявить, что диффузионная активность углерода ($k(ВА + ВЦ)/k(ВЦ)$) при вакуумной цементации (ВЦ) возросла на 60 % при применении предварительного вакуумного азотирования (ВА) (рис. 7).

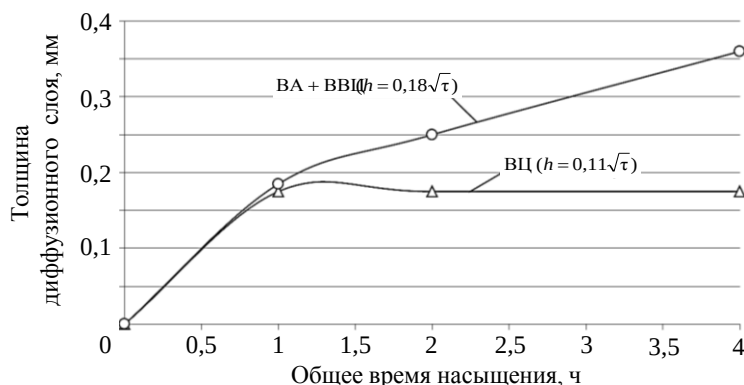


Рис. 7. Зависимость толщины диффузионного слоя стали ВНС32-ВИ от общего времени насыщения при вакуумной цементации (ВЦ), совмещенной с вакуумным азотированием (ВА) и без него

Заключения

Бериллийсодержащие стали являются перспективными материалами в авиационном машиностроении благодаря обеспечению высокого уровня механических характеристик и коррозионной стойкости. Из-за высокого содержания ОЦК-стабилизирующих элементов в химическом составе данных сталей формируется охрупчивающая структурная составляющая – δ -феррит, способная снижать уровень пластических и триботехнических характеристик.

Для повышения уровня триботехнических характеристик и контактной выносливости предложен процесс модификации поверхности путем насыщения элементами внедрения – углеродом и азотом, что может привести к повышению уровня триботехнических характеристик и сопротивления контактной усталости. Однако для разработки технологии необходимо исследовать кинетику диффузионного насыщения стали ВНС32-ВИ при вакуумном азотировании и вакуумной цементации.

По результатам металлографических исследований установлено, что после вакуумной цементации в структуре образуется мартенсит, δ -феррит и карбиды разного размера и морфологии. Увеличение продолжительности процесса не приводит к возрастанию толщины диффузионного слоя, что предположительно связано с повышенной плотностью стабильных карбидных фаз вблизи поверхности, создающих экранирующий эффект.

Применение предварительного азотирования благоприятно влияет на протекание диффузионных процессов при вакуумной цементации. По результатам исследований установлено, что с увеличением общего времени насыщения образцов с 1 до 4 ч

после предварительного азотирования при дальнейшей вакуумной цементации в 2 раза возрастает толщина диффузионного слоя – с 0,185 до 0,360 мкм. По анализу кинетики диффузионного насыщения выявлено, что применение предварительного вакуумного азотирования повышает диффузионную активность углерода при вакуумной цементации на 60 %.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // *Крылья Родины*. 2016. № 5. С. 8–18.
3. Каблов Е.Н. России нужны материалы нового поколения // *Редкие земли*. 2014. № 3. С. 8–13.
4. Kablov E.N. New Generation Materials and Technologies for Their Digital Processing // *Herald of the Russian Academy of Sciences*. 2020. Vol. 90. No. 2. P. 225–228.
5. Удод К.А., Трофименко Н.Н., Романенко Д.Н., Севальнев Г.С. Перспективы развития конструкционных сталей, легированных алюминием // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 3 (56). С. 9–13. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-9-13.
6. Blinov V.M., Lukin E.I., Blinov E.V. et al. Tensile Fracture of Austenitic Corrosion-Resistant Steels with an Overequilibrium Nitrogen Content and Various Vanadium Contents // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2021. Vol. 2021. Is. 10. P. 1265–1269. DOI: 10.1134/S0036029521100062.
7. Terent'ev V.F., Prosvirnin D.V., Seval'neva T.G. et al. Structural state and mechanical behavior of Fe–Cr–Ni maraging steels // *Russian metallurgy (Metally)*. 2020. Vol. 2020. Is. 4. P. 426–433.
8. Нержавеющая дисперсионно-твердеющая сталь: а. с. 541374 СССР. № 2120727/01; заявл. 03.04.75; опубл. 15.05.91.
9. Мосолов А.Н., Севальнев Г.С., Крылов С.А., Скугорев А.В., Чирков И.А. Исследование структуры и свойств бериллийсодержащей стали ВНС32-ВИ // *Труды ВИАМ*. 2022. № 5 (111). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-5-3-14.
10. Елисеев Э.А., Севальнев Г.С., Дорошенко А.В., Дружинина М.Э. Влияние температурно-временных параметров длительных выдержек на превращения в конструкционных сталях (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 2 (63). Ст. 02. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 10.07.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-15-23.
11. Конструкционные материалы: справочник / под ред. Б.Н. Арзамасова. М.: Машиностроение, 1990. 688 с.
12. Александров В.Г., Базанов Б.И. Справочник по авиационным материалам и технологии их применения. М.: Транспорт, 1979. 263 с.
13. Куксенова Л.И., Герасимов С.А., Алексеева М.С., Громов В.И. Влияние вакуумной химико-термической обработки на износостойкость сталей ВКС-7 и ВКС-10 // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 1 (50). С. 3–8. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-3-8.
14. Smirnov A.E. Control of phase composition of complexly alloyed high-temperature steels under vacuum carburizing and quenching // *Metal Science and Heat Treatment*. 2021. Vol. 62. No. 9–10. P. 586–593.
15. Semenov M.Y., Smirnov A.E., Ryzhova M.Y. Problems of simulation of carbon mass transfer from low-pressure saturating atmosphere into steel // *Metal Science and Heat Treatment*. 2021. Vol. 63. No. 1–2. P. 101–105.
16. Semenov M.Y., Vintaikin B.E., Smirnov A.E., Shevchenko S.Y., Cherenkova S.A., Jian D.K. Modeling of the nitrogen saturation of the alloys based on nickel and chromium in a glow discharge // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2021. Vol. 2021. No. 3. P. 283–289.

17. Smirnov A.E., Semenov M.Y., Mokhova A.S., Seval'nev G.S. Use of Combined Methods of Successive Carburizing and Nitriding of Martensitic Steels in Low-Pressure Atmospheres // *Metal Science and Heat Treatment*. 2020. Vol. 62. No. 1–2. P. 127–132.
18. Минкевич А.Н. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. М.: Машиностроение, 1965. 493 с.
19. Минкевич А.Н. Химико-термическая обработка стали. М.: Машгиз, 1950. 432 с.
20. Арзамасов Б.Н., Братухин А.Г., Елисеев Ю.С., Панайоти Т.А. Ионная химико-термическая обработка сплавов. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1999. 400 с.
21. Петрова Л.Г., Александров В.А., Зюзин Д.М. Регулируемые процессы азотирования коррозионностойких сталей // *Вестник Московского автомобильно-дорожного института (государственного технического университета)*. 2003. № 1. С. 20–26.
22. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д. Азотирование стали. М.: Машиностроение, 1976. 256 с.
23. Куксенова Л.И., Алексеева М.С. Исследование структурного состояния и износостойкости азотированных сплавов железа с разными типами кристаллической решетки // *Вестник научно-технического развития*. 2019. № 9. С. 21–29.
24. Папилов И.И. Структура и свойства сплавов бериллия: справочник. М.: Энергоиздат, 1981. 368 с.
25. Папилов И.И. Бериллий в сплавах: справочник. М.: Энергоатомиздат, 1986. 184 с.
26. Жубаев А.К., Бектурган Н.Б., Куватбаева К.К., Нуртазина А.С. Исследование фазово-структурного состояния нержавеющей стали с бериллием // *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения*. 2014. Т. 14. № 3. С. 70–73.
27. Naik B.G., Sivasubramanian N. Applications of beryllium and its alloys // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 1994. Vol. 13. No. 1. P. 243–251.
28. Marder J.M. Beryllium – technology and applications // *JOM*. 1984. Vol. 36. No. 6. P. 45–47.
29. Sawyer C.B., Kjellgren B.R. Newer Developments in Beryllium // *Industrial & Engineering Chemistry*. 1938. Vol. 30. No. 5. P. 501–505.
30. Hunt R.M. et al. Diffusion bonding beryllium to Reduced Activation Ferritic Martensitic steel: Development of processes and techniques // *Fusion Engineering and Design*. 2012. Vol. 87. No. 9. P. 1550–1557.
31. Lee J.S., Park J.Y., Choi B.K. et al. Beryllium/ferritic martensitic steel joining for the fabrication of the ITER test blanket module first wall // *Fusion engineering and design*. 2009. Vol. 84. No. 7–11. P. 1170–1173.
32. Study of beryllium influence on iron surface layers and stainless steel // *International symposium dedicated to 100-years from birthday of K.I. Satpaev*. Kazakstan: AJKOS, 1999. Vol. 3. P. 68–69.

References

1. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Kablov E.N. What is the future to be made of? Materials of a new generation, technologies for their creation and processing – the basis of innovation. *Krylya Rodiny*, 2016, no. 5, pp. 8–18.
3. Kablov E.N. Russia Needs New Generation Materials. *Redkie zemli*, 2014, no. 3, pp. 8–13.
4. Kablov E.N. New Generation Materials and Technologies for Their Digital Processing. *Herald of the Russian Academy of Sciences*, 2020, vol. 90, no. 2, pp. 225–228.
5. Udod K.A., Trofimenko N.N., Romanenko D.N., Sevalnev G.S. Prospects for the development of constructional aluminium-doped steels. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 3 (56), pp. 9–13. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-9-13.
6. Blinov V.M., Lukin E.I., Blinov E.V. et al. Tensile Fracture of Austenitic Corrosion-Resistant Steels with an Overequilibrium Nitrogen Content and Various Vanadium Contents. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2021, vol. 2021, is. 10, pp. 1265–1269. DOI: 10.1134/S0036029521100062.

7. Terent'ev V.F., Prosvirnin D.V., Sevalneva T.G. et al. Structural state and mechanical behavior of Fe–Cr–Ni maraging steels. *Russian metallurgy (Metally)*, 2020, vol. 2020, is. 4, pp. 426–433.
8. *PH stainless steel*: certificate of authorship 541374 USSR; filed 03.04.75; publ. 15.05.91.
9. Mosolov A.N., Sevalnev G.S., Krylov S.A., Skugorev A.V., Chirkov I.A. Study of the structure and properties of beryllium-containing steel VNS32-VI. *Trudy VIAM*, 2022, no. 5 (111), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 01, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-5-3-14.
10. Eliseev E.A., Sevalnev G.S., Doroshenko A.V., Druzhinina M.E. Influence of time-temperature parameters of long-duration exposure on transformations in structural steels (review). *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 2 (63), paper no. 02. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: July 07, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-15-23.
11. *Structural materials*: reference book. Ed. B.N. Arzamasov. Moscow: Mashinostroenie, 1990, 688 p.
12. Aleksandrov V.G., Bazanov B.I. *Reference book on aviation materials and technology of their application*. Moscow: Transport, 1979, 263 p.
13. Kuksenova L.I., Gerasimov S.A., Alekseeva M.S., Gromov V.I. Influence of vacuum chemical and thermal processing on wear resistance of VKS-7 and VKS-10 steels. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 1 (50), pp. 3–8. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-3-8.
14. Smirnov A.E. Control of phase composition of complexly alloyed high-temperature steels under vacuum carburizing and quenching. *Metal Science and Heat Treatment*, 2021, vol. 62, no. 9–10, pp. 586–593.
15. Semenov M.Y., Smirnov A.E., Ryzhova M.Y. Problems of simulation of carbon mass transfer from low-pressure saturating atmosphere into steel. *Metal Science and Heat Treatment*, 2021, vol. 63, no. 1–2, pp. 101–105.
16. Semenov M.Y., Vintaikin B.E., Smirnov A.E., Shevchenko S.Y., Cherenkova S.A., Jian D.K. Modeling of the nitrogen saturation of the alloys based on nickel and chromium in a glow discharge. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2021, vol. 2021, no. 3, pp. 283–289.
17. Smirnov A.E., Semenov M.Y., Mokhova A.S., Sevalnev G.S. Use of Combined Methods of Successive Carburizing and Nitriding of Martensitic Steels in Low-Pressure Atmospheres. *Metal Science and Heat Treatment*, 2020, vol. 62, no. 1–2, pp. 127–132.
18. Minkevich A.N. *Chemical-thermal treatment of metals and alloys*. Moscow: Mashinostroenie, 1965, 493 p.
19. Minkevich A.N. *Chemical-thermal treatment of steel*. Moscow: Mashgiz, 1950, 432 p.
20. Arzamasov B.N., Bratukhin A.G., Eliseev Yu.S., Panayoti T.A. Ionic chemical-thermal treatment of alloys. Moscow: MSTU im. N.E. Bauman, 1999, 400 p.
21. Petrova L.G., Alexandrov V.A., Zyuzin D.M. Regulated processes of nitriding of corrosion-resistant steels. *Vestnik Moskovskogo avtomobilno-dorozhnogo instituta (gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta)*, 2003, no. 1, pp. 20–26.
22. Lakhtin Yu.M., Kogan Ya.D. *Nitriding of steel*. Moscow: Mashinostroenie, 1976, 256 p.
23. Kuksenova L.I., Alekseeva M.S. Study of the structural state and wear resistance of nitrided iron alloys with different types of crystal lattice. *Vestnik nauchno-tekhnicheskogo razvitiya*, 2019, no. 9, pp. 21–29.
24. Papirov I.I. *Structure and properties of beryllium alloys*: a reference book. Moscow: Energoizdat, 1981, 368 p.
25. Papirov I.I. *Beryllium in alloys*: a reference book. Moscow: Energoatomizdat, 1986, 184 p.
26. Zhubaev A.K., Bekturgan N.B., Kuvatbaeva K.K., Nurtazina A.S. Investigation of the phase-structural state of stainless steel with beryllium. *Fundamentalnye problemy radioelektronnoho priborostroyeniya*, 2014, vol. 14, no. 3, pp. 70–73.
27. Naik B.G., Sivasubramanian N. Applications of beryllium and its alloys. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 1994, vol. 13, no. 1, pp. 243–251.
28. Marder J.M. Beryllium – technology and applications. *JOM*, 1984, vol. 36, no. 6, pp. 45–47.
29. Sawyer C.B., Kjellgren B.R. Newer Developments in Beryllium. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1938, vol. 30, no. 5, pp. 501–505.

30. Hunt R.M. et al. Diffusion bonding beryllium to Reduced Activation Ferritic Martensitic steel: Development of processes and techniques. *Fusion Engineering and Design*, 2012, vol. 87, no. 9, pp. 1550–1557.
31. Lee J.S., Park J.Y., Choi B.K. et al. Beryllium/ferritic martensitic steel joining for the fabrication of the ITER test blanket module first wall. *Fusion engineering and design*, 2009, vol. 84, no. 7–11, pp. 1170–1173.
32. Study of beryllium influence on iron surface layers and stainless steel. *International symposium dedicated to 100-years from birthday of K.I. Satpaev*. Kazakstan: AJKOS, 1999, vol. 3, pp. 68–69.

Информация об авторах

Севальнев Герман Сергеевич, начальник сектора, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Нефедкин Данила Юрьевич, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Дружинина Марина Эдуардовна, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Мосолов Алексей Николаевич, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Самойлова Ирина Игоревна, студент, МГТУ им. Н.Э. Баумана, bauman@bmstu.ru

Максимов Александр Владимирович, студент, МГТУ им. Н.Э. Баумана, bauman@bmstu.ru

Information about the authors

German S. Sevalnev, Head of Sector, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Danila Yu. Nefedkin, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Marina E. Druzhinina, Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Alexey N. Mosolov, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Irina I. Samoylova, student, Bauman Moscow State Technical University, bauman@bmstu.ru

Alexander V. Maksimov, student, Bauman Moscow State Technical University, bauman@bmstu.ru

Статья поступила в редакцию 11.08.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 16.08.2022.

The article was submitted 11.08.2022; approved and accepted for publication after reviewing 16.08.2022.

Научная статья

УДК 621.791.724

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-1-15-27

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОХРОМИСТЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЛАВЛЕНИЯ

Д.И. Сухов¹, Ю.Ю. Капланский¹, А.М. Рогалев¹, С.Э. Куркин¹

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

Аннотация. Исследована структура и свойства синтезированного материала высокохромистого сплава марки ЭП648, полученного селективным лазерным сплавлением. Результаты исследований сплава методами РЭМ, ПЭМ ВР, СПЭМ-ЭДС и дифракции электронов позволили установить образование избыточных фаз нитрида хрома и карбида типа $Me_{23}C_6$ в никелевой γ -матрице. Проведен комплексный анализ причин образования горячих трещин в исследуемом сплаве. Показано влияние типа штриховки и содержания кислорода в синтезированном материале на долю горячих трещин. Исследована взаимосвязь типа штриховки и механических свойств на растяжение образцов синтезированного материала высокохромистого сплава.

Ключевые слова: высокохромистые сплавы, аддитивные технологии, селективное лазерное сплавление, нитриды, карбиды, трещины

Для цитирования: Сухов Д.И., Капланский Ю.Ю., Рогалев А.М., Куркин С.Э. Особенности получения высокохромистых сплавов на основе никеля методом селективного лазерного сплавления // Труды ВИАМ. 2023. № 1 (119). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-1-15-27.

Scientific article

THE FEATURES OF PROCESSING Cr-RICH NICKEL BASED ALLOY BY SELECTIVE LASER MELTING

D.I. Sukhov¹, Yu.Yu. Kaplansky¹, A.M. Rogalev¹, S.E. Kurkin¹

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

Abstract. In this paper the structure and mechanical properties of SLM-built EP648 alloy are investigated. The research results of alloy via SEM, HR-TEM allowed detecting CrN particles and $Me_{23}C_6$ carbides in γ -matrix. The complex analysis of hot cracking in EP648 alloy was done. The effect of scan strategy type and oxygen content on hot crack volume density was shown. The connection between scan strategy type and tensile properties at room temperature was researched.

Keywords: Cr-rich nickel based alloy, additive manufacturing, selective laser melting, nitride, carbide, cracks

For citation: Sukhov D.I., Kaplansky Yu.Yu., Rogalev A.M., Kurkin S.E. The features of processing Cr-rich nickel based alloy by selective laser melting. *Trudy VIAM*, 2023, no. 1 (119), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-1-15-27.

Введение

Аддитивные технологии – одна из самых интенсивно развивающихся отраслей мировой и отечественной промышленности [1–3], которая позволяет изготавливать детали сложной формы за один технологический цикл, а также получать материалы с уровнем свойств, превосходящим свойства изделий, получаемых по традиционным технологиям [4].

Одним из наиболее распространенных методов аддитивных технологий является метод селективного лазерного сплавления (СЛС), который заключается в послойном нанесении порошка на платформу построения, выборочном сплавлении порошка лазером согласно текущему слою предварительно подготовленной 3D-модели и повторении этих стадий процесса до полного формирования готовой заготовки детали [5].

За рубежом для метода СЛС применяют как материалы, специально созданные для реализации преимуществ этого нового направления промышленности, так и материалы, разработанные для традиционных технологий. К первым относятся такие материалы, как алюминиевый сплав Scalmalloy [6], бронзы GRCo-84 и GRCo-42 [7], коррозионностойкая сталь Ferrium C64 [8] и др. Ко вторым относятся никелевый сплав Inconel 718 [9], титановый сплав Ti6Al4V [10], сталь 316L [11], кобальтовый сплав Mar-M-509 [12], сплавы на основе интерметаллида титана [13, 14] и др.

В России применяют аналогичный подход. Для метода СЛС применяют как специально разработанные сплавы – например, жаропрочный и коррозионностойкий сплав системы Co–Cr–Ni–W–Ta [15], так и традиционные сплавы – например, никелевый сплав ВЖ159 [16].

Основными дефектами структуры синтезированного материала вышеуказанных сплавов являются несплавления и поры [5]. Однако для ряда сплавов в структуре могут встречаться трещины [17]. Авторы работы [18] показали, что трещины в синтезированном материале по механизму их зарождения бывают двух видов – возникающие в процессе кристаллизации расплава, когда не успевают сойтись фронты кристаллизации друг с другом, и так называемые «горячие» трещины, которые формируются из-за высоких остаточных напряжений в закристаллизованном материале. К образованию трещин склонен ряд сплавов, в частности никелевые сплавы с повышенным содержанием γ' -фазы типа ВЖЛ21 [19], никелевые сплавы типа Hastelloy X [20], а также алюминиевые сплавы типа 6061 и 7075 [21]. Исследованиям процессов формирования трещин и способов борьбы с ними в различных сплавах посвящен ряд работ [17, 21–23]. Например, в работе [17] в качестве способа снижения количества трещин в синтезированном материале указан подогрев плиты построения. В работе [21] для алюминиевых сплавов 6061 и 7075 для получения структуры без трещин частицы порошка покрывали тонким слоем наночастиц Zr, который в процессе синтеза формировал частицы Al_3Zr , выступающие в качестве центров кристаллизации, тем самым способствуя измельчению зерен и повышению трещиностойкости.

В отечественной практике для метода СЛС применяют высокохромистые сплавы, например сплав ЭП648, исследования структуры и свойств которого опубликованы в ряде работ [24–28]. Данный сплав склонен к образованию трещин в процессе СЛС, которые залечивают методом горячего изостатического прессования [24]. В опубликованных работах по данному сплаву не определены причины формирования трещин, а также не проведен анализ влияния на процесс формирования трещин различных факторов – например, содержания газовых примесей в материале сплава ЭП648.

Опубликованные работы по сплаву ЭП648 в основном посвящены исследованию его структуры и свойств. Авторами неоднократно указывалось, что, благодаря проведению процесса СЛС в среде азота, в структуре синтезированного материала сплава

ЭП648 реализуется нитридное упрочнение, при котором в качестве упрочняющих частиц должны выступать нитриды хрома. Однако ни в одной научно-технической статье не приведены материалы, подтверждающие образование дисперсных частиц нитрида хрома в структуре синтезированного материала сплава ЭП648. В статьях также приведены результаты исследования механических свойств синтезированного материала сплава ЭП648 в различных направлениях, однако перспективным представляется провести сравнение значений механических свойств при применении различных стратегий сканирования.

Цель данной работы – исследование особенностей получения синтезированного материала высокохромистого сплава методом СЛС, в частности выявление причин и факторов, влияющих на образование трещин, исследование структуры синтезированного материала методами просвечивающей электронной микроскопии и определение влияния стратегии сканирования на механические свойства синтезированного материала при комнатной температуре.

Материалы и методы

В качестве материала для исследований выбран литейный жаропрочный высокохромистый никелевый сплав марки ЭП648 следующего химического состава:

Элемент	Ni	Cr	Al	Mo	Nb	W	Ti	C
Содержание элемента, % (по массе)	Основа	32,0–35,0	0,5–1,1	2,3–3,3	0,5–1,1	4,3–5,3	0,5–1,1	≤0,1

Слитки сплава, выплавленные в вакуумно-индукционной печи, использовали в качестве шихтовых заготовок для проведения процесса получения металлопорошковых композиций методом газовой атомизации расплава на установке HERMIGA 10/100 VI. Рассев порошка по фракциям осуществляли с использованием ситового анализатора А20/4 на базе вибропривода ВП 50. С целью повышения равномерности нанесения рекоатером порошкового слоя на плиту построения проводили отделение тонкой фракции (<10 мкм) из общей массы порошка на газодинамическом сепараторе установки HERMIGA 10/100 VI. Для получения синтезированного материала использовали металлопорошковую композицию с основной фракцией 10–63 мкм. Процесс СЛС порошка проводили в установке ConceptLaser M2 Dual (Германия). Использовали два типа штриховки – шахматную и сплошную. Синтезированный материал обрабатывали по следующей схеме пост-обработки: горячее изостатическое прессование (ГИП) + термическая обработка (старение) (ТО). Газостатическую обработку (ГИП) проводили в газостате «Квинтус-16» фирмы ASEA (Швеция).

Оценку объемной доли трещин проводили на изображениях, полученных на оптическом комплексе Olympus G53, с использованием программы ImageJ. Изображения получали в двух направлениях – перпендикулярно (XZ) и параллельно (XY) оси построения. Микроструктуру синтезированного материала после СЛС и пост-обработки изучали на растровом электронном микроскопе (РЭМ). Тонкую структуру синтезированного материала в состоянии СЛС + ГИП изучали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и дифракции электронного луча на микроскопе TECNAI™ G2 F20 с полевой эмиссией (фирма Thermo Fisher Scientific, США). Элементный состав фаз определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) в режиме сканирующего просвечивающего электронного микроскопа (СПЭМ). Ультратонкие фольги для ПЭМ изготавливали на установке методом ионного травления.

Испытания образцов проводили по стандартным методикам. Образцы для проведения испытаний изготавливали в направлении ХУ.

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

Результаты и обсуждение

Исследования материала после селективного лазерного сплавления

Структура синтезированного материала высокохромистого никелевого сплава в сечении ХZ состояла из вытянутых в направлении теплоотвода (вдоль оси Z) зерен и закристаллизованных ванн расплава размером 60–120 мкм (рис. 1, а). Размер зерен в плоскости ХZ составлял 30–80 мкм в ширину и 170–400 мкм в длину, т. е. структурообразование в исследуемом сплаве при лазерном сплавлении порошкового слоя сопровождалось эпитаксиальным ростом зерен через несколько ванн расплава перпендикулярно плите построения. При более высоком разрешении (рис. 1, б–г) показано, что наблюдаемые ванны расплава фрагментированы на субзерна с ячеистой структурой, образованной колониями сонаправленных столбчатых кристаллов γ -фазы. При этом субзерна в пределах одной ванны расплава имели различную ориентацию кристаллов матричной фазы (рис. 1, в). Размер γ -кристаллов составлял 2–3 мкм в поперечном сечении (ячеек) и до 10 мкм в продольном сечении. Причиной разориентировки колоний сонаправленных кристаллов γ -фазы в пределах одной ванны расплава, по-видимому, являются локальные изменения направления теплопередачи на дне ванны расплава, связанные со стратегией лазерного сканирования и смещением треков между слоями относительно исходного положения. Ячеистая структура субзерен образовывалась вследствие неравновесных условий кристаллизации, характерных для высоких скоростей охлаждения $\sim 10^6$ К/с расплава при СЛС, которые также приводят к микросегрегациям тяжелых элементов (Mo, W, Nb) и, предположительно, кислорода по границам ячеек.

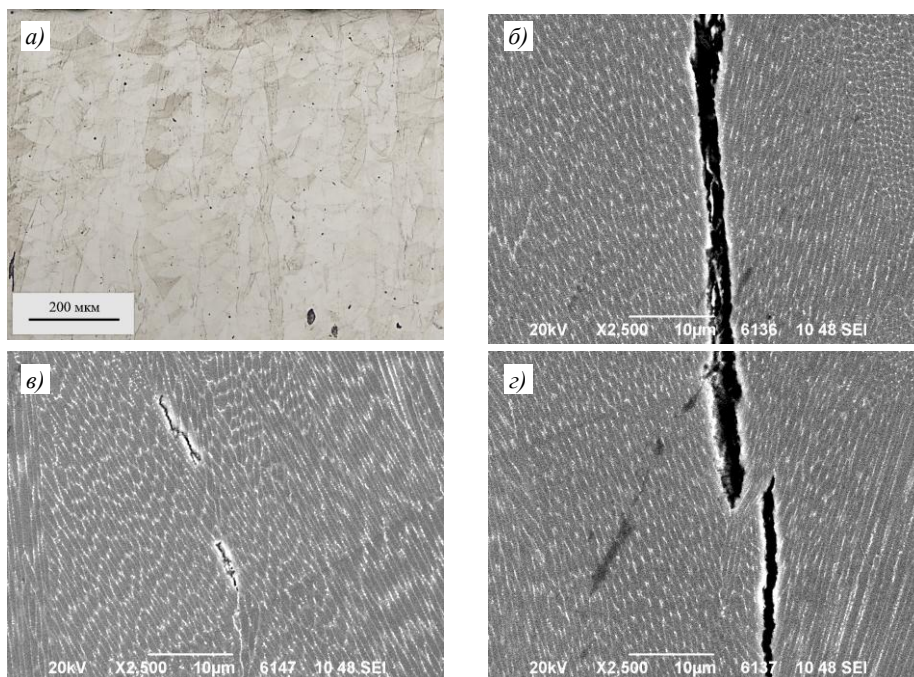


Рис. 1. Микроструктура высокохромистого сплава, полученного методом селективного лазерного сплавления (РЭМ): а – общий вид; б, г – трещины в структуре; в – вид ячеек кристаллизации

Основной проблемой применения исследуемого сплава для технологии СЛС являлось образование горячих трещин с раскрытием 1–5 мкм, локализованных по границам субзерен (рис. 1, б–г), как следствие высоких термических и усадочных напряжений. Горячие трещины имели преимущественно интеркристаллитный характер распространения вдоль ячеек и границ зерен через несколько слоев синтезированного материала в направлении построения. Восприимчивость сплава к образованию горячих трещин, по-видимому, вызвана микросегрегациями карбидообразующих элементов (хрома, молибдена и вольфрама) вдоль границ ячеек и субзерен. Кроме того, на образование трещин в высоколегированных сплавах существенное влияние может оказывать стратегия сканирования и содержание растворенного кислорода.

Результаты анализа влияния содержания кислорода в металле на объемную долю трещин в структуре синтезированного материала высокохромистого сплава, изготовленного с применением двух типов штриховок – шахматной и сплошной, представлены на рис. 2.

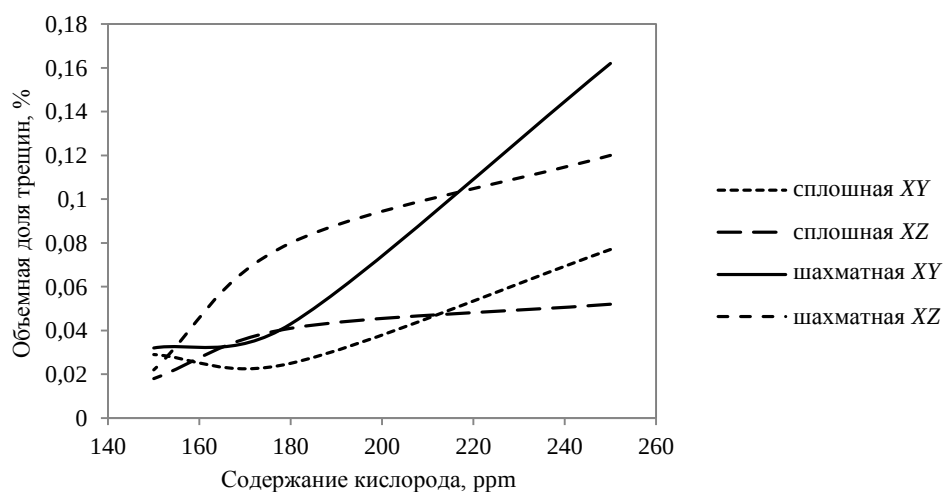


Рис. 2. Объемная доля трещин в зависимости от типа штриховки и содержания кислорода в синтезированном материале

Независимо от ориентации образцов на плите построения и стратегии сканирования кривые зависимости доли трещин от содержания кислорода в синтезированном материале носят идентичный характер.

Значительно больше трещин при высоких значениях содержания кислорода наблюдается в образцах, изготовленных с применением шахматной штриховки – в 2 раза больше для обоих направлений. При высоких значениях содержания кислорода также наблюдаются более высокие показатели объемной доли трещин в направлении XY, чем в направлении XZ.

При содержании кислорода ~150 ppm практически нивелируются различия в объемной доле трещин между образцами, изготовленными с применением различных штриховок. Можно наблюдать одинаково минимальные значения объемной доли трещин в обоих направлениях синтеза, при этом разница между направлениями сохраняется. Вероятно, это предельно низкое содержание трещин в металле для данного высокохромистого сплава.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что при изготовлении синтезированного материала из высокохромистого сплава необходимо минимизировать содержание кислорода в металле, которое складывается из кислорода в металлопорошковой

композиции и в проточной атмосфере рабочей среды установки (азота или аргона). Предположительно, негативное влияние кислорода обусловлено его микросегрегацией по границам ячеек, что снижает их прочность.

Исследования материала в состоянии после ГИП и ТО

Материал после ГИП и ТО имеет зеренную структуру с гетерофазной матрицей, состоящей из γ -твердого раствора, упрочненного пластинчатыми выделениями α -Cr и карбидами (рис. 3, а, б). Распределение частиц α -Cr размером до 1 мкм в теле зерен равномерное. Карбиды различного состава (по композиционному контрасту) и преимущественно неправильной формы расположены в теле зерен, образуя цепочки выделений. Размер карбидов доходит до 4 мкм (рис. 3, в, г). В матрице также расположены округлые частицы – предположительно нитриды (рис. 3, д, е).

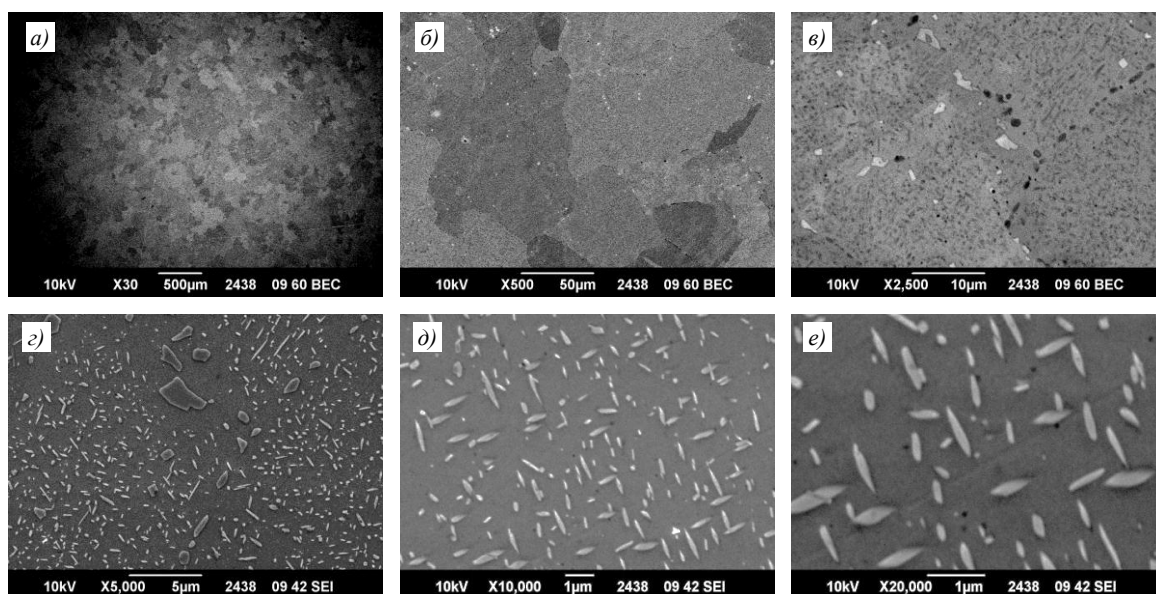


Рис. 3. Микроструктура образца высокохромистого сплава после горячего изостатического прессования и термической обработки: а, б – общий вид; в–е – строение границ зерен и распределение дисперсных фаз

Для изучения комбинированного влияния ГИП и ТО на эволюцию структуры синтезированного материала высокохромистого сплава провели ПЭМ высокого разрешения (ВР) исследования ультратонких фольг. Структура синтезированного материала подробно исследована в работе [29].

На рис. 4 показаны структурные особенности исследуемого сплава в состоянии СЛС + ГИП + ТО, наблюдаемые при кристаллографической ориентации матричной фазы вдоль направлений $\langle 011 \rangle$ и $\langle 001 \rangle$ для ГЦК-решетки. Внутри матричной γ -фазы наблюдались сонаправленные в пределах одного зерна игольчатые выделения α -Cr длиной до 1,5 мкм и нитридов хрома размером $< 0,4$ мкм (рис. 4, а). Результаты СПЭМ-ЭДС анализа состава структурных составляющих сплава показали, что игольчатые выделения (спектр 3, рис. 5) характеризуются повышенным содержанием никеля и алюминия относительно предполагаемого нитрида (спектр 4, рис. 5). Результаты анализа параметров кристаллической решетки игольчатых выделений методом дифракции электронного луча (рис. 4, д) подтвердили их соответствие α -Cr с периодом 0,2861 нм. Несоответствие $\sim 0,8$ % между измеренным и табличным (ICDD PDF-2 01-073-2771 – $a = 0,2885$ нм) значениями периода решетки выделений α -Cr вызвано отклонением их

состава от стехиометрического. Растворение атомов никеля в решетке хрома, по-видимому, повышает их сродство к матричной фазе и способствует преимущественному росту плоскостей кристалла α -Cr {011} по плоскостям {111} $_{\gamma}$, имеющим наибольшее структурное соответствие, что объясняет их преимущественную ориентацию в матричной фазе.

In-situ образование нитрида хрома в сплаве при лазерном сплавлении порошкового слоя подтверждают электронограммы (рис. 4, е, жс), полученные от характерных структурных составляющих из областей анализа, обозначенных номерами 3 и 4 на рис. 4, а. Рассчитанный период ГЦК-решетки γ -фазы с учетом индексов Миллера и межплоскостных расстояний составил 0,3525 нм (рис. 4, е). По данным электронограммы (рис. 4, жс), образующиеся частицы CrN с периодом ГЦК-решетки, равным 0,3973 нм (ICDD PDF-2 01-074-8390, $a = 0,4135$ нм), когерентны γ -фазе, о чем свидетельствует совпадение векторов направлений их атомных плоскостей. Когерентная связь между кристаллическими решетками нитрида и никелевой матрицы описывается ориентационным соотношением $\{011\}\langle 001\rangle_{\text{CrN}} \parallel \{011\}\langle 001\rangle_{\gamma}$, установленным на основании электронограмм, снятых с рассматриваемых фаз (рис. 4, е, жс).

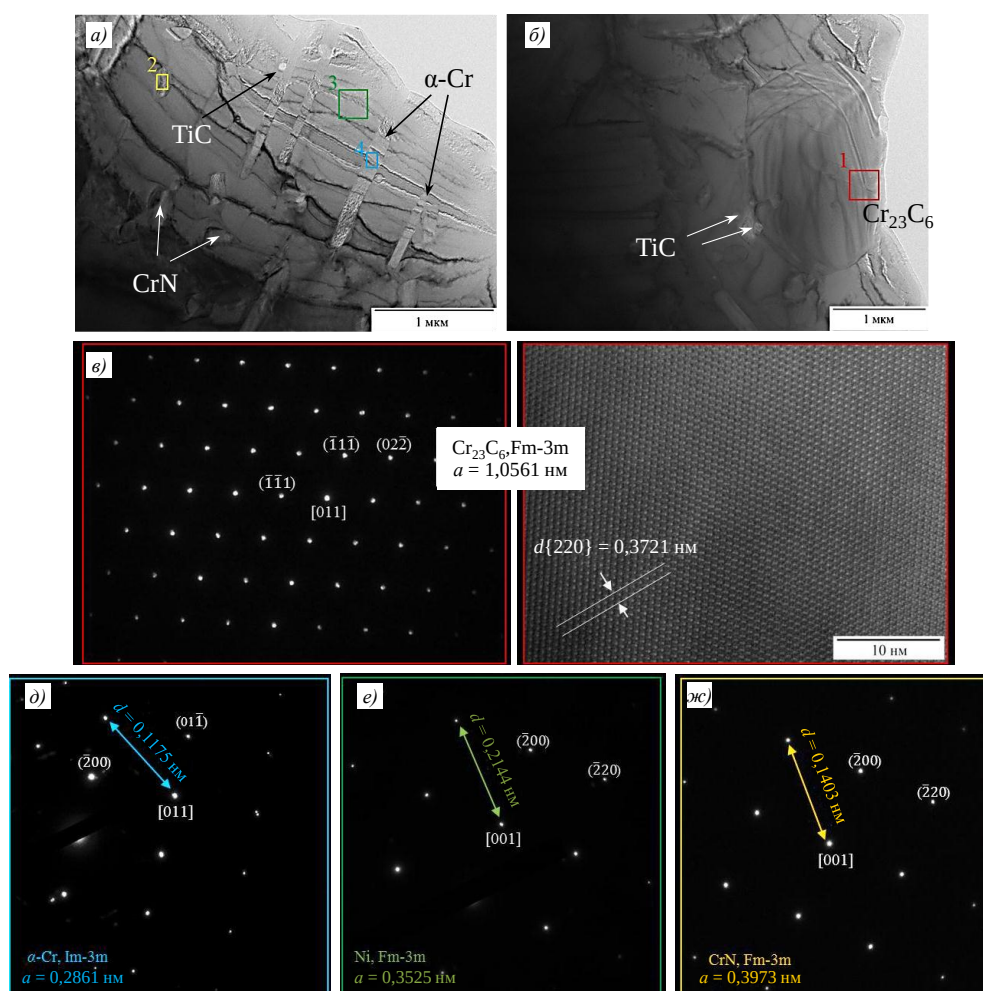
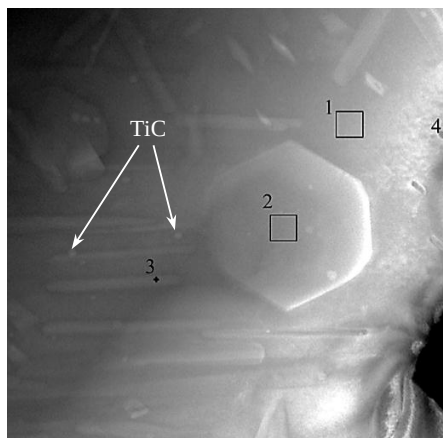


Рис. 4. Структурные особенности сплава в состоянии СЛС + ГИП + ТО: а, б – ПЭМ изображение микроструктуры сплава вдоль оси зоны [001] (Ni); в – электронограмма от карбида Cr_{23}C_6 вдоль оси зоны [011]; г – [011] ПЭМ ВР изображение атомной структуры карбида Cr_{23}C_6 ; д – электронограмма от α -Cr вдоль оси зоны [011]; е – электронограмма от матрицы (Ni) вдоль оси зоны [001]; жс – электронограмма от частицы CrN вдоль оси зоны [001]

Известно [30–32], что мелкодисперсные когерентные выделения второй фазы, образующиеся в результате распада пересыщенных твердых растворов, способствуют дисперсионному твердению сплавов путем торможения и/или блокировки скользящих дислокаций и повышают сопротивление ползучести при воздействии внешней нагрузки. Поэтому ожидается значительный рост термомеханических свойств синтезированного материала высокохромистого сплава [29] вследствие выделения в γ -матрице когерентных выделений CrN. При этом эффект дисперсионного твердения сплава будет наблюдаться вплоть до температур растворения вторых фаз, в том числе игольчатых выделений α -Cr. Кроме того, высокий уровень механических свойств [29] исследуемого сплава во многом достигается благодаря реализации механизма твердорастворного упрочнения γ -фазы при содержании в ней хрома $\sim 32,6$ % (по массе) (спектр 1, рис. 5).

Образование карбида хрома типа Me_{23}C_6 вдоль границ зерен γ -фазы в сплаве после СЛС + ГИП + ТО (рис. 4, б) подтверждают полученные с частицы (зона 1, рис. 4, б) электронограмма и ПЭМ ВР изображение атомно-кристаллической структуры вдоль направления [011], представленные на рис. 4, в, г. Период ГЦК-решетки карбида хрома составлял 1,0561 нм. Отклонение параметров решетки Cr_{23}C_6 от табличных значений ($a = 1,06599$ нм, ICDD PDF-2 00-035-0783) могло быть вызвано растворением в его решетке атомов Ni и легирующих элементов W, Mo и Al (спектр 2, рис. 5), а также локальными деформациями. Следует отметить потерю когерентности между решетками карбида и γ -фазы после проведения ГИП и ТО, характерную для наночастиц Cr_{23}C_6 в исходном синтезированном материале [29]. Это связано с ростом карбида до некоторого критического размера, когда компенсация несоответствия кристаллических решеток между Me_{23}C_6 и γ -фазой за счет упругих деформаций становится энергетически невыгодной и несоответствие решеток компенсируется дислокационным полем на межфазной границе.



Спектр	Содержание элементов, % (по массе)					
	Ni	Cr	Mo	W	Al	Ti
1	60,8	32,6	1,7	2,1	1,8	1,1
2	6,0	83,5	4,2	5,4	1,0	–
3	15,5	77,7	2,5	2,4	1,8	–
4	6,2	87,5	2,7	2,8	0,9	–

Рис. 5. Состав фаз, определенный СПЭМ-ЭДС анализом, в синтезированном материале сплава ЭП648

Результаты испытаний образцов из синтезированного материала высокохромистого сплава, изготовленных с применением шахматной и сплошной штриховок, приведены в таблице.

**Механические свойства синтезированного материала
высокохромистого сплава при комнатной температуре**

Тип штриховки	E , ГПа	σ_B , Н/мм ²	$\sigma_{0,2}$, Н/мм ²	δ_5 , %	ψ , %
Шахматная	196±4	1150±20	700±20	26±3	30±6
Сплошная	203±4	1160±20	680±20	26±3	25±6

В материале после ГИП и ТО не наблюдается разницы в механических свойствах при комнатной температуре для образцов, изготовленных с применением различного типа штриховок. Поэтому можно сделать вывод, что тип штриховки не влияет на кратковременные механические свойства синтезированного материала высокохромистого сплава. Однако такое влияние может быть выявлено при проведении других видов испытаний – в частности, усталостных.

На рис. 6 приведены изображения структуры синтезированного материала после испытаний на растяжение.

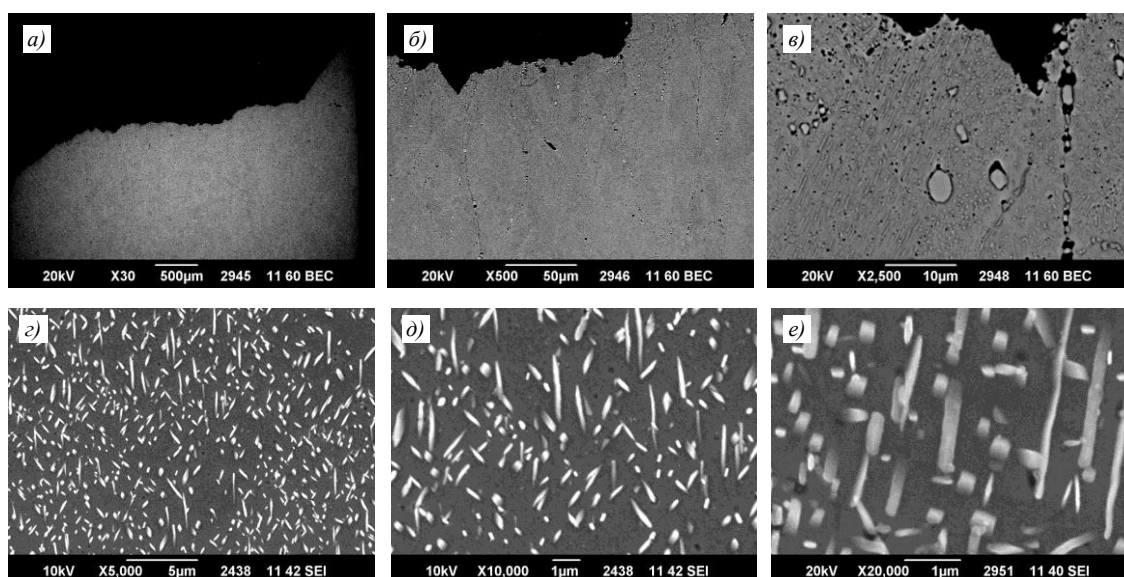


Рис. 6. Микроструктура рабочей части образца синтезированного материала вблизи места разрушения: а, б – общий вид; в–е – строение границ зерен и распределение дисперсных фаз

Из изображений на рис. 6, б, в видно, что разрушение материала происходило преимущественно по границам зерен. Частицы упрочняющей фазы частично текстурированы и приобрели направление, параллельное оси нагружения образца.

Заключения

Установлено влияние типа штриховки и содержания кислорода на объемную долю трещин в структуре синтезированного материала высокохромистого сплава. Для значений содержания кислорода >170 ppm наблюдается значительная разница в объемной доле трещин – в образцах, изготовленных с применением шахматной штриховки, трещин в 2 раза больше, чем в образцах, изготовленных с применением сплошной штриховки.

Уменьшение содержания кислорода снижает объемную долю трещин в образцах, изготовленных с применением обоих типов штриховки до предельно низких значений при содержании кислорода 150 ppm, при этом нивелируется разница в типе штриховки.

Негативное влияние кислорода, по-видимому, обусловлено его микросегрегацией по границам ячеек, обогащенных молибденом и ниобием, вследствие неравновесных условий кристаллизации ванн расплава при СЛС.

Предположительная причина образования трещин – карбиды типа $M_{23}C_6$, образующиеся при кристаллизации ванн расплава и выступающие в качестве сдерживающей силы, препятствующей схождению берегов трещин при формировании синтезированного материала высокохромистого сплава.

Результаты проведенных исследований сплава методами РЭМ, ПЭМ ВР, СПЭМ-ЭДС и дифракции электронов подтвердили образование когерентных частиц нитрида хрома в объеме зерен γ -фазы и карбида типа $Me_{23}C_6$ вдоль границ зерен.

Тип штриховки не влияет на кратковременные механические свойства синтезированного материала высокохромистого сплава. Однако такое влияние может быть выявлено при проведении других видов испытаний – в частности, усталостных.

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

Список источников

1. Market Research Future, Global Aerospace Additive Manufacturing Market Research Report – Forecast 2016–2021. URL: <https://www.marketresearchfuture.com/reports/aerospace-additive-manufacturingmarket-1551> (дата обращения: 01.04.2022).
2. Campbell T.A., Ivanova O.S. Additive manufacturing as a disruptive technology: implications of three-dimensional printing // *Technology & Innovation*. 2013. Vol. 15. No. 1. P. 67–79. DOI: 10.3727/194982413x13608676060655.
3. Gebler M., Schoot Uiterkamp A.J.M., Visser C. A global sustainability perspective on 3D printing technologies // *Energy Policy*. 2014. Vol. 74 (C). P. 158–167. DOI: 10.1016/j.enpol.2014.08.033.
4. Najmon J.C., Raeisi S., Tovar A. Review of additive manufacturing technologies and applications in the aerospace industry // *Additive Manufacturing for the Aerospace Industry*. Elsevier, 2019. P. 7–31. DOI: 10.1016/B978-0-12-814062-8.00002-9.
5. Yadroitsev I., Yadroitsava I., Du Plessis A. Basics of laser powder bed fusion // *Fundamentals of Laser Powder Bed Fusion of Metals*. Elsevier, 2021. P. 15–38. DOI: 10.1016/B978-0-12-824090-8.00024-X.
6. Scalmalloy. URL: <https://www.apworks.de/scalmalloy> (дата обращения: 04.04.2022).
7. Katsarelis C., Chen P., Gradl P. et al. Additive Manufacturing of NASA HR-1 Material for Liquid Rocket Engine Component Applications, JANNAF. 2019. URL: <https://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=20200001007> (дата обращения: 04.04.2022).
8. Ferrium C64 // Carpenter Technology. Available at: <https://www.carpentertechnology.com/alloy-finder/ferrium-c64> (дата обращения: 09.12.2022).
9. Deng D., Peng R. L., Brodin H., Moverare J. Microstructure and mechanical properties of Inconel 718 produced by selective laser melting: sample orientation dependence and effects of post heat treatments // *Materials Science & Engineering A*. 2018. Vol. 713. P. 294–306. DOI: 10.1016/j.msea.2017.12.043.
10. Vrancken B., Thijs L., Kruth J.-P., Humbeeck J.V. Heat treatment of Ti6Al4V produced by Selective Laser Melting: Microstructure and mechanical properties // *Journal of Alloys Compound*. 2012. Vol. 541. P. 177–185.
11. Li R., Liu J., Shi Yu. et al. 316L Stainless Steel with Gradient Porosity Fabricated by Selective Laser Melting // *Journal of Materials, Engineering and Performance*. 2009. Vol. 19. No. 5. P. 667–671.
12. Ferreri N.C., Ghorbanpour S., Bhowmik S. et al. Effects of build orientation and heat treatment on the evolution of microstructure and mechanical properties of alloy Mar-M-509 fabricated via laser powder bed fusion // *International Journal of Plasticity*. 2019. Vol. 121. P. 116–133.
13. Panin P.V., Zavodov A.V., Lukina E.A. Effect of thermal exposure on microstructure evolution and mechanical properties of cast beta-solidifying TiAl-based alloy doped with Gd // *Intermetallics*. 2022. Vol. 145. Art. 107534. DOI: 10.1016/j.intermet.2022.107534.
14. Panin P.V., Bogachev I.A., Lukina E.A. Production and investigation of powders for additive synthesis from a new beta-solidifying TiAl-based alloy // *Journal of Physics: Conference Series*. 2021. Vol. 2144. Art. 012004. DOI: 10.1088/1742-6596/2144/1/012004.
15. Асланян Г.Г., Сухов Д.И., Мазалов П.Б., Сульянова Е.А. Фрактографическое исследование образцов сплава системы Co–Cr–Ni–W–Ta, полученных методом селективного лазерного сплавления // *Труды ВИАМ*. 2019. № 4 (76). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.07.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-4-3-10.

16. Мазалов И.С., Евгенов А.Г., Прагер С.М. Перспективы применения жаропрочного структурно-стабильного сплава ВЖ159 для аддитивного производства высокотемпературных деталей ГТД // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. № S1 (43). С. 3–7. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S1-3-7.
17. Zhang B., Li Y., Bai Q. Defect Formation Mechanisms in Selective Laser Melting: A Review // *Chinese Journal of Mechanical Engineering*. 2017. Vol. 30. P. 515–527. DOI: 10.1007/s10033-017-0121-5.
18. Ghoussoub J.N., Tang Y.T., Dick-Clerand W.J.B. et al. On the Influence of Alloy Composition on the Additive Manufacturability of Ni-Based Superalloys // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2022. Vol. 53A. P. 962–983. DOI: 10.1007/s11661-021-06568-z.
19. Sukhov D.I., Petrushin N.V., Zaitsev D.V., Tikhonov M.M. Features of VZHL21 Nickel-base Superalloy Structure Formation During Selective Laser Melting, Vacuum Heat Treatment and Hot Isostatic Compaction // *Metallurgist*. 2019. Vol. 63. No. 3–4. P. 409–421.
20. Marchese G. Study of the Microstructure and Cracking Mechanisms of Hastelloy X Produced by Laser Powder Bed Fusion // *Materials*. 2018. Vol. 11 (1). P. 106. DOI: 10.3390/ma11010106.
21. Martin J.H., Yahata B.D., Hundley J.M. et al. 3D printing of high-strength aluminum alloys // *Nature*. 2017. Vol. 549. P. 365–369.
22. Vrancken B. Influence of Process Parameters and Alloy Composition on Crack Mitigation in Selective Laser Melting. URL: <https://www.osti.gov> (дата обращения: 04.04.2022).
23. Sabzi H.E., Maeng S., Liang X. et al. Controlling crack formation and porosity in laser powder bed fusion: Alloy design and process optimisation // *Additive Manufacturing*. 2020. Vol. 34. Art. 101360. DOI: 10.1016/j.addma.2020.101360.
24. Евгенов А.Г., Сухов Д.И., Неруш С.В., Рогалев А.М. Механические свойства и структура сплава системы Ni–Cr–W–Mo–Al–Ti–Nb, получаемого методом селективного лазерного сплавления // *Технология машиностроения*. 2016. № 3. С. 5–9.
25. Каблов Е.Н., Евгенов А.Г., Мазалов И.С., Шуртаков С.В., Зайцев Д.В., Прагер С.М. Структура и свойства синтезированных методом селективного лазерного сплавления сплавов ЭП648 и ВЖ159 после имитационных отжигов // *Материаловедение*. 2020. № 6. С. 3–10.
26. Евгенов А.Г., Рогалев А.М., Неруш С.В., Мазалов И.С. Исследование свойств сплава ЭП648, полученного методом селективного лазерного сплавления металлических порошков // *Труды ВИАМ*. 2015. № 2. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.07.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-2-2-2.
27. Евгенов А.Г., Горбовец М.А., Прагер С.М. Структура и механические свойства жаропрочных сплавов ВЖ159 и ЭП648, полученных методом селективного лазерного сплавления // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. № S1 (43). С. 8–15. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S1-8-15.
28. Оспенникова О.Г., Наприенко С.А., Медведев П.Н., Зайцев Д.В., Рогалев А.М. Особенности формирования структурно-фазового состояния сплава ЭП648 при селективном лазерном сплавлении // *Труды ВИАМ*. 2021. № 8 (102). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.07.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-8-3-11.
29. Оспенникова О.Г., Мин П.Г., Рогалев А.М., Вадеев В.Е. Исследование химического состава, структуры и механических свойств сплава ЭП648, полученного методами деформации, литья по выплавляемым моделям и селективного лазерного сплавления // *Вопросы материаловедения*. 2020. № 1 (101). С. 44–54. DOI: 0.22349/1994-6716-2020-101-1-44-54.
30. Zhang J.-S. Creep of Second Phase Particles Strengthened Materials // *High Temperature Deformation and Fracture of Materials*. Elsevier, 2010. P. 3–13. DOI: 10.1533/9780857090805.1.3.
31. Baik S.I., Wang S.Y., Liaw P.K., Dunand D.C. Increasing the creep resistance of Fe–Ni–Al–Cr superalloys via Ti additions by optimizing the B2/L21 ratio in composite nano-precipitates // *Acta Materialia*. 2018. Vol. 157. P. 142–154. DOI: 10.1016/j.actamat.2018.07.025.
32. Smallman R.E., Ngan A.H.W. *Modern Physical Metallurgy: Eighth Edition*. Elsevier Inc., 2013. 697 p. DOI: 10.1016/C2011-0-05565-5.

References

1. *Market Research Future, Global Aerospace Additive Manufacturing Market Research Report – Forecast 2016–2021*. Available at: <https://www.marketresearchfuture.com/reports/aerospace-additive-manufacturingmarket-1551> (accessed: April 01, 2022).

2. Campbell T.A., Ivanova O.S. Additive manufacturing as a disruptive technology: implications of three-dimensional printing. *Technology & Innovation*, 2013, vol. 15, no. 1, pp. 67–79. DOI: 10.3727/194982413x13608676060655.
3. Gebler M., Schoot Uiterkamp A.J.M., Visser C. A global sustainability perspective on 3D printing technologies. *Energy Policy*, 2014, vol. 74 (C), pp. 158–167. DOI: 10.1016/j.enpol.2014.08.033.
4. Najmon J.C., Raeisi S., Tovar A. Review of additive manufacturing technologies and applications in the aerospace industry. *Additive Manufacturing for the Aerospace Industry*. Elsevier, 2019, pp. 7–31. DOI: 10.1016/B978-0-12-814062-8.00002-9.
5. Yadroitsev I., Yadroitsava I., Du Plessis A. Basics of laser powder bed fusion. *Fundamentals of Laser Powder Bed Fusion of Metals*. Elsevier, 2021, pp. 15–38. DOI: 10.1016/B978-0-12-824090-8.00024-X.
6. *Scalmalloy*. Available at: <https://www.apworks.de/scalmalloy> (accessed: 04.04.2022).
7. Katsarelis C., Chen P., Gradl P. et al. *Additive Manufacturing of NASA HR-1 Material for Liquid Rocket Engine Component Applications*. Available at: <https://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=20200001007> (accessed: April 04, 2022).
8. *Ferrium C64*. Available at: <https://www.carpentertechnology.com/alloy-finder/ferrium-c64> (accessed: December 09, 2022).
9. Deng D., Peng R. L., Brodin H., Moverare J. Microstructure and mechanical properties of Inconel 718 produced by selective laser melting: sample orientation dependence and effects of post heat treatments. *Materials Science & Engineering A*, 2018, vol. 713, pp. 294–306. DOI: 10.1016/j.msea.2017.12.043.
10. Vrancken B., Thijs L., Kruth J.-P., Humbeeck J.V. Heat treatment of Ti6Al4V produced by Selective Laser Melting: Microstructure and mechanical properties. *Journal of Alloys Compound*, 2012, vol. 541, pp. 177–185.
11. Li R., Liu J., Shi Yu. et al. 316L Stainless Steel with Gradient Porosity Fabricated by Selective Laser Melting. *Journal of Materials, Engineering and Performance*, 2009, vol. 19, no. 5, pp. 667–671.
12. Ferreri N.C., Ghorbanpour S., Bhowmik S. et al. Effects of build orientation and heat treatment on the evolution of microstructure and mechanical properties of alloy Mar-M-509 fabricated via laser powder bed fusion. *International Journal of Plasticity*, 2019, vol. 121, pp. 116–133.
13. Panin P.V., Zavadov A.V., Lukina E.A. Effect of thermal exposure on microstructure evolution and mechanical properties of cast beta-solidifying TiAl-based alloy doped with Gd. *Intermetallics*, 2022, vol. 145, art. 107534. DOI: 10.1016/j.intermet.2022.107534.
14. Panin P.V., Bogachev I.A., Lukina E.A. Production and investigation of powders for additive synthesis from a new beta-solidifying TiAl-based alloy. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, vol. 2144, art. 012004. DOI: 10.1088/1742-6596/2144/1/012004.
15. Aslanian G.G., Sukhov D.I., Mazalov P.B., Sulyanova E.A. Fractographic study of Co–Cr–Ni–W–Ta alloy samples obtained by selective laser melting. *Trudy VIAM*, 2019, no. 4 (76), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 01, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-4-3-10.
16. Mazalov I.S., Evgenov A.G., Prager S.M. Perspectives of heat resistant structurally stable alloy VZh159 application for additive production of high-temperature parts of GTE. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2016, no. S1, pp. 3–7. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S1-3-7.
17. Zhang B., Li Y., Bai Q. Defect Formation Mechanisms in Selective Laser Melting: A Review. *Chinese Journal of Mechanical Engineering*, 2017, vol. 30, pp. 515–527. DOI: 10.1007/s10033-017-0121-5.
18. Ghossoub J.N., Tang Y.T., Dick-Clerand W.J.B. et al. On the Influence of Alloy Composition on the Additive Manufacturability of Ni-Based Superalloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2022, vol. 53A, pp. 962–983. DOI: 10.1007/s11661-021-06568-z.
19. Sukhov D.I., Petrushin N.V., Zaitsev D.V., Tikhonov M.M. Features of VZhL21 Nickel-base Superalloy Structure Formation During Selective Laser Melting, Vacuum Heat Treatment and Hot Isostatic Compaction. *Metallurgist*, 2019, vol. 63, no. 3–4, pp. 409–421.
20. Marchese G. Study of the Microstructure and Cracking Mechanisms of Hastelloy X Produced by Laser Powder Bed Fusion. *Materials*, 2018, vol. 11 (1), pp. 106. DOI: 10.3390/ma11010106.

21. Martin J.H., Yahata B.D., Hundley J.M. et al. 3D printing of high-strength aluminum alloys. *Nature*, 2017, vol. 549, pp. 365–369.
22. Vrancken B. *Influence of Process Parameters and Alloy Composition on Crack Mitigation in Selective Laser Melting*. Available at: <https://www.osti.gov> (accessed: April 04, 2022).
23. Sabzi H.E., Maeng S., Liang X. et al. Controlling crack formation and porosity in laser powder bed fusion: Alloy design and process optimisation. *Additive Manufacturing*, 2020, vol. 34, art. 101360. DOI: 10.1016/j.addma.2020.101360.
24. Evgenov A.G., Sukhov D.I., Nerush S.V., Rogalev A.M. Mechanical properties and structure of an alloy of the Ni–Cr–W–Mo–Al–Ti–Nb system obtained by selective laser alloying. *Tekhnologiya mashinostroyeniya*, 2016, no. 3, pp. 5–9.
25. Kablov E.N., Evgenov A.G., Mazalov I.S., Shurtakov S.V., Zaitsev D.V., Prager S.M. Structure and properties of EP648 and VZh159 alloys synthesized by selective laser melting after simulation annealing. *Materialovedenie*, 2020, no. 6, pp. 3–10.
26. Evgenov A.G., Rogalev A.M., Nerush S.V., Mazalov I.S. A study of properties of EP648 alloy manufactured by the selective laser sintering of metal powders. *Trudy VIAM*, 2015, no. 2, paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 01, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-2-2-2.
27. Evgenov A.G., Gorbovec M.A., Prager S.M. Structure and mechanical properties of heat resistant alloys VZh159 and EP648, prepared by selective laser fusing. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2016, no. S1, pp. 8–15. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S1-8-15.
28. Ospennikova O.G., Naprienko S.A., Medvedev P.N., Zaitsev D.V., Rogalev A.M. Features of the formation of the structural-phase state of the EP648 alloy during selective laser manufacture. *Trudy VIAM*, 2021, no. 8 (102), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 01, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-8-3-11.
29. Ospennikova O.G., Min M.G., Rogalev A.M., Vadeev V.E. On the chemical composition, structure and mechanical properties of alloy EP648 fabricated by deformation, project die casting and selective laser melting. *Voprosy Materialovedeniya*, 2020, no. 1 (101), pp. 44–54. DOI: 10.22349/1994-6716-2020-101-1-44-54.
30. Zhang J.-S. Creep of Second Phase Particles Strengthened Materials. High Temperature Deformation and Fracture of Materials. Elsevier, 2010, pp. 3–13. DOI: 10.1533/9780857090805.1.3.
31. Baik S.I., Wang S.Y., Liaw P.K., Dunand D.C. Increasing the creep resistance of Fe–Ni–Al–Cr superalloys via Ti additions by optimizing the B2/L21 ratio in composite nano-precipitates. *Acta Materialia*, 2018, vol. 157, pp. 142–154. DOI: 10.1016/j.actamat.2018.07.025.
32. Smallman R.E., Ngan A.H.W. *Modern Physical Metallurgy*: Eighth Edition. Elsevier Inc., 2013, 697 p. DOI: 10.1016/C2011-0-05565-5.

Информация об авторах

Сухов Дмитрий Игоревич, ведущий научный сотрудник, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Капланский Юрий Юрьевич, ведущий инженер, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Рогалев Алексей Михайлович, заместитель начальника лаборатории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Куркин Сергей Эдуардович, инженер 2 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Dmitry I. Sukhov, Chief Researcher, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Yury Yu. Kaplansky, Leading Engineer, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Aleksey M. Rogalev, Deputy Head of Laboratory, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Sergey E. Kurkin, Second Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 08.12.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 14.12.2022.

The article was submitted 08.12.2022; approved and accepted for publication after reviewing 14.12.2022.

Научная статья

УДК 621.762:669.3

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-1-28-38

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОКСИДНОГО СЛОЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛОПОРШКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ МЕДНО-ХРОМИСТЫХ СПЛАВОВ НА ИХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

А.В. Пескова¹, М.М. Бакрадзе¹, М.М. Тихонов¹, И.С. Куко¹

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

Аннотация. Проведено исследование металлопорошковых композиций сплава на основе меди и 0,5–1,0 % (по массе) хрома, полученных методом газовой атомизации. Изучено влияние образовавшегося оксидного слоя на поверхности частиц на технологические свойства порошка. После выполнения селективного лазерного сплавления обнаружено изменение цвета порошка (от медного до фиолетового), а также образование конгломератов, что привело к снижению значений его свойств. Исследованы текучесть и насыпная плотность порошка, а также проведена оценка морфологии частиц металлопорошковых композиций до и после селективного лазерного сплавления.

Ключевые слова: медные сплавы, порошок, атомизация, технологические свойства, насыпная плотность, текучесть, окисление порошков, аддитивные технологии

Для цитирования: Пескова А.В., Бакрадзе М.М., Тихонов М.М., Куко И.С. Исследование влияния оксидного слоя на поверхности частиц металлопорошковых композиций медно-хромистых сплавов на их технологические свойства // Труды ВИАМ. 2023. № 1 (119). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-1-28-38.

Scientific article

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF THE OXIDE LAYER ON THE SURFACE OF PARTICLES METAL-POWDER COMPOSITIONS OF COPPER-CHROMIUM ALLOYS ON THEIR TECHNOLOGICAL PROPERTIES

A.V. Peskova¹, M.M. Bakradze¹, M.M. Tikhonov¹, I.S. Kuko¹

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

Abstract. Researches were carried out metal-powder compositions of the copper-chromium alloy system Cu–(0,5–1,0 %)Cr, obtained by the method of gas atomization. The influence of the formed oxide layer on the surface of particles on the technological properties of the powder has been researched. After the selective laser fusion, a change in the color of the powder from copper to violet was detected, as well as a formation of conglomerates, which led to a decrease in properties. Researches were carried out of fluidity, bulk density, as well as an assessment of the particle morphology were carried out metal-powder compositions before and after selective laser fusion.

Keywords: copper alloys, powder, atomization, technological properties, bulk density, fluidity, powder oxidation, additive manufacturing

For citation: Peskova A.V., Bakradze M.M., Tikhonov M.M., Kuko I.S. Investigation of the influence of the oxide layer on the surface of particles metal-powder compositions of copper-chromium alloys on their technological properties. *Trudy VIAM*, 2023, no. 1 (119), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-1-28-38.

Введение

В настоящее время одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений в промышленном производстве изделий авиационной техники являются аддитивные технологии. Они представляют особый интерес с той точки зрения, что позволяют изготавливать сложнопрофильные изделия за меньший срок и являются менее трудозатратными по сравнению с традиционными технологиями. Кроме того, благодаря топологической оптимизации электронных моделей изделий, получаемых с применением аддитивных технологий, возможно уменьшение массы конечного продукта с сохранением требуемого уровня его эксплуатационных свойств [1–5].

Одним из наиболее востребованных металлов в аддитивном производстве является медь, а также сплавы на ее основе. Изделия, изготавливаемые из сплавов на основе меди и 0,5–1,0 % (по массе) хрома, нашли широкое применение во многих отраслях промышленности [6–9] благодаря высоким показателям теплопроводности ($\lambda \approx 314$ Вт/(м·К)), электропроводности (удельное электросопротивление $\rho \approx 2 \cdot 10^{-6}$ Ом·м), пластичности и прочности.

Большинство деталей из сплавов на основе системы Cu–Cr производят методами литья,ковки и обработкой давлением листового полуфабриката. Однако изготовление сварных сложнопрофильных деталей (например, теплообменных аппаратов с внутренними проточными каналами охлаждения) чрезвычайно дорогостоящий процесс и затруднен из-за особенностей теплофизических и химических свойств медных сплавов [10]. По этой причине перспектива применения аддитивной технологии селективного лазерного сплавления (СЛС) для производства деталей и элементов конструкций со сложными внутренними каналами из порошков медных сплавов вызывает особый интерес в современной промышленности [10–13].

В настоящее время основными способами получения порошков медных сплавов являются восстановление оксидов, электролитический метод и распыление расплава меди потоком воды или газа [14–16].

В процессе восстановления меди из оксидов исходное сырье предварительно измельчают до необходимого размера частиц и восстанавливают в среде угарного газа или водорода. Порошки, получаемые этим методом, имеют остаточную пористость и неправильную форму частиц, что может привести к их неоднородному сплавлению в процессе синтеза.

С помощью электролитического метода медь получают за счет реакции электролиза ее раствора. Недостатками данного метода являются дендритная форма порошков и высокая стоимость их изготовления из-за низкой производительности процесса и больших затрат энергии. Электролитический метод позволяет получать высокочистые по химическому составу порошки, однако с низкими показателями технологических свойств, что не применимо для аддитивных технологий.

Распыление расплава потоком инертного газа – один из наиболее распространенных способов производства металлических порошков. Более 90 % всех металлических порошковых материалов для аддитивных технологий производят именно этим методом. Основными преимуществами данной технологии являются высокий выход годного по порошкам (размер фракций составляет <40 мкм), низкое содержание газовых примесей (O, N), высокий показатель сферичности частиц (>80 % частиц сферической формы), а также возможность варьирования размера фракции получаемых частиц [17, 18].

Металлопорошковые композиции (МПК) на основе сплавов меди в основном изготавливают с помощью технологии распыления расплава потоком инертного газа в вакуумной установке, что позволяет снизить степень загрязнения такими газовыми примесями, как азот и кислород, уменьшить количество газовых пор, а также обеспечить необходимую степень сферичности порошков.

Как известно, из-за технологических особенностей оборудования для аддитивных технологий порошки, применяемые в 3D-печати, должны обладать высокими показателями технологических свойств, таких как текучесть и насыпная плотность. В связи с тем, что наибольшее влияние на значения данных параметров оказывают форма и размер частиц порошка, наибольшее распространение получили МПК, имеющие нормальное распределение частиц (по Гауссу) и обладающие высокими показателями сферичности. Данные параметры в основном зависят от гранулометрического состава и формы частиц порошка, поэтому для аддитивных технологий применяются порошки однородного гранулометрического состава, имеющие сферическую форму. Это обусловлено тем, что при наличии частиц неправильной формы происходит комкование в подающих устройствах принтеров, и показатели текучести ухудшаются. Наблюдается также неравномерное распределение плотности материала по объему и, следовательно, образование усадочных пор в процессе его синтеза. При наличии пор небольшого размера, не выходящих на поверхность синтезированной заготовки, возможно их удаление при помощи горячего изостатического прессования, однако данный способ не позволяет полностью удалить поры размером >40 мкм. При образовании большого количества пор показатели механических свойств снижаются.

В данной работе представлены результаты изучения возможности повторного использования порошков сплава на основе меди и 0,5–1,0 % (по массе) хрома после процессов синтеза заготовок деталей. Проведено исследование изменения технологических свойств порошков в зависимости от степени окисления поверхности частиц, полученной при термическом воздействии на порошок в процессе синтеза материала и его взаимодействии с внешней средой.

Материалы и методы

Материалом данного исследования являлись образцы МПК низколегированного сплава на основе меди и 0,5–1,0 % (по массе) хрома, полученные методом газовой атомизации на установке Hermiga 10/100 VI. После проведения процесса атомизации выполнено отделение мелкодисперсной составляющей порошка (<10 мкм) на установке LNCST-180A, а для отсева порошка с частицами >63 мкм использовали ультразвуковую просеивающую герметичную установку UCSV-V600BS. Образцы порошка отобраны после процесса синтеза заготовок деталей методом СЛС в среде аргона на установке DMP Flex 350 (3DSystems, Бельгия). Данная установка оснащена системой предварительного трехступенчатого вакуумирования и YLR-волоконным лазером мощностью 500 Вт. Далее на виброгрохоте от образцов повторно отделили частицы размером >63 мкм для оценки возможности их повторного использования.

После процесса синтеза заготовок деталей порошок, подвергшийся термическому воздействию в непосредственной близости от мест прохождения лазера, приобрел характерные фиолетовые и красные оттенки. На рис. 1 представлена МПК после синтеза. Следует отметить, что по мере отдаления от мест термического влияния лазера порошок меняет цвет от фиолетового до стандартного цвета порошка меди.



Рис. 1. Фотографии порошка сплава на основе меди и 0,5–1,0 % (по массе) хрома в камере установки DMP Flex 350 (3DSystems, Бельгия) после процесса синтеза

Появление красного и фиолетового оттенков у частиц меди свидетельствует об образовании оксида меди (I) Cu_2O . Данный оксид обычно имеет красный цвет и образуется по реакции $4\text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O}$ (температура начала реакции 200 °С) при недостатке кислорода; фиолетовый оттенок, в свою очередь, обусловлен увеличением толщины оксидной пленки. Вследствие нахождения порошка в зоне термического воздействия и недостатка кислорода (процесс проходил в инертной атмосфере аргона со степенью чистоты 99,8 %) началась химическая реакция образования оксида меди. Мелкодисперсные порошки имеют более высокую степень химической активности, чем литой материал, благодаря большей площади поверхности, что объясняет образование оксидов на поверхности частиц при сравнительно небольших энергетических затратах.

В данном исследовании рассматривается влияние величины степени окисления порошка сплава на основе меди и 0,5–1,0 % (по массе) хрома на такие показатели его технологических свойств, как насыпная плотность и текучесть. Использовались порошки фракционного состава размером 10–63 мкм (применяемые в дальнейшем для процессов СЛС), имеющие различные степени окисления поверхности частиц.

Внешний вид порошков представлен на рис. 2. Три образца имеют разную степень окисления в зависимости от их расположения на платформе построения и расстояния от места сплавления лазером заготовок деталей.



Рис. 2. Внешний вид образцов металлопорошковой композиции сплава на основе меди до процесса синтеза (а) и после него (б, в) на установке DMP Flex 350

Фактическое содержание кислорода в образцах порошка определяли на установке LECO TC600. Изображения структуры частиц МПК получали методом растровой электронной микроскопии на микроскопе Hitachi SU8010 [19]. Определение текучести и насыпной плотности порошка проводили при помощи калиброванной воронки (прибора Холла) по методу, установленному в ГОСТ 20899–98 и ГОСТ 19440–94. Рассев производили на виброгрохоте в соответствии с ГОСТ 18318–94. Гранулометрический состав образцов МПК определяли на установке лазерной дифракции Mastersizer 3000E. Определение количества влаги на поверхности частиц осуществляли гравиметрическим методом на установке MS-70 по ГОСТ 18317–94.

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

Результаты и обсуждение

Для оценки влияния степени окисления поверхности частиц МПК на уровень технологических свойств определены показатели текучести и насыпной плотности порошков гранулометрического состава размером 10–63 мкм. На рис. 3 представлены гистограммы распределения размеров частиц по объемным долям, а также показатели диаметра частиц D_{10} , D_{50} и D_{90} образцов порошка до и после синтеза.

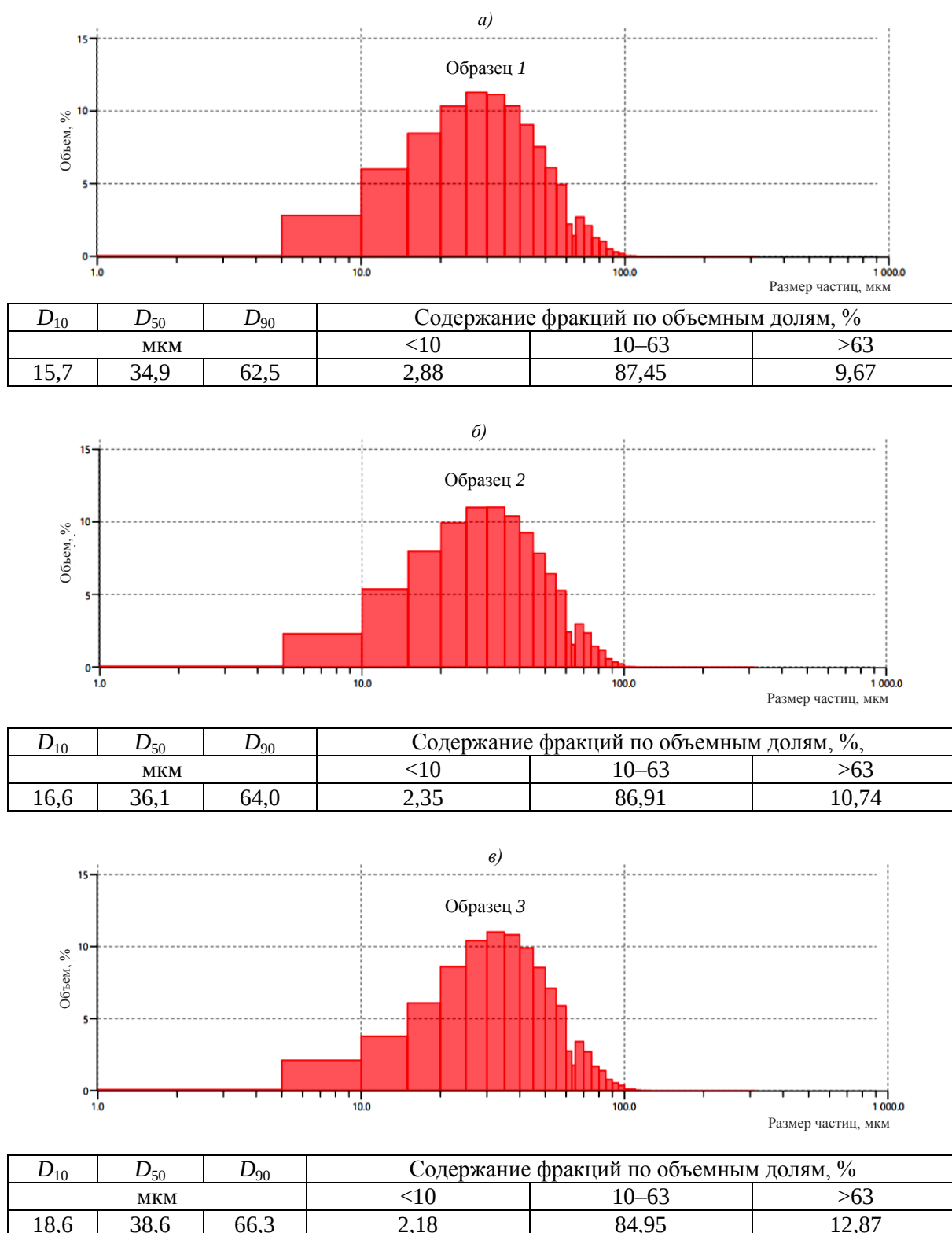


Рис. 3. Гистограммы и таблицы распределения по объемным долям размеров частиц порошка до процесса синтеза (а) и после него (б, в)

Полученные данные показывают, что произошло незначительное увеличение среднего размера частиц (D_{50}) с 34,9 до 38,6 мкм. Это связано со сплавлением некоторых частиц порошка в зоне непосредственного контакта с лазером.

В процессе синтеза за счет микровзрывов в зоне сплавления порошка некоторые частицы из ванны расплава выбрасывает в соседний порошковый слой [20]. Такие частицы, как правило, имеют неправильную форму, так как при синтезе не успевают получить необходимое количество энергии для расплавления и спекания с соседними частицами. Морфология таких частиц приведена на рис. 4, а. Кроме того, увеличение их среднего размера характеризуется образованием сателлитов при реакции окисления между частицами среднего размера и частицами, имеющими размер <20 мкм (рис. 4, б).

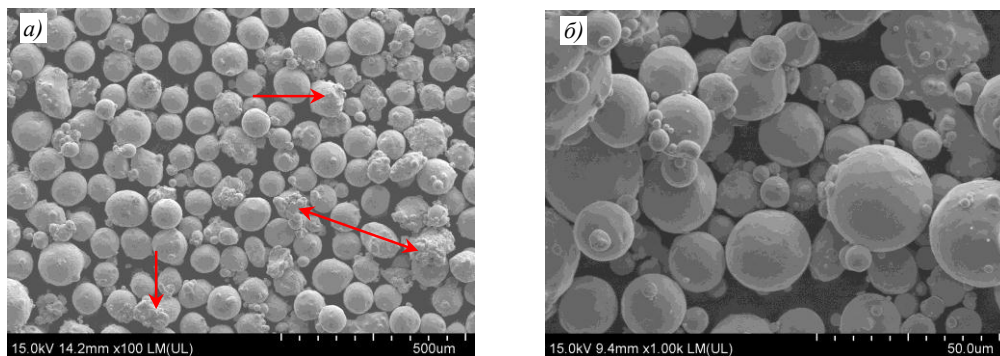


Рис. 4. Морфология частиц порошка сплава на основе меди и 0,5–1,0 % (по массе) хрома после процесса синтеза (образец 3)

Проведена количественная оценка свободной влаги на поверхности порошка с целью определения ее влияния на технологические свойства до и после проведения СЛС. Результаты определения данного параметра представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Количество свободной поверхностной влаги на поверхности образцов
металлопорошковой композиции сплава на основе меди и 0,5–1,0 % (по массе) хрома
до и после проведения селективного лазерного сплавления (СЛС)**

Образцы	Показатель свободной влаги, %
1 (до проведения СЛС)	0,030
2 (после проведения СЛС)	0,025
3 (после проведения СЛС)	0,025

По результатам исследования выявлено снижение количества свободной влаги на поверхности порошка за счет уменьшения химического потенциала частиц, что вызвано увеличением количества образовавшегося оксидного слоя и снижением количества несвязанной меди на поверхности частиц. После образования оксидного слоя на поверхности частиц существенного изменения количества свободной влаги не происходит.

Для оценки количества кислорода, образовавшего оксиды на поверхности частиц, использовали метод плавления в потоке инертного газа на установке LECO TC600. Результаты определения содержания кислорода в порошке представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Содержание кислорода в образцах металлопорошковой композиции сплава
на основе меди и 0,5–1,0 % (по массе) хрома до и после проведения
селективного лазерного сплавления (СЛС)**

Образцы	Содержание кислорода, % (по массе)
1 (до проведения СЛС)	0,035
2 (после проведения СЛС)	0,060
3 (после проведения СЛС)	0,250

Видно, что изменение цвета порошка также связано с увеличением количества кислорода. Повышение его содержания приводит к увеличению толщины оксидной пленки на поверхности частиц и, соответственно, к изменению цвета. Таким образом, наблюдается зависимость степени окисления порошка от его непосредственного контакта с лазером (от расстояния между ними). Это свидетельствует об инициации реакции окисления частиц за счет энергии, поступившей от лазера.

На рис. 5 представлены изображения морфологии частиц исследуемых МПК, полученные на растровом электронном микроскопе.

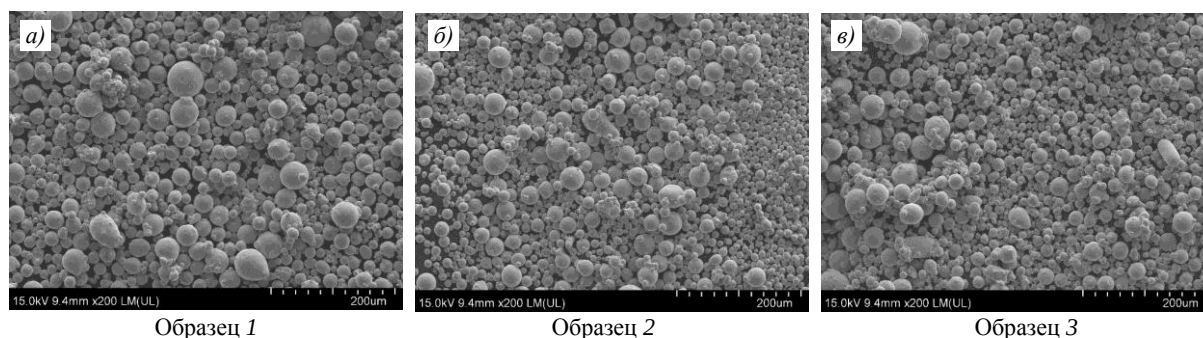


Рис. 5. Морфология частиц образцов порошка сплава на основе меди и 0,5–1,0 % (по массе) хрома до процесса синтеза (а) и после него (б, в)

Видно, что у образцов порошка после процесса синтеза увеличивается количество конгломератов. Это вызвано образованием химических связей между частицами в виде оксидных менисков. Такие конгломераты за счет своей неправильной формы и больших размеров приводят к снижению показателей текучести и повышению значений насыпной плотности, что подтверждается данными, представленными на рис. 1 и в табл. 3, где приведены результаты данных видов испытаний.

Таблица 3

Результаты определения показателей текучести и насыпной плотности в образцах металлопорошковой композиции сплава на основе меди и 0,5–1,0 % (по массе) хрома до и после проведения селективного лазерного сплавления (СЛС)

Образцы	Текучесть, с	Насыпная плотность г/см ³
1 (до проведения СЛС)	15,0	4,53
	15,2	4,51
	15,2	4,52
2 (после проведения СЛС)	16,4	4,42
	16,2	4,41
	16,4	4,42
3 (после проведения СЛС)	17,2	4,35
	17,2	4,29
	17,2	4,30

Как известно, на технологические свойства порошка существенное влияние оказывает свободная поверхностная влага. Для исключения данного фактора проведена сушка исследуемых образцов в вакуумном шкафу при температуре 110 °С в течение 8 ч. Такая температура выбрана для исключения протекания реакции образования оксидов меди на поверхности частиц.

После проведения сушки измерены показатели текучести и насыпной плотности. Результаты приведены в табл. 4.

Таблица 4

**Результаты определения показателей текучести и насыпной плотности
в образцах металлопорошковой композиции сплава
на основе меди и 0,5–1,0 % (по массе) хрома после процесса сушки**

Образцы	Текучесть, с	Насыпная плотность г/см ³
1 (до процесса синтеза)	15,6	4,53
	15,6	4,51
	15,4	4,52
2 (после процесса синтеза)	17,2	4,42
	17,0	4,41
	17,0	4,42
3 (после процесса синтеза)	18,0	4,35
	17,8	4,29
	18,0	4,30

По результатам исследований наблюдается незначительное увеличение показателей текучести. Это значит, что даже при сравнительно низких температурах (110 °С) происходит реакция последующего окисления, но с гораздо меньшей интенсивностью. Из полученных данных также следует, что присутствующая свободная влага на поверхности частиц в малых количествах не оказывает существенного влияния на показатели текучести и насыпной плотности, но способствует продолжению реакций окисления на поверхности частиц.

Результаты проведенных исследований показывают, что наблюдается деградация технологических характеристик порошка в зависимости от степени окисления поверхностного слоя, а также за счет формирования конгломератов. На рис. 6 представлены зависимости насыпной плотности и текучести от содержания кислорода на поверхности частиц.

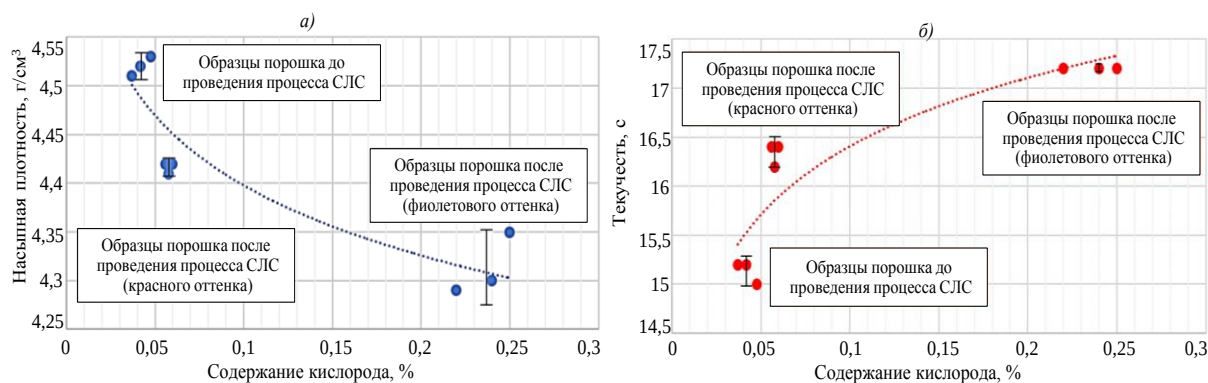


Рис. 6. Зависимость насыпной плотности (а) и текучести (б) металлопорошковой композиции сплава на основе меди и 0,5–1,0 % (по массе) хрома от содержания кислорода на поверхности частиц

Заключения

Увеличение содержания кислорода в порошке сплава на основе меди и 0,5–1,0 % (по массе) хрома после проведения СЛС приводит к увеличению значений текучести и к снижению показателей насыпной плотности.

После процесса синтеза в порошках данного сплава происходит увеличение среднего размера частиц D_{50} в МПК с фракциями размером 10–63 мкм с 34,9 до 38,6 мкм.

При поверхностном окислении частиц образуется большое количество конгломератов, что приводит к снижению показателей текучести и повышению значений насыпной плотности.

Воздействие температуры (~110 °C) приводит к дальнейшей реакции окисления порошков и ухудшению их технологических свойств, однако процесс окисления происходит менее интенсивно по сравнению с температурами, возникающими в процессе синтеза.

Дальнейшие работы по исследованию технологических свойств окисленных порошков сплава на основе меди и 0,5–1,0 % (по массе) хрома после проведения СЛС будут направлены на изучение их влияния на механические и физические свойства синтезируемых деталей.

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

Список источников

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Аддитивные технологии – доминанта национальной технологической инициативы // *Интеллект и технологии*. 2015. № 2 (11). С. 52–55.
3. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения // *Защита и безопасность*. 2014. № 4. С. 28–29.
4. Оспенникова О.Г. Стратегия развития жаропрочных сплавов и сталей специального назначения, защитных и теплозащитных покрытий // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № 5. С. 19–36.
5. Каблов Е.Н. Материалы и технологии ВИАМ для «Авиадвигателя» // *Пермские авиационные двигатели: информ. бюл.* 2014. № 31. С. 43–47.
6. Wan X., Xie W., Chen H. et al. First-principles study of phase transformations in Cu–Cr alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. Vol. 862. Art. 158531.
7. Fu H., Xu S., Li W. Effect of rolling and aging processes on microstructure and properties of Cu–Cr–Zr alloy // *Materials Science and Engineering A*. 2017. Vol. 700. P. 107–115.
8. Shan L., Wang X., Chang Y., Wang Y. Improving the mechanical performance of Cu[сбнд]Cr alloy by dissolving Cu in the Cr second phase // *Materials Characterization*. 2021. Vol. 176. Art. 111104.
9. Xia C., Zhang W., Kang Zh. et al. High strength and high electrical conductivity Cu–Cr system alloys manufactured by hot rolling-quenching process and thermomechanical treatments // *Materials Science and Engineering A*. 2012. Vol. 538. P. 295–301.
10. Jha K., Neogy S., Kumar S. et al. Correlation between microstructure and mechanical properties in the age-hardenable Cu–Cr–Zr alloy // *Journal of Nuclear Materials*. 2021. Vol. 546. Art. 152775.
11. Zhang Y., Volinsky A., Train H. et al. Aging behavior and precipitates analysis of the Cu–Cr–Zr–Ce alloy // *Materials Science and Engineering A*. 2016. Vol. 650. P. 248–253.
12. Chbihi A., Sauvage X., Blavette D. Atomic scale investigation of Cr precipitation in copper // *Acta Materialia*. 2012. No. 11. Vol. 60. P. 4575–4585.
13. Бакрадзе М.М., Пескова А.В., Капланский Ю.Ю. Влияние термической пост-обработки на текстуру и анизотропию свойств конструкционного сплава системы Cu–Cr, полученного с помощью селективного лазерного сплавления // *Авиационные материалы и технологии*. 2022. № 1 (66). Ст. 01. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 15.08.2022). DOI: 10.108577/2713-0193-2022-0-1-3-16.
14. Кипарисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия. М.: Металлургия, 1980. 496 с.
15. Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства, области применения: справочник. Киев: Наукова думка, 1985. 624 с.
16. Порошки цветных металлов: справочник / под ред. С.С. Набойченко. М.: Металлургия, 1997. 542 с.

17. Каблов Е.Н., Евгенов А.Г., Рыльников В.С., Афанасьев-Ходыкин А.Н. Исследование мелко-дисперсных порошков припоев для диффузионной вакуумной пайки, полученных методом атомизации расплава // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер.: Машиностроение. 2011. № SP2. С. 79–87.
18. Волков А.М., Шестакова А.А., Бакрадзе М.М. Сравнение гранул, полученных методами газовой атомизации и центробежного распыления литых заготовок, с точки зрения применения их для изготовления дисков ГТД из жаропрочных никелевых сплавов // Труды ВИАМ. 2018. № 11 (71). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.08.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-11-12-19.
19. Денисова В.С., Лонский С.Л., Куршев Е.В., Малинина Г.А. Исследование структурообразования реакционноотверждаемых покрытий методом сканирующей электронной микроскопии // Труды ВИАМ. 2019. № 4 (76). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 07.08.22). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-4-76-87.
20. Евгенов А.Г., Шуртаков С.В., Прагер С.М., Малинин Р.Ю. К вопросу о разработке универсальной расчетной методики оценки деградации оборотных металлических порошковых материалов в зависимости от цикличности использования в процессе селективного лазерного сплавления // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 4 (61). С. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-3-11.

References

1. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Kablov E.N. Additive technologies – the dominant of the national technological initiative. *Intellekt i tekhnologii*, 2015, no. 2 (11), pp. 52–55.
3. Kablov E.N. New generation materials. *Zashchita i bezopasnost*, 2014, no. 4, pp. 28–29.
4. Ospennikova O.G. Strategy of development of hot strength alloys and steels special purpose, protective and heat-protective coverings. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2012, no. S, pp. 19–36.
5. Kablov E.N. VIAM materials and technologies for Aviadvigatel. *Permskiye aviatsionnye dvigateli*, 2014, no. 31, pp. 43–47.
6. Wan X., Xie W., Chen H. et al. First-principles study of phase transformations in Cu–Cr alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, vol. 862, art. 158531.
7. Fu H., Xu S., Li W. Effect of rolling and aging processes on microstructure and properties of Cu–Cr–Zr alloy. *Materials Science and Engineering A*, 2017, vol. 700, pp. 107–115.
8. Shan L., Wang X., Chang Y., Wang Y. Improving the mechanical performance of Cu[сbnd]Cr alloy by dissolving Cu in the Cr second phase. *Materials Characterization*, 2021, vol. 176, art. 111104.
9. Xia C., Zhang W., Kang Zh. et al. High strength and high electrical conductivity Cu–Cr system alloys manufactured by hot rolling-quenching process and thermomechanical treatments. *Materials Science and Engineering A*, 2012, vol. 538, pp. 295–301.
10. Jha K., Neogy S., Kumar S. et al. Correlation between microstructure and mechanical properties in the age-hardenable Cu–Cr–Zr alloy. *Journal of Nuclear Materials*, 2021, vol. 546, art. 152775.
11. Zhang Y., Volinsky A., Train H. et al. Aging behavior and precipitates analysis of the Cu–Cr–Zr–Ce alloy. *Materials Science and Engineering A*, 2016, vol. 650, pp. 248–253.
12. Chbihi A., Sauvage X., Blavette D. Atomic scale investigation of Cr precipitation in copper. *Acta Materialia*, 2012, no. 11, vol. 60, pp. 4575–4585.
13. Bakradze M.M., Peskova A.V., Kaplansky Yu.Yu. Influence of thermal post-treatment on the texture and anisotropy of mechanical properties in the Cu–Cr construction alloy manufactured by laser powder bed fusion. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 1 (66), paper no. 01. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: August 15, 2022). DOI: 10.18577/2071-9140-2022-0-1-3-16.
14. Kiparisov S.S., Libenson G.A. *Powder metallurgy*. Moscow: Metallurgiya, 1980, 496 p.

15. *Powder metallurgy. Materials, technology, properties, applications: a reference book.* Kyiv: Naukova dumka, 1985, 624 p.
16. *Powders of non-ferrous metals: reference book.* Ed. S.S. Naboychenko. Moscow: Metallurgiya, 1997, 542 p.
17. Kablov E.N., Evgenov A.G., Ryl'nikov V.S., Afanasiev-Khodykin A.N. Investigation of fine-dispersed solder powders for diffusion vacuum soldering, obtained by melt atomization. *Vestnik MGTU im. N.E. Bauman. Ser.: Mashinostroyenie*, 2011, no. SP2, pp. 79–87.
18. Volkov A. M., Shestakova A. A., Bakradze M. M. The comparison of powder produced by gas atomization and by plasma rotate electrode process in the point of production disk billets from Ni-base superalloys. *Trudy VIAM*, 2018, no. 11 (71), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 08, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-11-12-19.
19. Denisova V.S., Lonskii S.L., Kurshev E.V., Malinina G.A. Investigation of structure formation of reaction cured coatings by scanning electron microscopy. *Trudy VIAM*, 2019, no. 4 (76), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 07, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-4-76-87.
20. Evgenov A.G., Shurtakov S.V., Prager S.M., Malinin R.Yu. On the development of a universal calculation method for assessing the degradation of recycled metal powder materials, depending on the cyclicity of use in the selective laser melting process. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 4 (61), pp. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-3-11.

Информация об авторах

Пескова Анастасия Васильевна, инженер 2 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Бакрадзе Михаил Михайлович, заместитель генерального директора по металлическим материалам, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Тихонов Михаил Максимович, начальник сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Куко Иван Сергеевич, инженер 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Anastasia V. Peskova, Second Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Mikhail M. Bakradze, Deputy Director General for metallic materials, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Mikhail M. Tikhonov, Head of Sector, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Ivan S. Kuko, First Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 06.10.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 17.11.2022.

The article was submitted 06.10.2022; approved and accepted for publication after reviewing 17.11.2022.

Научная статья

УДК 620.1

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-1-39-49

ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ ХОЛОДНОДЕФОРМИРОВАННЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ ИЗ Al–Li-СПЛАВОВ ПОСЛЕ РАЗЛИЧНЫХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

Е.А. Лукина¹, С.А. Наприенко¹, М.А. Горбовец¹, Д.В. Зайцев¹, Ю.С. Оглодкова¹

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

Аннотация. Методами рентгеноструктурного анализа, оптической и электронной микроскопии исследованы структура и фазовый состав прессованных полуфабрикатов из двух партий сплава 1420 в состояниях после естественного и искусственного старения. Определены механические свойства, размеры и характер выделения упрочняющих фаз, проанализированы значения периодов решетки матрицы и фазы прессованных профилей сплава 1420. Проведен сравнительный, структурный анализ с холоднокатаными полуфабрикатами сплава 1424 – после старения, а также дополнительных, длительных низкотемпературных нагревов.

Ключевые слова: Al–Li-сплавы, старение, нагревы, излом, δ' -фаза, S_1 -фаза, период решетки, механические свойства, просвечивающая электронная микроскопия, растровая электронная микроскопия

Для цитирования: Лукина Е.А., Наприенко С.А., Горбовец М.А., Зайцев Д.В., Оглодкова Ю.С. Изменения структурно-фазового состояния холоднодеформированных полуфабрикатов из Al–Li-сплавов после различных низкотемпературных воздействий // Труды ВИАМ. 2023. № 1 (119). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-1-39-49.

Scientific article

CHANGES IN THE STRUCTURAL AND PHASE STATE OF COLD-FORMED SEMI-FINISHED PRODUCTS FROM Al–Li-ALLOYS AFTER VARIOUS LOW-TEMPERATURE EFFECTS

E.A. Lukina¹, S.A. Naprienko¹, M.A. Gorbovets¹, D.V. Zaitsev¹, Yu.S. Oglochkova¹

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

Abstract. The structure and phase composition of pressed semi-finished products from two batches of alloy 1420 in states after natural and artificial aging have been studied by x-ray diffraction analysis, optical and electron microscopy. The mechanical properties, dimensions and character of the separation of the hardening phases are determined, the values of the lattice periods of the matrix and the phase of the pressed profiles of alloy 1420 are analyzed. A comparative structural analysis was carried out with cold-rolled semi-finished products of alloy 1424 – after aging, as well as additional, long-term low-temperature heating.

Keywords: Al–Li-alloys, aging, heating, fracture, δ' -phase, S_1 -phase, lattice period, mechanical properties, transmission electron microscopy, scanning electron microscopy

For citation: Lukina E.A., Naprienko S.A., Gorbovets M.A., Zaitsev D.V., Oglochkova Yu.S. Changes in the structural and phase state of cold-formed semi-finished products from Al–Li-alloys after various low-temperature effects. *Trudy VIAM*, 2023, no. 1 (119), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-1-39-49.

Введение

Алюминий-литиевые сплавы системы Al–Mg–Li [1–7] являются весьма перспективными для применения в самолето- и вертолетостроении благодаря хорошему сочетанию механических свойств, малой плотности и повышенного модуля упругости. Снижение массы – одна из наиболее актуальных задач конструирования летательных аппаратов, которая эффективно решается заменой широко применяемого алюминиевого сплава Д16 на алюминий-литиевые сплавы. Однако Al–Li-сплавам свойственен один недостаток – низкая пластичность в состоянии максимальной прочности.

Сплав 1420 принадлежит к сплавам первого и начала второго поколения и характеризуется невысокой технологичностью при изготовлении полуфабрикатов и деталей, особенно при холодной пластической деформации. Сплавы третьего поколения отличаются пониженным содержанием Li и дополнительным легированием Zn, к этому классу можно отнести сплав 1424. Эти сплавы характеризуются повышенными технологичностью при деформации и вязкостью разрушения.

Помимо ограничения содержания лития, для повышения пластичности также используют легирование (в первую очередь Cu и Mg), которое влияет на характер распада твердого раствора [2].

Все промышленные Al–Li-сплавы характеризуются высоким легированием и сложностью фазовых превращений при старении. Структура полуфабрикатов из сплавов Al–Li, которая характеризуется высокой плотностью выделений стабильных фаз на границах зерен и наличием пограничных свободных от выделений зон, строчечным расположением избыточных фаз влияет на уровень коррозионной стойкости, пластичности и вязкости разрушения.

Сочетание пониженной плотности, высокого модуля упругости, высокой коррозионной стойкости и свариваемости определяет большое практическое значение сплава 1420. Применение сплава 1420 взамен дюралюмина Д16 обеспечивает снижение массы конструкций на 10–12 % [6, 7].

Вместе с тем сплав 1420 более чувствителен к концентраторам напряжений (чем сплав Д16) и характеризуется значительной анизотропией механических свойств. Неравномерность механических свойств в полуфабрикатах вообще свойственна алюминий-литиевым сплавам 1420 и 1424 и в значительной степени зависит от характера микроструктуры и неравномерного распределения упрочняющих фаз. На прессованных полуфабрикатах сплава 1420 (профилях и прутках) анизотропия свойств проявляется в большей степени по пределу текучести. В то же время известно, что кристаллографическая текстура оказывает существенное влияние на анизотропию свойств [6].

Для формирования в различных полуфабрикатах регламентированной микроструктуры (от нерекристаллизованной до полностью рекристаллизованной) в зависимости от требуемого уровня механических свойств в Al–Li-сплавы вводят элементы антирекристаллизаторы и редкоземельные элементы, в том числе Zr и Sc, оказывающие сильное влияние на формирование микроструктуры в полуфабрикатах при их изготовлении. Например, добавки Sc в Al–Li-сплавы приводят к измельчению зерна и активируют субструктурное упрочнение [8, 9], а также препятствуют огрублению основной упрочняющей фазы Al_3Li за счет уменьшения коэффициента диффузии [10]. Вместе с тем в структуре уже при гомогенизационном отжиге образуются композиционные частицы $Al_3(Zr, Sc)$, которые могут оказывать упрочняющее влияние на микроструктуру и являться местами для гетерогенного зарождения δ' -фазы при старении.

В связи с тем, что алюминиевые сплавы, легированные литием, отличаются сложностью фазового состава, возникают проблемы, связанные со стабильностью

свойств при эксплуатации в результате длительных низкотемпературных нагревов. Основной упрочняющей фазой для таких Al–Li-сплавов, как 1420 и 1424, является $\delta'(\text{Al}_3\text{Li})$ -фаза. По оценочным данным, после искусственного старения твердый раствор может быть пересыщен при температуре 20 °C по Li – до 0,5 % (по массе). Вследствие чего при длительном старении в ходе низкотемпературных эксплуатационных нагревов твердый раствор данных сплавов может дораспадаться с выделением мелкодисперсной δ' -фазы, химический состав которой отличается от исходной $\delta'(\text{Al}_3\text{Li})$ -фазы [11–13]. Кроме того, Li – химически активный элемент, обладающий высокой диффузионной подвижностью, что облегчает его миграцию к границам зерен при циклических нагрузках и разогревах при эксплуатации [2].

Таким образом, структурно-фазовые факторы, отвечающие за стабильность свойств, оказывают существенное влияние на характеристики трещиностойкости, вязкости разрушения, коррозионной стойкости и требуют повышенного внимания и системного изучения [14–17]. Цель данной работы – изучение структурно-фазового состояния холоднодеформированных полуфабрикатов из Al–Li-сплавов марок 1420 и 1424 после длительных низкотемпературных воздействий и естественного старения.

Материалы и методы

В качестве объектов исследования взяты образцы прессованного профиля из сплава 1420 и листа из сплава 1424 толщиной 4,5 мм. Профиль из сплава 1420 исследован после естественного старения в течение 10 лет. С целью проведения сравнения структуры и фазового состава сплава 1420 непосредственно после искусственного и естественного старения произведены перезакалка и старение образцов по режиму ТГ1. Для сплава 1424 в качестве предварительного старения выбрано разработанное в работе [6] трехступенчатое старение в интервале температур 85–120 °C, которое обеспечивает термическую стабильность по показателю вязкости разрушения при низкотемпературном (85 °C) нагреве до 3000 ч. Изучена структура листов из сплава 1424 в ходе дополнительных нагревов при температуре 85 °C длительностью от 1000 до 7500 ч.

Определение химического состава материала выполнили на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой Agilent 5100.

Для испытаний при растяжении изготовлены образцы профилей шириной 10 мм и толщиной, соответствующей толщине профиля (~2 мм), и длиной рабочей части, составляющей 30 мм. Испытание при растяжении образцов проводили на испытательной машине Zwick/Roell Z030 в соответствии с ГОСТ 11701–84.

Фрактографические и микроструктурные исследования проводили методами оптической и растровой электронной микроскопии на металлографическом комплексе фирмы Olympus и растровом микроскопе Zeiss EVO MA10.

Исследования фазового состава и параметров кристаллической решетки обнаруженных фаз проводили с применением многофункционального дифрактометра EMPYREAN фирмы PanAlytical. Регистрацию дифрактограмм проводили в монохроматическом $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении в геометрии Брэгга–Брентано. Расшифровку дифрактограмм для рентгенофазового анализа проводили с помощью специализированной программы HighScore+ и базы данных PDF-2 2014.

Исследования зеренной структуры, фазовый анализ и локальный рентгеноспектральный анализ проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе Tescan G2 F20 S-TWIN фирмы FEI, оснащенном энергодисперсионным анализатором X-Max 80T с разрешением 122 эВ.

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

Результаты

Результаты механических испытаний показали, что пределы прочности и текучести образцов из сплава 1420 после естественного старения на 25–35 % превышают уровень характеристик образцов непосредственно после перезакалки и старения по режиму ТГ1 (табл. 1). В ходе длительных нагревов, имитирующих эксплуатационные, механические свойства прессованных профилей из сплава 1424 также изменяются, однако данные изменения составляют 5–10 %.

Таблица 1

**Механические характеристики прессованных профилей
из алюминий-литиевых сплавов после 10 лет естественного старения (е.с.)
(средние значения) и длительных низкотемпературных нагревов (ТГ1)**

Сплав	Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа		Предел прочности σ_B , МПа		Относительное удлинение δ_5 , %	
	после ТГ1	после 10 лет е.с.	после ТГ1	после 10 лет е.с.	после ТГ1	после 10 лет е.с.
1420	305	382	475	550	10,5	6,1
1424	Б/н	85 °С + 1000 ч	Б/н	85 °С + 1000 ч	Б/н	85 °С + 1000 ч
	340	340	440	460	9,5	8,0

Примечание. Б/н – без нагрева.

Образцы прессованного профиля из сплава 1420 и листа из сплава 1424 имеют частично рекристаллизованную и преимущественно нерекристаллизованную структуру соответственно (рис. 1).

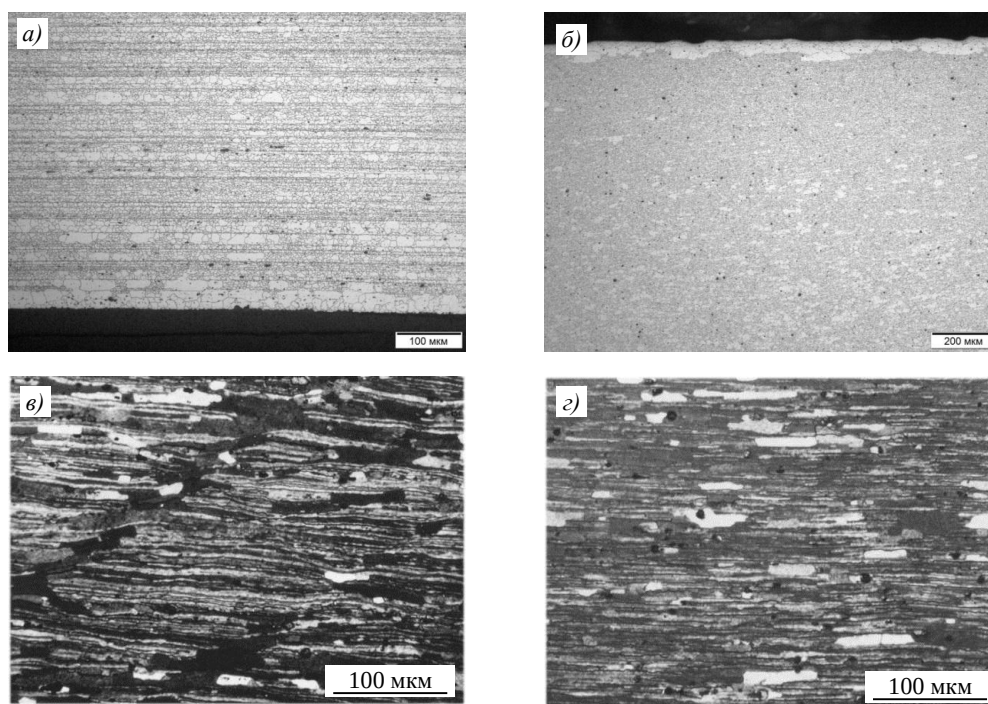


Рис. 1. Микроструктура профиля из сплава 1420 (а, б) и холоднокатаного листа сплава 1424 (в, г) в продольном (а, в) и поперечном (б, г) направлениях

С применением рентгеновского анализа установлен фазовый состав сплавов 1420 и 1424. Выявлены следующие фазы: Al – твердый раствор, δ' (Al₃Li), S₁(Al₂LiMg). На рентгенограммах исследуемых сплавов в искусственно состаренном состоянии форма линий, принадлежащих δ' -фазе, близка к симметричной. После длительных низкотемпературных нагревов, а также естественного старения наблюдается асимметрия

рентгеновских линий $(100)_{\delta'}$, $(110)_{\delta'}$ и $(210)_{\delta'}$ δ' -фазы. Данная асимметрия направлена в сторону малых углов (рис. 2).

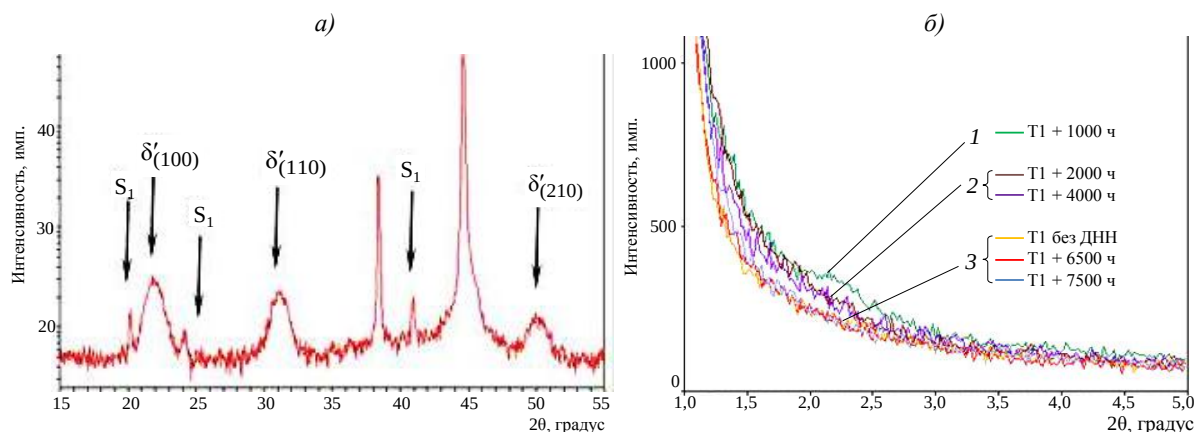


Рис. 2. Исследования профиля рентгеновских линий сплава 1424: рентгенограммы, после трехступенчатого старения при температуре 85 °С в течение 2000 ч (а) и в области малых брэгговских углов (1–5 градусов) (б) при термообработке по режиму Т1 с различной продолжительностью выдержки (2 и 3 – совпадающие профили; ДНН – длительный низкотемпературный нагрев) [11]

Проведены исследования профилей интенсивности рентгеновских линий для сплава 1424 после нагревов при температуре 85 °С в течение 1000, 2000 и 4000 ч в области малых брэгговских углов – от 1 до 5 градусов. Отмечено дополнительное уширение нулевой рентгеновской линии для выдержек до 2000 ч.

Методом полнопрофильного рентгеновского анализа экспериментального спектра проведено уточнение параметров решетки матрицы и δ' -фазы для сплавов 1424 и 1420. Определение параметра решетки проводили для твердого раствора Al (Fm3m) и фазы Al_3Li (L_{12}). Профиль линии описывается функцией Войта (свертка функций Гаусса и Лоренца). Полученные данные для сплава 1420 приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Значения периодов решетки структурных составляющих
в прессованных профилях из сплава 1420 в различных состояниях**

Состояние	Период решетки a , нм	
	Al	Al_3Li (δ')
После естественного старения в течение 10 лет	0,407321	0,40675
Закаленное	0,407412	0,406413
После естественного старения в течение 10 лет + режим ТГ1	0,407254	0,406418

Аналогичные изменения параметра решетки фазы и матрицы в ходе имитационных нагревов характерны и для сплава 1424.

Следует отметить изменение периода решетки твердого раствора в зависимости от состояния материала. Максимальные значения периода решетки характерны для состояния после закалки. Кроме того, наблюдаются изменения периода решетки δ' -фазы.

Исследования светлопольными методами просвечивающей микроскопии образцов прессованных профилей из сплава 1420 показали, что структура субзеренная с размером субзерен от 2 до 4 мкм (рис. 3, б). Для участка с нерекристаллизованной структурой характерна высокая плотность дислокаций и большое количество малоугловых границ, что свидетельствует о достаточной степени наклепа.

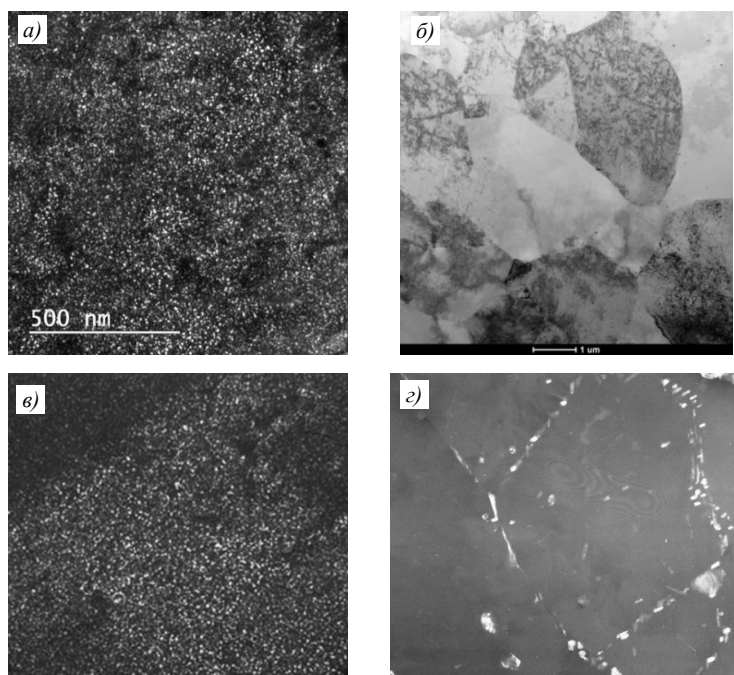


Рис. 3. Выделения δ' -фазы для сплава 1420 после длительного естественного старения (а) и сплава 1424 после нагрева при температуре 85 °С в течение 4000 ч (б); б – субзеренная структура сплава 1420; в – темнопольное изображение выделений S_1 -фазы

В структуре образцов из сплава 1420 после длительного естественного старения и из сплава 1424 после применения нагрева 1000 ч и более наблюдаются как отдельные дискретные выделения S_1 -фазы (Al_2LiMg) на границах и стыках зерен, так и однородно распределенные вдоль границ (рис. 3, в). На стыках зерен данные частицы более крупные – размером 0,5–1 мкм.

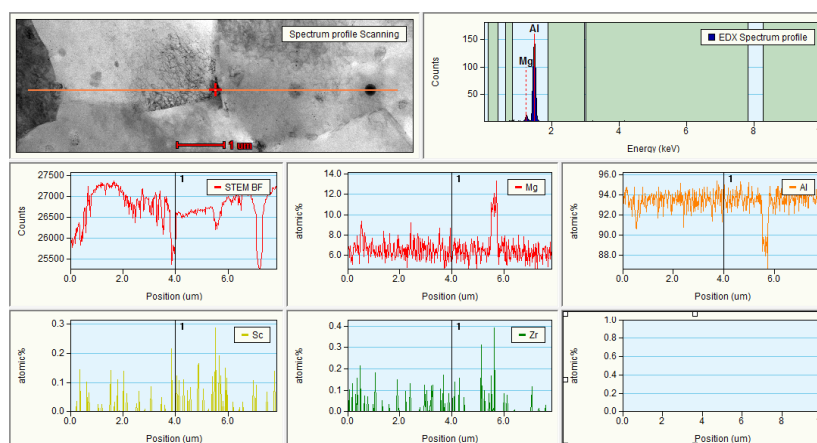


Рис. 4. Локальный рентгеноспектральный анализ образцов из сплава 1420, выделения S_1 -фазы на границе зерна и внутри зерен

Темнопольные дифракционные исследования фазово-структурного состояния позволили выявить δ' -фазу (Al_3Li) – основную упрочняющую фазу, характерную для сплавов 1420 и 1424. Данная фаза распределена в структуре образцов с высокой плотностью по объему зерна (рис. 3, а, б). Частицы местами образуют скопления, межфазные границы выражены не явно. Средний размер частиц составляет $\sim(7\text{--}10)$ нм. Следует отметить наличие более мелкой (1–2 нм) фракции частиц, присутствующих в структуре

образцов из сплавов 1420 и 1424 как после длительного естественного старения, так и после низкотемпературных имитационных нагревов.

В объеме зерен наблюдаются частицы дисперсоидов сферической формы, в состав которых входят Zr и Sc (рис. 4).

После перезакалки и старения в структуре сплава 1420 наблюдаются частицы S_1 -фазы (Al_2LiMg) с отдельными дискретными выделениями на границах и стыках зерен (рис. 5 и 6). Частицы δ' -фазы (Al_3Li) равномерно распределены по объему зерна, средний размер частиц δ' -фазы составляет $\sim(3-4)$ нм (рис. 5, б).

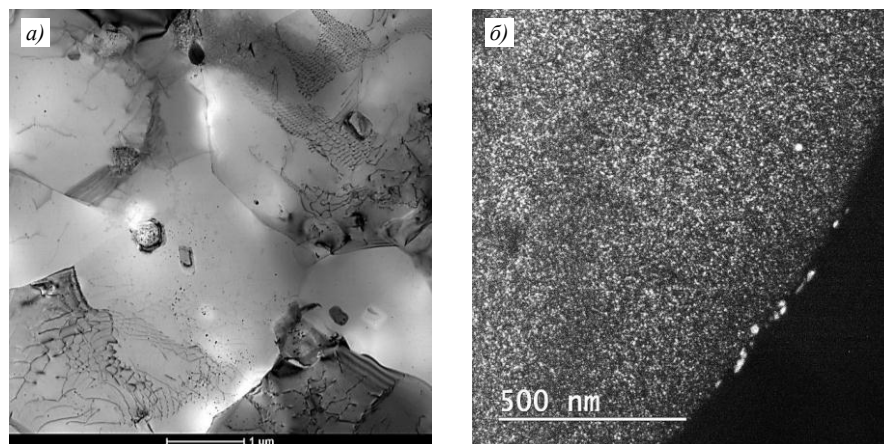


Рис. 5. Субзеренная структура (а) и выделения δ' -фазы (б) в образцах из прессованного профиля сплава 1420 после перезакалки и старения

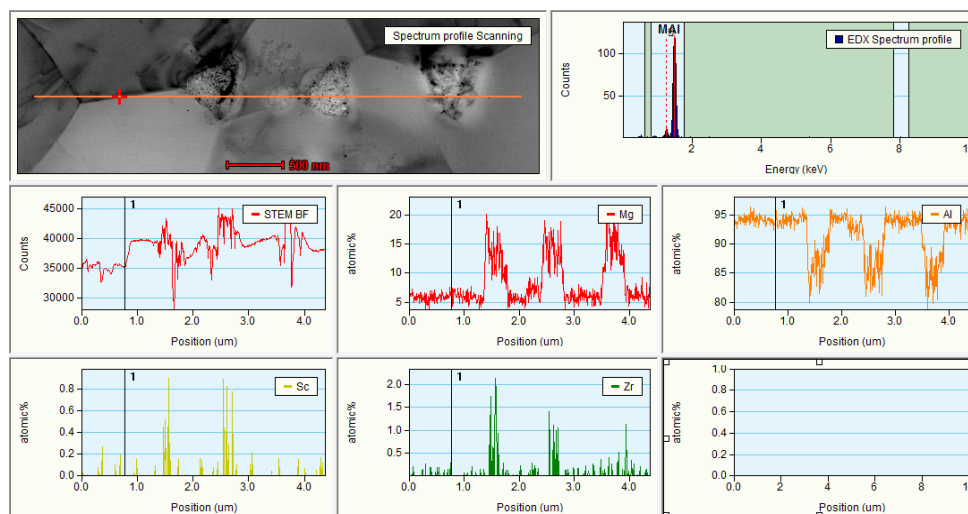


Рис. 6. Локальный рентгеноспектральный анализ структуры образцов профилей после повторной термообработки

Результаты фрактографических исследований образцов прессованных профилей из сплава 1420 после длительного естественного старения, испытанных при растяжении, показали, что поверхность излома представлена хрупким межзеренным разрушением (рис. 7).

Следует отметить, что на изломах наблюдаются признаки пластической деформации, характеризующиеся отдельными вязкими ямками (рис. 7, б). Данные фрактографические особенности не характерны для разрушения сплава 1420 в закаленном и искусственно состаренном состоянии.

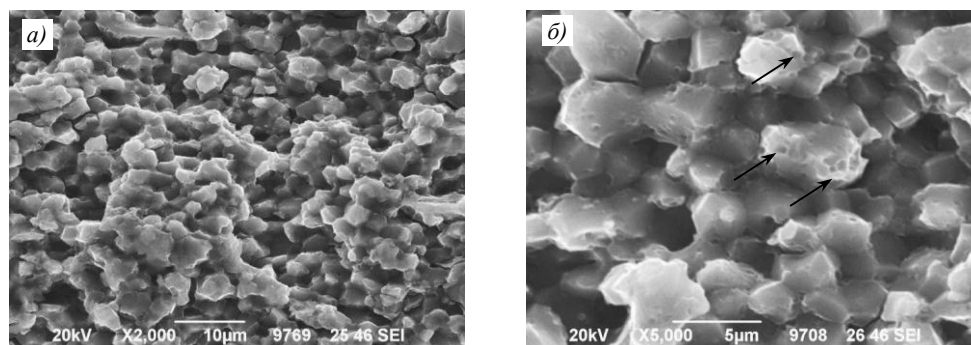


Рис. 7. Микростроение изломов образцов из сплава 1420 после эксплуатации, испытанных при растяжении (стрелками показаны отдельные вязкие ямки)

Результаты исследования поверхности разрушения образцов, подвергнутых повторной термической обработке после вылеживания, показали, что излом имеет пластичный, мелкоямочный рельеф (рис. 8). Это характерно для разрушения сплава 1420 в закаленном и искусственно состаренном состоянии.

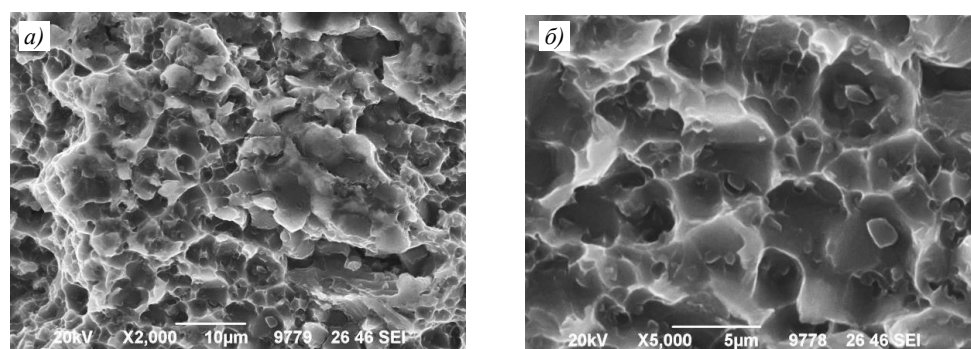


Рис. 8. Микростроение изломов образцов профилей из сплава 1420 в перезакаленном и состаренном состоянии

Обсуждение и заключения

В структуре сплавов 1420 и 1424, подвергавшихся длительным низкотемпературным воздействиям, отмечен ряд особенностей: наличие на границах субзерен как единичных выделений S_1 -фазы, так и ее равномерного выделения, а также присутствие дополнительных мелкодисперсных частиц δ' -фазы.

В структуре образцов из сплавов 1420 и 1424 (закаленных и состаренных) частицы S_1 -фазы распределены неравномерно, наблюдаются участки с повышенной плотностью данных частиц, а выделение S_1 -фазы сопровождается образованием зон, свободных от выделений δ' -фазы. Распределение по размерам частиц δ' -фазы равномерное.

Повышенная объемная доля и более крупный размер частиц упрочняющей δ' -фазы в теле зерен образца (по сравнению с аналогичными состаренными образцами) подтверждают высокую (по сравнению с требованиями нормативной документации) прочность в материале как прессованных профилей из сплава 1420, так и листов из сплава 1424.

Появление на поверхности разрушения естественно состаренных образцов профилей из сплава 1420 признаков пластической деформации после испытаний также может быть обусловлено наличием в структуре сплава 1420 на границах субзерен единичных выделений S_1 -фазы.

Анализируя особенности распада твердого раствора с образованием δ' -фазы в исследованных Al–Li-сплавах, необходимо отметить, что наличие после длительных

низкотемпературных воздействий дисперсной фазы указывает на протекание дораспадных процессов, которые приводят к дополнительному упрочнению. Протекание таких процессов подтверждается различием в значениях периода решетки твердого раствора после различных температурно-временных воздействий. Поскольку в твердом растворе Al большинства сплавов с литием после старения сохраняется остаточное пересыщение литием [3], то при длительном вылеживании либо в условиях длительной эксплуатации с вероятностью солнечных нагревов это пересыщение должно приводить к дополнительному образованию до 8 % фазы δ' (Al₃Li), т. е. дораспаду. В состав основной упрочняющей δ' -фазы кроме атомов лития могут входить атомы Mg, поэтому в сплаве 1420 после различных температурно-временных воздействий наблюдается изменение периода решетки матрицы, как и в сплаве 1424 после имитационных нагревов.

При перекалке образцов из сплава 1420 из прессованных полуфабрикатов без последующего старения период решетки твердого раствора увеличивается, что может быть связано с его обогащением Mg за счет растворения магнийсодержащих δ' - и S₁-фаз. После искусственного старения, а также длительного естественного старения происходит процесс обеднения магнием твердого раствора за счет прохождения нескольких процессов: выделения S₁-фазы, роста обогащенной магнием δ' -фазы и выделением дораспадной δ' -фазы, менее обогащенной магнием. Результаты исследования микроструктуры хорошо согласуются с данными механических испытаний и результатами фрактографического анализа.

Таким образом, низкотемпературные воздействия на структуру литийсодержащих сплавов приводят к изменению структурно-фазового состояния и, следовательно, к изменению механических свойств материала. В процессе эксплуатации данных полуфабрикатов подобные воздействия в комплексе с напряжениями оказывают влияние на структуру и фазовый состав, а также на характер и морфологию выделений, и могут приводить к нестабильности свойств и изменению в сторону повышения прочностных характеристик и снижения пластичности.

Для повышения стабильности свойств при эксплуатации, по-видимому, целесообразно применять ступенчатые режимы старения, обеспечивающие полноту и равномерность распада пересыщенного твердого раствора с выделением двух и более фаз.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Соглашение № 075-11-2021-085 от 22.12.2021).

Список источников

1. Shanyavskiy A., Osipov D. Stringer-sheets fatigue cracking of helicopter-tail-boom in welding joints of 01420 Al–Li alloy // International Journal of Fatigue. 2015. Vol. 76. P. 39–46.
2. Фридляндер И.Н., Чуистов К.В., Березина А.Л., Колобнев Н.И. Al–Li сплавы (структура и свойства). Киев: Наукова думка, 1992. 192 с.
3. Kablov E.N., Antipov V.V., Girsh R.I. et al. Fiber Metal Laminates Based on Aluminum–Lithium Alloy Sheets in New-generation Aircraft // Russian Engineering Research. 2021. Vol. 41. No. 3. P. 215–221.
4. Колобнев Н.И., Хохлатова Л.Б., Лукина Е.А. Тенденции развития алюминий-литиевых сплавов и технологии их обработки / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2019. 367 с.
5. Оглодков М.С., Щетинина Н.Д., Рудченко А.С., Пантелеев М.Д. Направления развития перспективных алюминий-литиевых сплавов для авиационно-космической техники (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 1 (58). С. 19–29. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-19-29.
6. Zhang X.L., Zhang L., Wu G.H. et al. Influence of Sc content on the microstructure and mechanical properties of cast Al–2Li–2Cu–5Mg–0,2Zr alloy // Material Characterization. 2018. Vol. 142. P. 223–236.

7. Joh C.-H., Yamada K., Miura Y. Effect of Sc-addition on the coarsening behavior of Al_3Li precipitates in Al–Li alloys // *Material Transactions*. 1999. Vol. 40. P. 439–442.
8. Rioja R.J., Liu J. The Evolution of Al–Li Base Products for Aerospace and Space Applications // *Metal Material Transactions*. 2012. Vol. 43A. P. 3325–3337.
9. Лукина Е.А., Алексеев А.А., Антипов В.В., Хохлатова Л.Б., Журавлева П.Л. Фазовые превращения в процессе длительных низкотемпературных выдержек для сплавов 1424, В-1469 и 1441 // *Физика металлов и металловедение*. 2011. Т. 112. № 3. С. 253–261.
10. Noble B., Harris S.J., Katsikis S., Dinsdale D. Influence of Magnesium and Copper Additions on the Low Temperature Thermal Stability of Al–Li Alloys // *Proceedings of the 9th International Conference on Aluminium Alloys*. Institute of Materials Engineering Australasia Ltd, 2004. P. 777.
11. Noble B., Harris S.J., Katsikis S., Dinsdale D. Low Temperature Thermal Stability of Quaternary Al–Li–Cu–Mg-Alloys // *Materials Science Forum*. 2006. Vol. 519–521. P. 209–214. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.519-521.209.
12. Каблов Е.Н., Антипов В.В., Клочкова Ю.Ю. Алюминий-литиевые сплавы нового поколения и слоистые алюмокомпозиты на их основе // *Цветные металлы*. 2016. № 8 (884). С. 86–91.
13. Каблов Е.Н., Антипов В.В., Сенаторова О.Г., Лукина Н.Ф. Новый класс слоистых алюмокомпозитов на основе алюминий-литиевого сплава 1441 с пониженной плотностью // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер.: Машиностроение*. 2011. № SP2. С. 174–183.
14. Каблов Е.Н., Морозова Л.В., Григоренко В.Б., Жегина И.П., Фомина М.А. Исследование влияния коррозионной среды на процесс накопления повреждений и характер разрушения конструкционных алюминиевых сплавов 1441 и В-1469 при испытаниях на растяжение и малоцикловую усталость // *Материаловедение*. 2017. № 1. С. 41–48.
15. Антипов В.В., Григорьев М.В., Коновалов А.Н., Мешков А.А., Серебренникова Н.Ю. Изучение влияния режимов клепки на малоцикловую усталость клепаных соединений листов, изготовленных из алюминий-литиевых сплавов // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 3 (56). С. 3–8. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-3-8.
16. Антипов В.В., Серебренникова Н.Ю., Коновалов А.Н., Нефедова Ю.Н. Перспективы применения в авиационных конструкциях слоистых металлополимерных материалов на основе алюминиевых сплавов // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 1 (58). С. 45–53. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-45-53.
17. Булина Н.В., Маликов А.Г., Оришич А.М., Клочков Г.Г. Исследование структурно-фазового состава сварных соединений листов алюминий-литиевого сплава В-1469, полученных лазерной сваркой, в зависимости от термообработки // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 2 (55). С. 31–39. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-31-39.

References

1. Shanyavskiy A., Osipov D. Stringer-sheets fatigue cracking of helicopter-tail-boom in welding joints of 01420 Al–Li alloy. *International Journal of Fatigue*, 2015, vol. 76, pp. 39–46.
2. Fridlyander I.N., Chuistov K.V., Berezina A.L., Kolobnev N.I. *Al–Li alloys (structure and properties)*. Kyiv: Naukova dumka, 1992, 192 p.
3. Kablov E.N., Antipov V.V., Girsh R.I. et al. Fiber Metal Laminates Based on Aluminum–Lithium Alloy Sheets in New-generation Aircraft. *Russian Engineering Research*, 2021, vol. 41, no. 3, pp. 215–221.
4. Kolobnev N.I., Khokhlatova L.B., Lukina E.A. *Trends in the development of aluminum-lithium alloys and the technology of their processing*. Ed. E.N. Kablov. Moscow: VIAM, 2019, 367 p.
5. Oglodkov M.S., Shchetinina N.D., Rudchenko A.S., Panteleev M.D. Directions of the development of promising aluminum-lithium alloys for aero-space engineering (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 19–29. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-19-29.
6. Zhang X.L., Zhang L., Wu G.H. et al. Influence of Sc content on the microstructure and mechanical properties of cast Al–2Li–2Cu–5Mg–0,2Zr alloy. *Material Characterization*, 2018, vol. 142, pp. 223–236.
7. Joh C.-H., Yamada K., Miura Y. Effect of Sc-addition on the coarsening behavior of Al_3Li precipitates in Al–Li alloys. *Material Transactions*, 1999, vol. 40, pp. 439–442.

8. Rioja R.J., Liu J. The Evolution of Al–Li Base Products for Aerospace and Space Applications. *Metal Material Transactions*, 2012, vol. 43A, pp. 3325–3337.
9. Lukina E.A., Alekseev A.A., Antipov V.V., Khokhlatova L.B., Zhuravleva P.L. Phase transformations during long-term low-temperature holding for alloys 1424, V-1469 and 1441. *Fizika metallov i metallovedenie*, 2011, vol. 112, no. 3, pp. 253–261.
10. Noble B., Harris S.J., Katsikis S., Dinsdale D. Influence of Magnesium and Copper Additions on the Low Temperature Thermal Stability of Al–Li Alloys. *Proceedings of the 9th International Conference on Aluminium Alloys*. Institute of Materials Engineering Australasia Ltd, 2004, p. 777.
11. Noble B., Harris S.J., Katsikis S., Dinsdale D. Low Temperature Thermal Stability of Quaternary Al–Li–Cu–Mg-Alloys. *Materials Science Forum*, 2006, vol. 519–521, pp. 209–214. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.519-521.209.
12. Kablov E.N., Antipov V.V., Klochkova Yu.Yu. Aluminium-lithium alloys of a new generation and layered aluminum-glass plastics based on them. *Tsvetnye metally*, 2016, no. 8 (884), pp. 86–91.
13. Kablov E.N., Antipov V.V., Senatorova O.G., Lukina N.F. A new class of layered aluminum-glass-reinforced plastics based on aluminum-lithium alloy 1441 with reduced density. *Vestnik MGTU im. N.E. Bauman. Ser.: Mechanical engineering*, 2011, no. SP2, pp. 174–183.
14. Kablov E.N., Morozova L.V., Grigorenko V.B., Zhegina I.P., Fomina M.A. Investigation of the influence of a corrosive environment on the process of damage accumulation and the nature of destruction of structural aluminum alloys 1441 and V-1469 during tensile tests and low-cycle fatigue. *Materialovedenie*, 2017, no. 1, pp. 41–48.
15. Antipov V.V., Grigoryev M.V., Konovalov A.N., Meshkov A.A., Serebrennikova N.Yu. Research of the influence of riveting on the low-cycle fatigue of riveted connection sheets of aluminum-lithium alloys. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 3 (56), pp. 3–8. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-3-8.
16. Antipov V.V., Serebrennikova N.Yu., Konovalov A.N., Nefedova Yu.N. Perspectives of application of fiber metal laminate materials based on aluminum alloys in aircraft design. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 45–53. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-45-53.
17. Bulina N.V., Malikov A.G., Orishich A.M., Klochkov G.G. Research of the structural-phase composition of laser weld joint depending on the thermal processing of the aluminum alloy V-1469. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 2 (55), pp. 31–39. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-31-39.

Информация об авторах

Лукина Ева Александровна, начальник лаборатории, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Наприенко Сергей Александрович, начальник сектора, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Горбовец Михаил Александрович, начальник Испытательного центра, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Зайцев Денис Владимирович, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Оглодкова Юлия Сергеевна, инженер 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Eva A. Lukina, Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Sergey A. Naprienko, Head of Sector, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Mikhail A. Gorbovets, Head of Testing Center, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Denis V. Zaytsev, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Yulia S. Oglochkova, First Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 14.10.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 19.10.2022.

The article was submitted 14.10.2022; approved and accepted for publication after reviewing 19.10.2022.

Научная статья

УДК 538.9:624.1

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-1-50-68

РАЗРАБОТКА ПАРАМЕТРОВ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЛАВЛЕНИЯ, СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОПРОЧНОГО АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Al–Ce–CuС.В. Неруш¹, Ю.Ю. Капланский¹, Н.В. Дынин¹, И. Бенариев¹, И.Д. Савичев¹

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

Аннотация. Представлены результаты исследований структуры и механических свойств жаропрочного алюминиевого сплава АЦР1У системы Al–Ce–Cu, полученного методом селективного лазерного сплавления (СЛС). Исследовано влияние параметров синтеза на формирование единичных треков, структуру ванн расплава и свойства синтезированного материала. Проведен сравнительный анализ механических свойств литого и синтезированного материала при нормальных условиях и повышенных температурах. Разработанные режимы синтеза обеспечили двукратный рост условного предела текучести и восьмикратное увеличение степени пластической деформации синтезированного материала в сравнении с литым состоянием, что значительно расширяет область его применения для деталей авиационной техники. С применением растровой электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) и термодинамического моделирования фазового состава изучено структурно-фазовое состояние материала в литом и синтезированном состояниях.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы системы Al–Ce–Cu, аддитивные технологии, селективное лазерное сплавление, механические свойства, просвечивающая электронная микроскопия

Для цитирования: Неруш С.В., Капланский Ю.Ю., Дынин Н.В., Бенариев И., Савичев И.Д. Разработка параметров селективного лазерного сплавления, структура и механические свойства высокопрочного алюминиевого сплава системы Al–Ce–Cu // Труды ВИАМ. 2023. № 1 (119). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-1-50-68.

Scientific article

DEVELOPMENT OF LASER POWDER BED FUSION PARAMETERS, STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF A HIGH-STRENGTH ALUMINUM ALLOY Al–Ce–CuS.V. Nerush¹, Yu.Yu. Kaplanskiy¹, N.V. Dynin¹, I. Benariev¹, I.D. Savichev¹

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

Abstract. Presents the results of studies of the structure and mechanical properties of a heat-resistant aluminum alloy Al–Ce–Cu produced by laser powder bed fusion (L-PBF). The influence of the synthesis parameters on the single track's formation, the structure of melt pool, and the properties of Al–Ce–Cu alloy has been studied. The analysis of the mechanical properties of the synthesized material was carried out in comparison with the cast material under normal conditions and elevated temperatures. The developed modes of synthesis provided a twofold increase in the yield strength and an eightfold increase in the plastic strain degree of the Al–Ce–Cu alloy in comparison with the cast one, which significantly expands the scope of its application for aircraft critical parts. A comparative analysis of the mechanical properties of

the cast and synthesized material under normal conditions and elevated temperatures is given. Using scanning electron microscopy, a high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and thermodynamic modeling of the phase composition, the structural-phase state of the material in the cast and synthesized states was studied.

Keywords: Al–Ce–Cu alloys, additive manufacturing, laser powder bed fusion, mechanical properties, transmission electron microscopy

For citation: Nerush S.V., Kaplanskii Yu.Yu., Dynin N.V., Benarieb I., Savichev I.D. Development of laser powder bed fusion parameters, structure and mechanical properties of a high-strength aluminum alloy Al–Ce–Cu. *Trudy VIAM*, 2023, no. 1 (119), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-1-50-68.

Введение

Высокопрочные алюминиевые сплавы широко применяют в авиационной и ракетно-космической отрасли промышленности для обеспечения высоких летно-технических характеристик летательных аппаратов. Данный класс конструкционных материалов используется ввиду их низкой плотности, высокой удельной прочности и жесткости, превосходной теплопроводности ($\lambda \approx 140\text{--}210 \text{ Вт/(м}\cdot\text{°C)}$), хорошей коррозионной стойкости и относительно низкой стоимости [1]. Большинство деталей и конструкций из алюминиевых сплавов производят с применением методов литья, обработки металлов давлением и порошковой металлургии [2]. Особый интерес для современной промышленности представляет аддитивное производство ответственных деталей и элементов конструкций летательных аппаратов благодаря возможности применения топологической оптимизации, агрегирования сборочных единиц в единую деталь, улучшения массогабаритных характеристик и повышения уровня эксплуатационных свойств конечного изделия. Передовые методы аддитивного производства являются актуальными для изготовления теплообменных аппаратов с тонкими внутренними каналами, позволяющими исключить пайку составных частей и значительно снизить трудоемкость операций механической обработки поверхностей и тем самым в разы сократить продолжительность производства [2–4].

Тем не менее далеко не все марки алюминиевых сплавов успешно используются в аддитивном производстве вследствие их неудовлетворительной свариваемости и склонности к образованию горячих трещин [5–13]. Наиболее применяемыми являются алюминиевые сплавы эвтектического состава типа AlSi10Mg, не подверженные образованию горячих (кристаллизационных) трещин под воздействием усадочных напряжений, возникающих при селективном лазерном сплавлении (СЛС) порошкового слоя [6]. Это в первую очередь объясняется узким интервалом кристаллизации ванны расплава, способствующим повышению деформационной способности кристаллитов за счет полного исключения или уменьшения доли легкоплавкой эвтектики [7]. Проблема образования горячих трещин в высокопрочных деформируемых алюминиевых сплавах серий 2xxx, 6xxx и 7xxx при СЛС решена путем использования измельчителей зерна [6–12] или введения модифицирующих добавок [5, 6]. Рабочая температура этих алюминиевых сплавов не превышает 200 °С по причине резкой деградации механических свойств, вызванной укрупнением упрочняющих выделений, что значительно ограничивает область промышленного применения.

Разработка способов аддитивного производства деталей из жаропрочных алюминиевых сплавов с рабочей температурой порядка 300–400 °С является приоритетной научно-технической задачей. Недавние исследования [9] показали перспективу применения эвтектических сплавов системы Al–Ce в качестве конструкционных жаропрочных материалов для изготовления ответственных деталей и узлов с помощью метода СЛС. Высокая технологичность сплавов системы Al–Ce эвтектического состава обусловлена узким интервалом кристаллизации расплава. Однако литые сплавы системы

Al–Ce не обладают высокой прочностью из-за грубой структуры и образования интерметаллидных фаз $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ и/или Al_4Ce пластинчатой морфологии. Повысить свойства сплавов системы Al–Ce возможно путем применения методов быстрой кристаллизации расплава, таких как СЛС, путем формирования термостабильной мелкозернистой структуры с равномерным распределением частиц упрочняющих фаз вдоль границ зерен. Авторы работы [13] изготовили образцы сплава состава (здесь и далее – в % (по массе)) Al–10Ce–8Mn методом СЛС, которые сохранили ~80 % (55 МПа) значений исходного предела текучести после 200 ч выдержки при температуре 400 °С, превзойдя деформируемый алюминиевый сплав 2618 с пределом текучести 30 МПа при температуре 370 °С. Исследования сплава состава Al–9Cu–6Ce в состоянии СЛС [12] показали высокую чувствительность предела текучести к скорости деформации в диапазоне температур 150–400 °С, связанную с особенностями структуры синтезированного материала. Неравновесные условия кристаллизации ванны расплава при СЛС способствуют формированию иерархической гетерогенной структуры алюминиевых сплавов с бимодальным распределением зерен по размеру. Такая структура в общем случае включает ванны расплава субмиллиметрового размера, зерна микронного размера, субмикронные эвтектические ячейки и наноразмерные выделения упрочняющих фаз. В бимодальной структуре формируются субмикронные или наноразмерные зерна в зоне термического воздействия вблизи границы ванны расплава, а также крупные столбчатые зерна – внутри ванны расплава. При этом деформационное упрочнение связывают с образованием дислокационных петель Орована на границах наноразмерных эвтектических ячеек с локализацией деформации в зоне термического воздействия [14].

Структура алюминиевых сплавов в состоянии СЛС метастабильна. Для термической стабилизации структуры и фазового состава синтезированные детали из алюминиевых сплавов подвергают старению при температуре их эксплуатации [8]. Например, старение сплава состава Al–9Cu–6Ce, полученного методом СЛС, способствует росту сопротивления пластической деформации при растяжении с 250 до ~380 МПа и относительного удлинения. При температуре 300 °С условный предел текучести при растяжении сплава состава Al–9Cu–6Ce после СЛС составил ~160 МПа, что в 1,5 раза больше, чем в литом состоянии [15]. Это показывает перспективу развития аддитивного производства теплонагруженных деталей из высокопрочных алюминиевых сплавов.

Перспективным конструкционным материалом для высокотемпературного применения является российский литейный сплав марки АЦР1У (система Al–Ce–Cu по ОСТ1 90237–76), способный длительно работать при температурах 350–400 °С [2–4]. Широкое применение отливок из сплава АЦР1У ограничено невысокими механическими свойствами при нормальных условиях ($\sigma_b = 176$ МПа; $\delta_5 = 1,5$ %) [3] и относительно низкой технологичностью по сравнению с силуминами. Причиной невысоких механических свойств сплава при комнатной температуре является формирование грубой эвтектической структуры.

С учетом ранее рассмотренных закономерностей влияния закалочных скоростей кристаллизации расплава на структуру и свойства высокопрочных алюминиевых сплавов систем Al–Ce и Al–Si, повышение термомеханических свойств непосредственно при изготовлении ответственных деталей из сплава АЦР1У возможно путем применения аддитивной технологии СЛС.

Цель данной работы – исследование влияния технологических параметров СЛС на формирование единичных треков и пористости, изучение взаимосвязи структуры и механических свойств синтезированного материала АЦР1У в сравнении со свойствами литого сплава. Особое внимание уделено исследованию методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) тонкой структуры сплава с идентификацией упрочняющих высокодисперсных фаз.

Материалы и методы

В качестве исходного материала использовали порошок сплава АЦР1У фракции 20–63 мкм, изготовленный методом газовой атомизации расплава на установке HERMIGA 10/100VI с последующей ситовой классификацией. Химический состав порошка приведен в табл. 1. Квантили распределения частиц порошка по размерам d_{10} , d_{50} и d_{90} составляли $24\pm 1,2$, $39\pm 1,5$ и $62\pm 1,8$ мкм соответственно. Содержание основной фракции (20–63 мкм) при среднем размере гранул $41\pm 1,5$ мкм – не менее 87 %. Морфология порошковых частиц исследуемого сплава показана на рис. 1. Частицы порошка сплава АЦР1У имели преимущественно сферическую форму, размер единичных сателлитов не превышал 8 мкм. Значения текучести и насыпной плотности порошка составляли 40 с и $4,5 \text{ г/см}^3$ соответственно.

Таблица 1

Химический состав металlopорошковой композиции сплава АЦР1У

Содержание элементов, % (по массе)							
Al	Ce	Cu	Si	Mn	Zr	Mg	Fe
Основа	$4,67\pm 0,11$	$2,83\pm 0,07$	$1,53\pm 0,06$	$0,73\pm 0,03$	$0,24\pm 0,03$	$0,23\pm 0,01$	$0,32\pm 0,03$

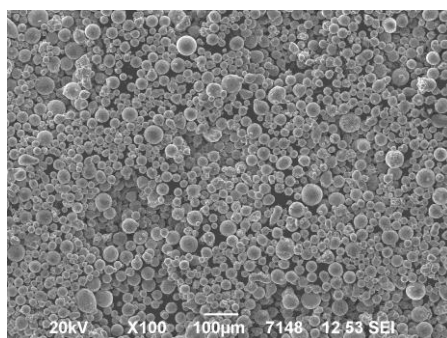


Рис. 1. Морфология частиц порошка сплава АЦР1У фракции 20–63 мкм

Синтез компактного материала проводили в среде азота на аддитивной установке SLM 280HL производства компании SLM Solution Group AG (Германия).

Отработку режимов синтеза проводили на элементарных образцах размером $10\times 10\times 10$ мм с единичными треками на горизонтальной поверхности для оценки параметров ванны расплава. В ходе экспериментов оценивали влияние мощности лазера (P) в диапазоне значений 200–500 Вт, скорости сканирования (v): 500–3600 мм/с и интервала сканирования (h): 0,10–0,19 мм на плотность синтезированного материала и параметры ванны расплава. При этом удельную энергию лазерного излучения варьировали от 39 до 89 Дж/мм^3 . Режимы синтеза разрабатывали на основе стратегии лазерного сканирования Stripes с поворотом на 67 градусов между слоями. Для снижения остаточных напряжений в синтезированном материале применяли подогрев плиты построения до 200°C .

Экспериментальные цилиндрические заготовки (длина 65 мм, диаметр 15 мм) для определения механических свойств на растяжение с относительной плотностью не менее 99,8 % изготавливали параллельно плите построения (ось XY) при удельной энергии лазерного излучения, эквивалентной 54 кДж/мм^3 .

Часть синтезированных образцов подвергали искусственному старению при температуре 200°C (состояние T1 по ГОСТ 22233–2001) для стабилизации структуры и повышения механических свойств синтезированного материала. Литые образцы сравнения сплава АЦР1У получали методом вакуумного индукционного переплава шихтовых материалов. Отливки подвергали искусственному старению в одном процессе с синтезированными.

Затем из заготовок вытачивали стандартные образцы типа III по ГОСТ 1497–84 для испытаний на растяжение и длительную прочность.

Насыпную плотность порошка определяли по ГОСТ 19440–94 с использованием стальной цилиндрической емкости номинальным объемом 25 см³. Текучесть измеряли в соответствии с ГОСТ 20899–98 с помощью расходомера Холла с диаметром выходного отверстия 2,5 мм.

Испытания на растяжение исходных и состаренных образцов проводили в соответствии с ГОСТ 1497–84 с использованием испытательной машины Zwick/Roell Карра 50DS (фирма Zwick Roell Group, Германия). По инженерным диаграммам растяжения оценивали следующие показатели механических свойств материала: условный предел текучести ($\sigma_{0,2}$, МПа), предел прочности при растяжении (σ_b , МПа) и относительное удлинение (δ_5 , %).

Испытания на длительную прочность (определение времени до разрушения) проводили по ГОСТ 10145–81 на универсальной испытательной машине Карра 50 LA-Spring при следующих условиях:

- $T_{исп} = 350$ °С, $\sigma = 50$ МПа;
- $T_{исп} = 300$ °С, $\sigma = 100$ МПа.

Термодинамическое моделирование для определения температур фазовых превращений и прогнозирования фазового состава проводили по методу CALPHAD в программном комплексе Thermo-Calc.

Микроструктуру образцов исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе Hitachi SU8010 (фирма Hitachi, Япония), оснащенном энергодисперсионным спектрометром X-MaxN80 (фирма Oxford Instruments, Великобритания) для электронно-зондового микроанализа. Для выявления границ зерен и интерметаллидных фаз в сплаве применяли химическое травление металлографических шлифов реагентом Келлера. Исследования тонкой структуры сплава с идентификацией упрочняющих высокодисперсных фаз проводили на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения (ПЭМ ВР) модели TECNAITM G² F20 с полевой эмиссией (фирма Thermo Fisher Scientific, США). Данный метод применялся ввиду недостаточной разрешающей способности синхротрона для исследования структуры наноразмерных фаз в объеме материала. Картирование по элементам и определение состава фаз выполняли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) в режиме сканирующего просвечивающего электронного микроскопа (СПЭМ). Ультратонкие фольги для ПЭМ ВР изготавливали на установке методом ионного травления.

Результаты и обсуждение

Параметрические исследования синтеза

Режимы синтеза компактного материала АЦР1У с относительной плотностью, близкой к 100 %, предварительно моделировали с использованием уравнения

$$P = \frac{(T_{\text{liq}} - T_0) \cdot c_p \cdot \gamma \tau w v}{A \cdot K_T \cdot K_{\text{пр}}}, \quad (1)$$

где P – мощность лазера, Вт; T_{liq} – температура ликвидус, К; T_0 – начальная температура, К; v – скорость сканирования, м/с; c_p – теплоемкость материала, Дж/(кг·К); γ – плотность материала, кг/м³; A – коэффициент отражения лазерного излучения материала; w – ширина ванны расплава, м; $K_T = 0,6$ – коэффициент, учитывающий рассеивание тепла; $K_{\text{пр}} = 0,75$ – коэффициент, учитывающий проплавление нижележащего слоя.

Полученная зависимость оптимальной мощности лазера от скорости сканирования и используемые константы теплофизических свойств алюминиевой матрицы, включая ширину ванны расплава приведены на рис. 2. Температуру ликвидус задавали с учетом перегрева материала на 100 К. Ширину ванны расплава определяли теоретически, исходя из интервала сканирования, диаметра пятна лазера и степени перекрытия треков, равной 50 %. Расчетную зависимость применяли при оценке возможности использования уравнения (1) с целью уменьшения объема параметрических исследований СЛС-порошков алюминиевых сплавов, проводимых при разработке режимов изготовления конечных изделий.

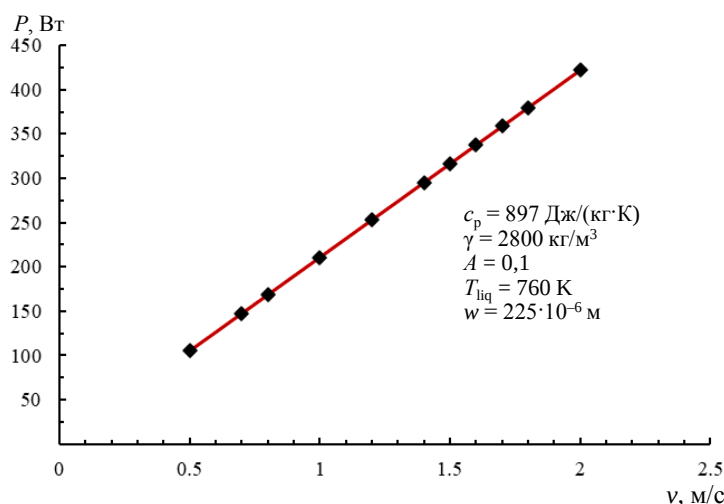


Рис. 2. Оптимальная мощность лазера (P) в зависимости от скорости сканирования (v) из расчета формирования беспористого материала

Микрофотографии структуры поперечного сечения единичных треков синтезированного материала сплава АЦ1У в зависимости от скорости сканирования и заданной мощности лазерного излучения показаны на рис. 3. Независимо от параметров синтеза структура ванны расплава преимущественно состоит из столбчатых зерен, ориентированных по нормали к зоне термического воздействия лазера. Наблюдаемые зоны термического воздействия лазера представляют собой тонкий переходный слой, характеризующийся равноосной мелкозернистой структурой алюминиевой матрицы. Морфология, глубина ванны расплава и стабильность треков зависят от величины соотношения P/v . При высокой скорости сканирования и недостаточной мощности лазера для равномерного проплавления нижележащего слоя наблюдалось образование сферических ванн расплава под воздействием сил поверхностного натяжения, нарушающих сплошность единичных треков (рис. 3 и 4).

Напротив, увеличение мощности лазера при постоянной скорости сканирования (энерговклада) способствовало проплавлению нижележащего слоя синтезированного материала, увеличению радиуса кривизны ванны расплава и формированию непрерывных единичных треков (рис. 3 и 4). При этом ширина и глубина ванны расплава увеличивались (рис. 3 и 5). При очень низкой скорости сканирования наблюдался непропорциональный рост глубины ванны расплава относительно ее ширины, что приводило к формированию неблагоприятной структуры материала.

Однако превышение некоторого оптимального значения мощности лазерного излучения при низкой скорости сканирования приводит к формированию пор типа «замочная скважина» вдоль зоны термического воздействия. Эти дефекты образовались

вследствие испарения компонентов сплава, сопровождающегося образованием пузырьков газовой фазы и их переносом на дно ванны расплава конвекцией Марангони. В структуре некоторых ванн расплава наблюдались наплывы или подрезы, вызванные нарушением их стабильности при высоких скоростях ($>1,6$ м/с). Необходимо также отметить, что для исследуемого сплава зависимость формы ванны от скорости сканирования усиливается с повышением мощности лазера, что и продемонстрировано на рис. 5.

Наиболее предпочтительная геометрическая форма ванны расплава и высокая стабильность структуры единичных треков исследуемого сплава достигались при следующих основных параметрах синтеза: $P = 370$ Вт, $v = 1,4$ м/с.

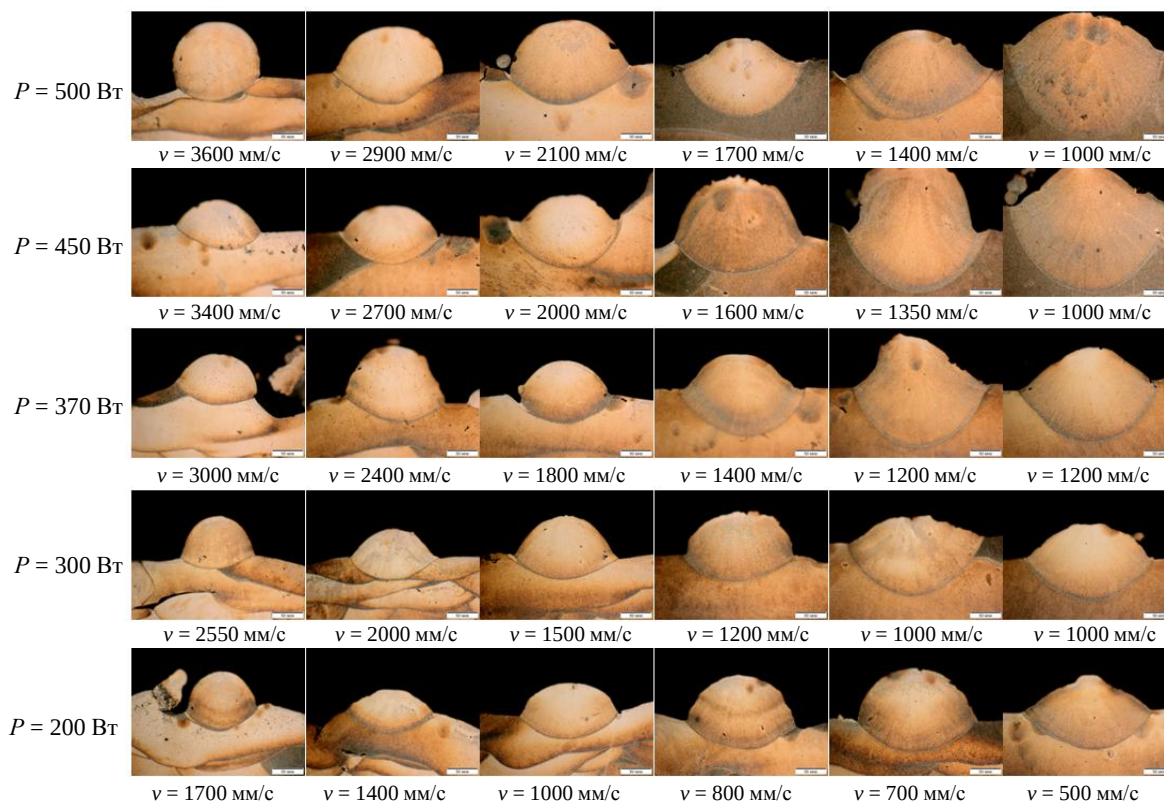


Рис. 3. Структура поперечного сечения единичных треков в зависимости от мощности лазера (P) и скорости сканирования (v)

На рис. 6 приведены экспериментальные зависимости пористости синтезированного материала сплава АЦР1У от величины плотности энергии лазерного излучения и параметров синтеза. Показано, что минимальная пористость достигается при плотности энергии ~ 54 кДж/мм³, скорости сканирования от 1,4 до 1,6 м/с и мощности лазера от 300 до 400 Вт. Сравнение экспериментальной и расчетных зависимостей (рис. 2 и 6) показало, что средняя ошибка моделирования оптимального режима синтеза компактного материала из порошка алюминиевого сплава АЦР1У составила 8,5 %. Полученные результаты эксперимента подтверждают корректность использования уравнения (1) для уменьшения объема параметрических исследований при отработке режимов синтеза деталей из алюминиевых сплавов.

По результатам исследований разработан высокопроизводительный режим синтеза, обеспечивающий скорость печати 26 см³/ч (на уровне скорости печати для серийного алюминиевого сплава AlSi10Mg) с остаточной пористостью не более 0,5 %.

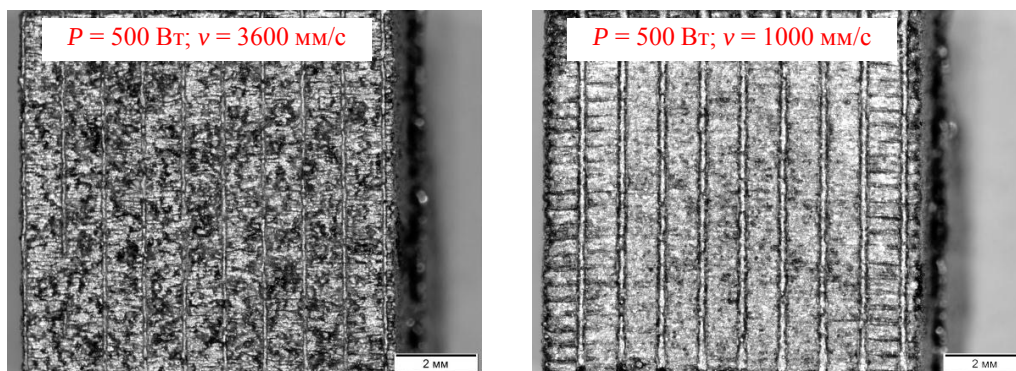


Рис. 4. Изображения единичных треков на поверхности синтезированных образцов при различных режимах синтеза

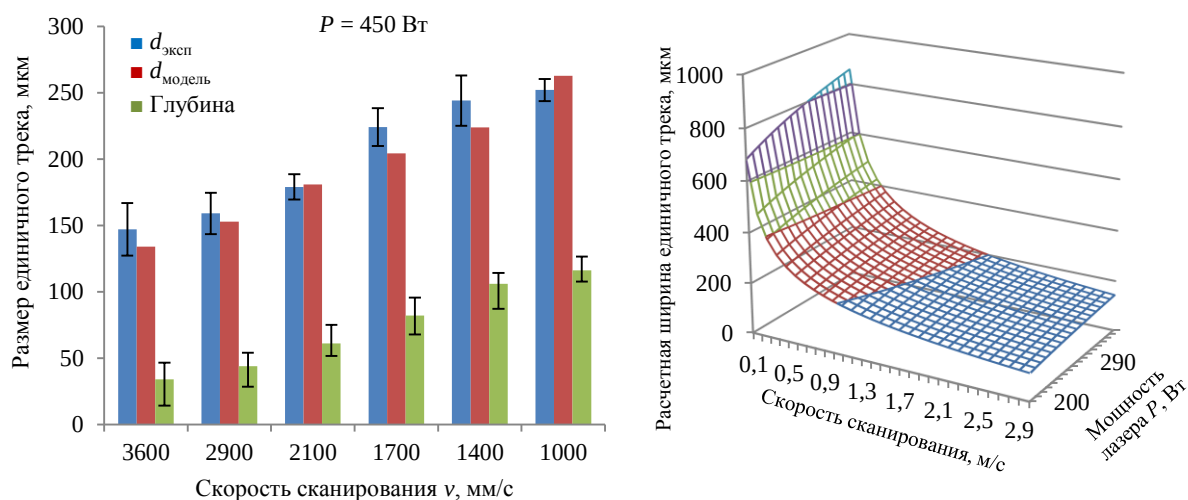


Рис. 5. Зависимости размеров единичного трека синтезированного материала от скорости сканирования и мощности лазера

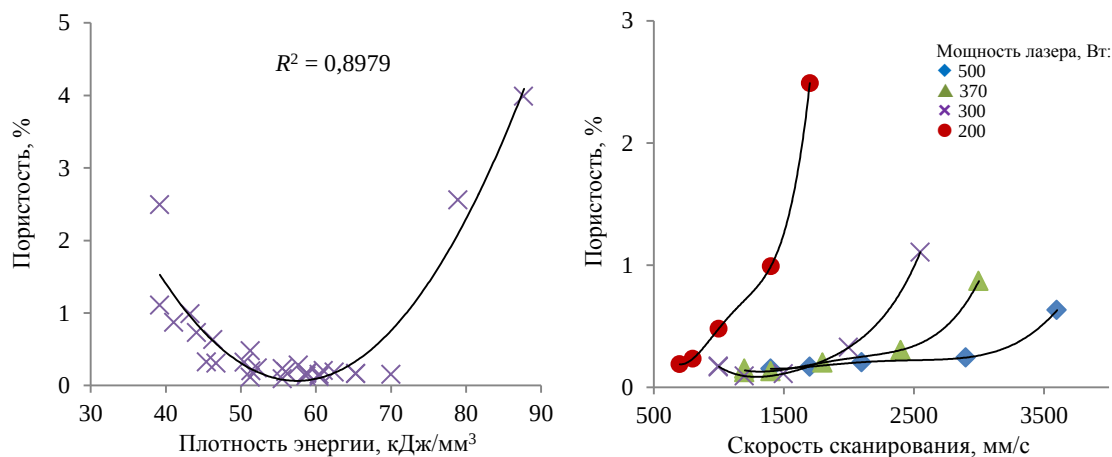


Рис. 6. Зависимости пористости синтезированного материала от параметров синтеза

Механические свойства

Диаграммы растяжения и результаты механических испытаний образцов синтезированного материала сплава АЦР1У в сравнении с литым сплавом [3] приведены на рис. 7 и в табл. 2. Синтезированный материал в исходном состоянии значительно превосходит литой сплав по уровню механических свойств: в 2,8 раза – по пределу прочности и в 8 раз – по относительному удлинению.

Старение синтезированного материала приводит к снижению прочностных характеристик на 12 % и повышению пластичности на 8 % (рис. 7, табл. 2). Тем не менее в состоянии Т1 синтезированный материал продемонстрировал более высокие значения механических свойств в сравнении с литым состоянием: предел прочности при растяжении больше на 60 %, условный предел текучести – в 2,3 раза и относительное удлинение – в 3 раза. Вероятной причиной снижения механических свойств после старения является релаксация остаточных напряжений в синтезированном материале.

Результаты испытаний на длительную прочность показали, что алюминиевый сплав АЦР1У в состоянии СЛС и СЛС + Т1 имеет более высокое сопротивление деформации в интервале температур 300–350 °С, чем литой сплав.

Увеличение механических свойств сплава при переходе к технологии аддитивного производства изделий обусловлено изменением структуры, измельчением зерен алюминиевой матрицы, повышением однородности, изменением морфологии и перераспределением упрочняющих фаз в объеме материала.

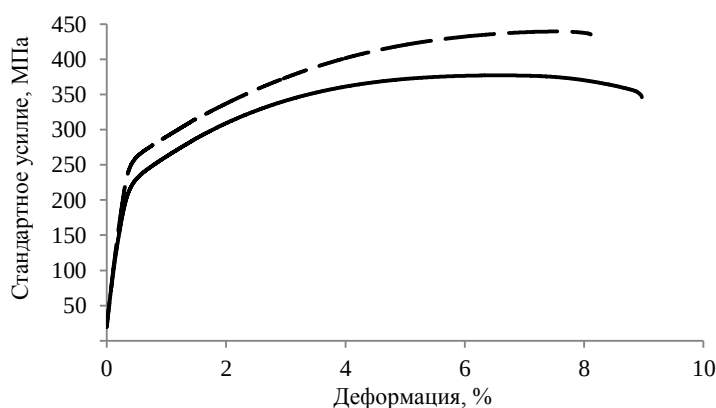


Рис. 7. Кривые растяжения синтезированного материала из сплава АЦР1У без термообработки (— — —) и с термообработкой по режиму Т1 (—)

Таблица 2

**Механические свойства при комнатной температуре
и длительная прочность сплава АЦР1У**

Состояние	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ_5 , %	Длительная прочность		
				Температура, °С	Напряжение σ , МПа	Время до разрушения, ч
Синтезированный материал						
СЛС	430±10	260±5	8,8±1,2	—	—	—
СЛС + Т1	375±10	230±5	9,5±0,5	350	50	459
				300	100	200
Литой материал (по литературным данным [3])						
Литой	155	—	1,0	—	—	—
Литой + Т1	235	100	3,0	350	53,9	100
				300	107,8	100

Термодинамическое моделирование фазового состава

На рис. 8 и 9 представлены результаты термодинамического моделирования фазового состава сплава АЦР1У в программе Thermo-Calc.

Из расчетов следует, что при неравновесной кристаллизации сплава могут образовываться следующие фазы: AlCeSi, твердый раствор алюминия (Al), Al₆Mn, Al(Mn, Fe)₃Si₂, Al₄Ce₃Si₆ и Al₂Cu. Примечательно, что в достаточно узком температурном интервале 520–540 °С кристаллизуется ~8 % жидкости, что должно приводить к хорошим литейным свойствам сплава.

Из расчета равновесного фазового состава в интервале температур 350–800 °С (рис. 9, табл. 3) установлено, что до температуры 500 °С в сплаве в наибольшем количестве присутствуют церийсодержащие фазы Al_8CeCu_4 и $\text{Al}_4\text{Ce}_3\text{Si}_6$, суммарное содержание которых (~6,5 % (по массе)) практически не изменяется в интервале температур 200–400 °С, что является важным условием для обеспечения жаропрочности сплава. Фазы Al_2Cu и Al_6Mn растворяются при нагреве >200 °С и насыщают твердый раствор (Al) медью и марганцем (табл. 3).

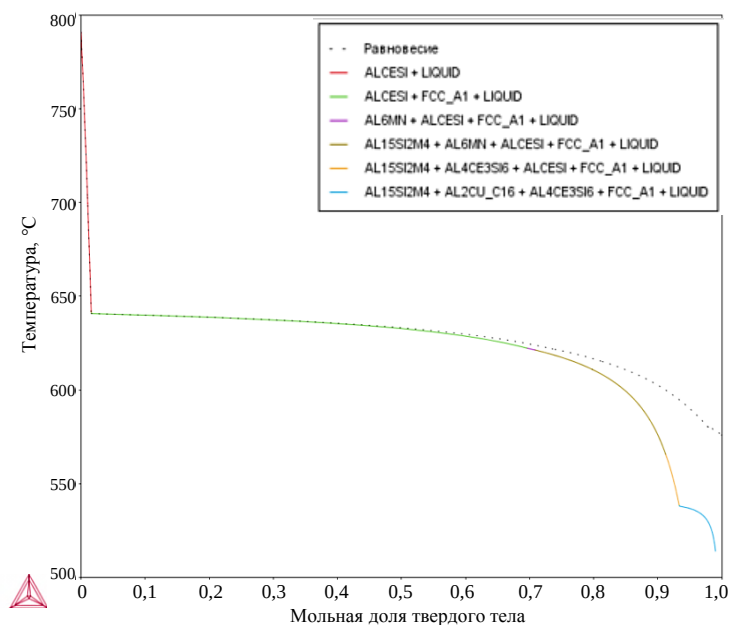


Рис. 8. Фазовый состав сплава АЦР1У при неравновесной кристаллизации (кривая Шейла–Гулливера)

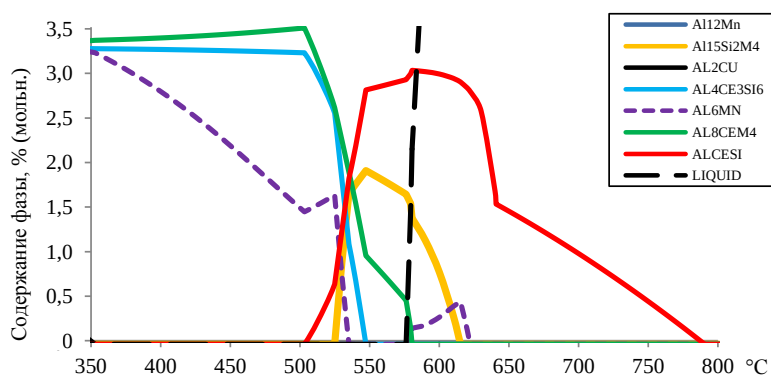


Рис. 9. Фазовый состав сплава АЦР1У в равновесных условиях в температурном интервале 350–800 °С

Таблица 3

Фазовый состав сплава АЦР1У в интервале температур 200–400 °С

Температура, °С	Содержание фаз, % (по массе)					Содержание элементов в (Al), % (по массе)		Примечание
	(Al)	Al_8CeCu_4	$\text{Al}_4\text{Ce}_3\text{Si}_6$	Al_6Mn	Al_2Cu	Cu	Mn	
200	89,0	3,3	3,3	3,5	0,9	0,04	0,0	Нагрев при старении
350	90,0	3,4	3,3	3,3	0	0,33	0,02	Нагрев при эксплуатации
400	90,5	3,4	3,3	2,8	0	0,38	0,04	

Исследование структуры

Для определения причин рекордного увеличения механических свойств эвтектического алюминиевого сплава АЦР1У при переходе к аддитивной технологии производства изделий, провели анализ микроструктуры литых и синтезированных образцов после искусственного старения при температуре 200 °С.

Эвтектическая микроструктура литого сплава АЦР1У после старения показана на рис. 10, а, б. С учетом особенностей фазовых превращений в системе Al–Ce и морфологии второй фазы можно предположить, что исследуемый сплав состоит из алюминиевой матрицы (Al) с растворенными в ней атомами меди и разноориентированных колоний ламелей первичной церийсодержащей фазы типа Al_4Ce . Следует отметить высокую растворимость Cu и Si в фазе Al_4Ce . Вследствие этого наиболее вероятно соответствие эвтектических ламелей тетрагональной фазе сложного состава $(\text{Al}_x\text{Si}_y\text{Cu}_z)_4\text{Ce}$. Средний размер ламелей в эвтектических колониях составлял 70 мкм в длину и 3 мкм в ширину при толщине прослоек (Al) от 2 до 10 мкм.

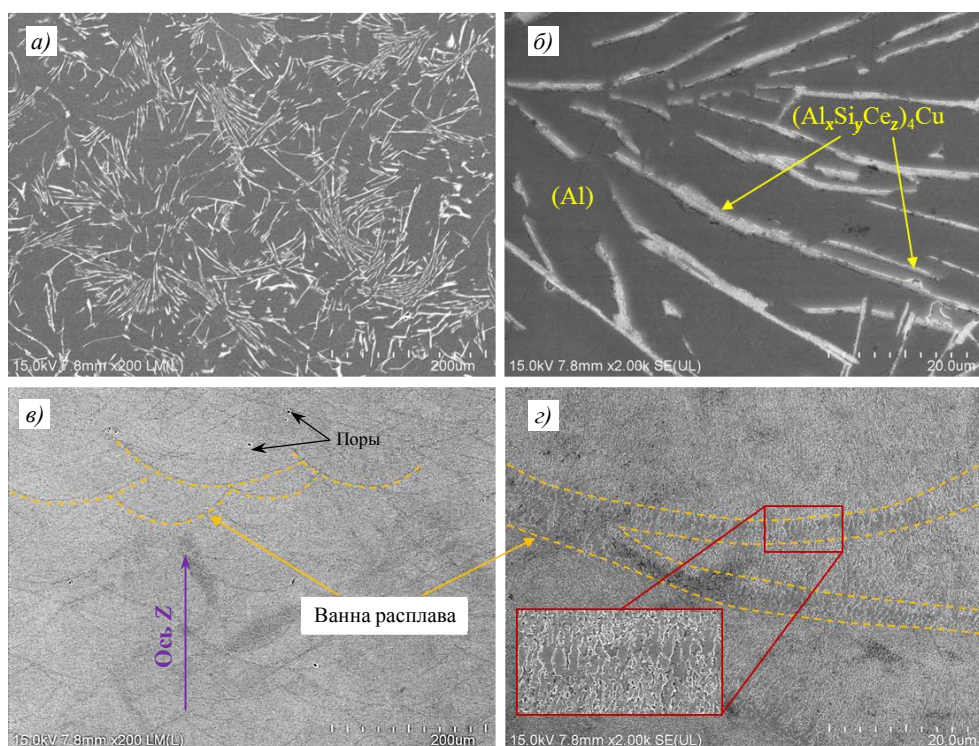


Рис. 10. Микроструктура алюминиевого сплава АЦР1У в литом состоянии (а, б) и после селективного лазерного сплавления в сечении XZ (в, г)

Образование эвтектики $[(\text{Al}) + (\text{Al}_x\text{Si}_y\text{Cu}_z)_4\text{Ce}]$ косвенно подтверждают полученные результаты СПЭМ-ЭДС-анализа распределения легирующих элементов и состава структурных составляющих сплава, представленные на рис. 11. Показано преимущественное содержание Ce, Si и Cu в эвтектических ламелях первичной фазы состава, % (атомн.): 47,6Al; 16,0Si; 16,3Cu; 20,1Ce (рис. 11, спектр 2) и полное отсутствие растворимости Si и Ce в матричной фазе. По данным ЭДС анализа (рис. 11, спектр 1), концентрация меди 0,8 % (атомн.) в алюминиевой матрице в 2,6 раза превышала предел растворимости в твердом состоянии, равный 0,3 % (атомн.) в бинарной системе Al–Cu. Однако длительное старение литого сплава исключает существование пересыщенного твердого раствора замещения Al–0,8 % Cu, тем самым позволяя предположить

наличие упрочняющих наноразмерных выделений второй фазы Al_2Cu в алюминиевой матрице. В структуре литого сплава между ламелями $(\text{Al}_x\text{Si}_y\text{Cu}_z)_4\text{Ce}$ также обнаружены субмикронные глобулярные частицы состава, % (атомн.): 74,0Al; 10,0Si; 8,6Mn; 6,6Fe; 0,8Cu (рис. 11, спектр 3), соответствующего объемноцентрированной кубической фазе $\text{Al}_{15}(\text{Mn}, \text{Fe})_3\text{Si}_2$ с постоянной решетки, составляющей 1,267 нм.

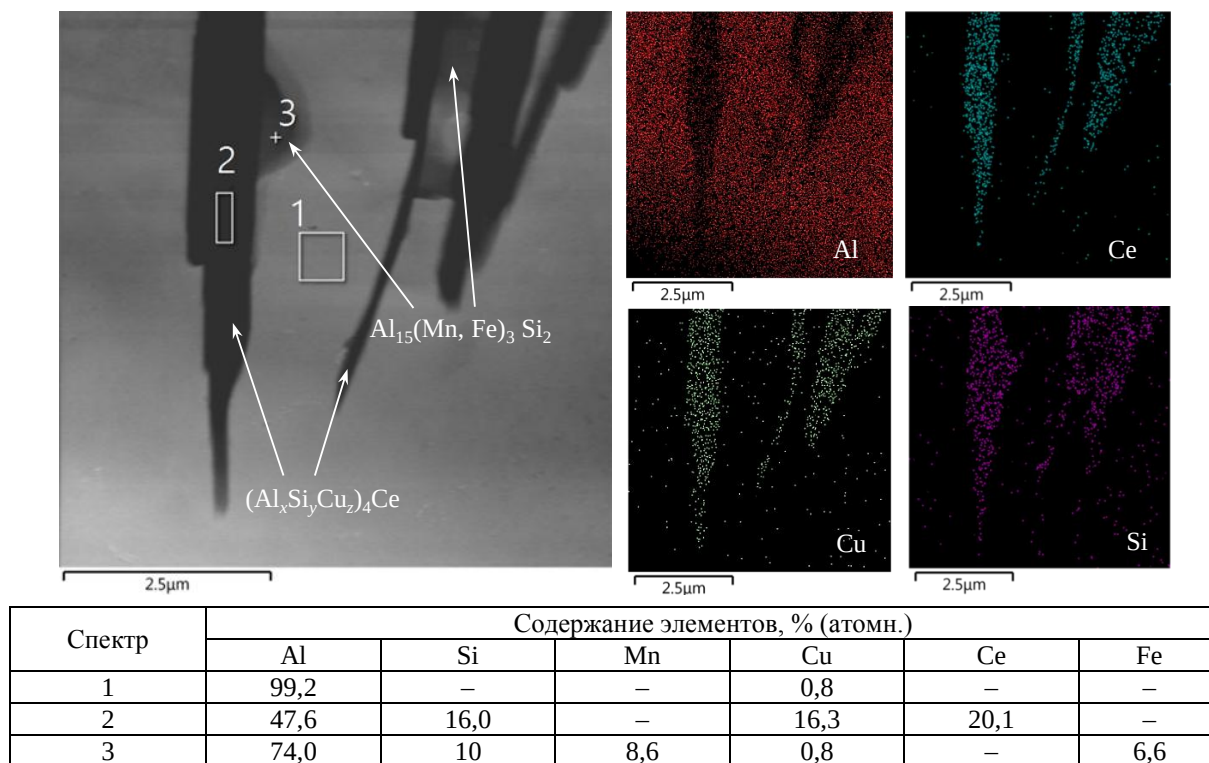


Рис. 11. Изображение структуры (СПЭМ) литого сплава АЦР1У с ЭДС-картой распределения элементов Al, Ce, Cu, Si и состав фазовых составляющих

Микроструктура сплава АЦР1У в продольном (ось Z) сечении СЛС-образцов после старения показана на рис. 10, в, г. Исследуемые образцы синтезированного материала обладали мелкодисперсной структурой с бимодальным распределением зерен по размеру, сформированной вследствие неравновесных условий (скорость теплоотвода $\sim 10^6$ K/c) кристаллизации ванн расплава и высокого температурного градиента по оси Z при лазерном синтезе на алюминиевой плите построения. На макроуровне структура состояла из ванн расплава размером 100–200 мкм, внутри которых наблюдались единичные газовые поры диаметром не более 1 мкм (рис. 10, в). Поры являлись следствием захвата расплавом молекул рабочего газа в процессе лазерного сплавления порошкового слоя.

При более высоком разрешении структуры синтезированного материала в зоне термического воздействия вдоль границ ванн расплава наблюдаются переходные слои из столбчатых зерен высотой 2–5 мкм и шириной ~ 1 мкм (рис. 10, г). Наличие столбчатых зерен объясняется направленной кристаллизацией расплава под воздействием температурного градиента вдоль оси Z. При этом рост столбчатых кристаллов от спавленного слоя к центру ванны расплава не превышал 5 мкм. Данное ограничение, вероятно, обусловлено уменьшением градиента температур и увеличением скорости кристаллизации от края ванны расплава к ее центру.

Преимущественное направление роста кристаллов за пределами зоны термического воздействия не установлено. Размер зерен в центре ванны расплава находился в

диапазоне 0,5–1,0 мкм, что свидетельствует о более высокой скорости кристаллизации расплава в сравнении с зоной термического воздействия. Наиболее вероятной причиной сохранения мелкодисперсной бимодальной структуры синтезированного материала после старения изготовленных образцов является кристаллизация вдоль границ зерен упрочняющих частиц второй фазы в процессе СЛС, замедляющих диффузию и тем самым препятствующих рекристаллизации зерен.

Предполагаемое наличие второй фазы подтверждает характерный композиционный контраст границ зерен на рис. 10, *г*. Однако идентификация высокодисперсных фаз методами РЭМ, ЭДС и рентгенофазового анализа (РФА) технически невозможна из-за недостаточной разрешающей способности. Поэтому структуру синтезированного материала подробно исследовали методами ПЭМ ВР и дифракции электронного луча в сравнении со структурой литого сплава.

На рис. 12, *а* показано ПЭМ-изображение эвтектики $[(Al) + (Al_xSi_yCu_z)_4Ce]$ в литом сплаве с ориентацией вдоль оси зоны $[011]$ (Al). Электронограмма кристаллической структуры алюминиевой матрицы (вставка на рис. 12, *а*) не содержит дополнительных рефлексов, что указывает на отсутствие внутри зерен высокодисперсных выделений интерметаллидных фаз с некогерентной связью. Расчетный период гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки (Al) – $a = 0,410$ нм незначительно (1,4 %) превышал табличное значение ($a = 0,405$ нм, ICDD PDF-2 01-071-4622). Установленное увеличение объема элементарной ячейки алюминия вызвано образованием твердого раствора замещения $Al-xCu$ ($x \approx 0,3$ %). Результаты исследования внутренней структуры зерен (Al) в литом сплаве АЦР1У после старения (рис. 12, *б*) показали наличие стержнеобразных выделений термостабильной фазы θ' - Al_2Cu , ориентированных вдоль $\langle 100 \rangle Al$. Размер выделений θ' -фазы ($14/m$, $a = 0,404$ нм; $c = 0,580$ нм) в среднем составлял 125 нм в длину и 5 нм в ширину. Известно, что θ' -фаза имеет важное значение в упрочнении алюминиевых сплавов – замедляет скорость ползучести путем блокирования матричных дислокаций, скольжение которых контролируется самодиффузией в решетке алюминия.

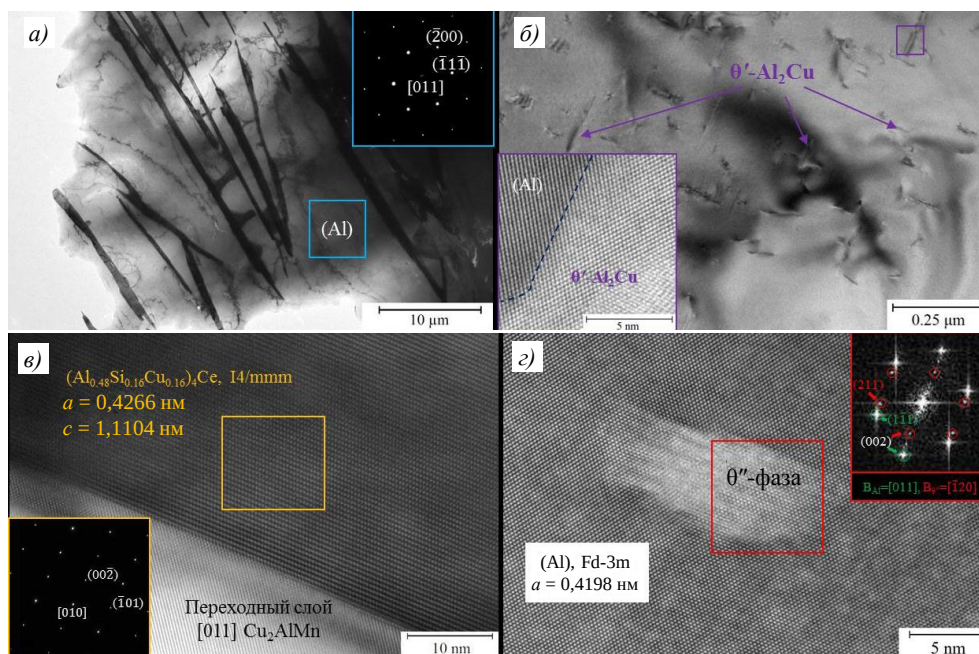


Рис. 12. ПЭМ-структура литого сплава АЦР1У вдоль оси зоны $[011]$ (Al): *а* – эвтектика $[(Al) + (Al_xSi_yCu_z)_4Ce]$; *б* – выделения θ' -фазы; *в* – $[010]$ ПЭМ ВР изображение ламелей $(Al_xSi_yCu_z)_4Ce$; *г* – атомная структура предвыделения θ'' -фазы

Изображение (ПЭМ ВР) атомной структуры наноразмерного θ' -выделения на межфазной границе с алюминиевой матрицей (вставка на рис. 12, б) позволило установить следующее ориентационное соотношение между решетками исследуемых фаз: θ' - Al_2Cu $\langle 100 \rangle [011] \parallel (\text{Al}) \langle 100 \rangle [011]$, указывающее на их полную когерентность вдоль направления $[011]_{(\text{Al})}$. Необходимо отметить, что поля упругих деформаций кристаллической решетки (Al) на межфазной границе с когерентными выделениями θ' -фазы приведут к повышению уровня сопротивления вязкопластической деформации исследуемого сплава. Более подробное описание атомной структуры θ' -выделений показывает ПЭМ ВР изображение атомной структуры ламели первичной церийсодержащей фазы (рис. 12, в), полученное при ориентации электронного пучка вдоль оси $[010]$. По данным электронограммы (вставка на рис. 12, в), кристаллическая структура исследуемой фазы соответствовала соединению $(\text{Al}_x\text{Si}_y\text{Cu}_z)_4\text{Ce}$ с расчетными параметрами тетрагональной ($I4/mmm$) решетки: $a = 0,4266$ нм и $c = 1,1104$ нм. Оцененные параметры элементарной ячейки $(\text{Al}_x\text{Si}_y\text{Cu}_z)_4\text{Ce}$ превышают табличные значения для Al_4Ce ($a = 0,4374$ нм и $c = 1,012$ нм по ICDD PDF-2 03-065-2678), что вызвано растворением в ней атомов кремния и меди.

Интересной особенностью структуры эвтектических колоний $[(\text{Al}) + (\text{Al}_x\text{Si}_y\text{Cu}_z)_4\text{Ce}]$ в сплаве АЦР1У является образование вдоль межфазной границы переходного слоя шириной 18 нм, идентифицируемого как Cu_2AlMn (ICDD PDF-2 00-025-1122 – $a = 0,5949$ нм) с фактическим периодом ГЦК-решетки – $a = 0,5963$ нм (рис. 12, в). При этом кристаллические решетки фаз $(\text{Al}_x\text{Si}_y\text{Cu}_z)_4\text{Ce}$ и Cu_2AlMn частично сопряжены в соответствии с ориентационным соотношением $\{002\}[010] \parallel \{002\}[011]$. Известно, что когерентная межфазная граница между решетками фазовых составляющих вносит значительный вклад в общий уровень механических свойств сплавов. Поэтому можно предположить, что образование переходного слоя Cu_2AlMn между алюминиевой матрицей и ламелями первичной фазы $(\text{Al}_x\text{Si}_y\text{Cu}_z)_4\text{Ce}$ способствует некоторому упрочнению сплава АЦР1У в литом состоянии.

Исследование с помощью ПЭМ ВР структуры матричной фазы с атомным разрешением вдоль оси зоны $[011]$ (рис. 12, з) позволило выявить наличие наноразмерных предвыделений θ'' , гетерогенно зарождающихся в результате сегрегации атомов меди на кристаллографических дефектах при старении сплава. Обнаруженные предвыделения θ'' размером 7–12 нм имели характерную пластинчатую структуру, аналогичную θ' -фазе, и преимущественную ориентацию вдоль направлений $\langle 100 \rangle_{\text{Al}}$. Такой тип структуры предвыделений является предпочтительным, так как обеспечивает минимальную энергию упругой деформации решетки на начальной стадии зарождения и роста второй фазы.

Преимущественная ориентация и рост предвыделений θ'' и фазы θ' - Al_2Cu вдоль направлений $\langle 100 \rangle_{\text{Al}}$ обусловлены когерентной связью атомных плоскостей $\{002\}$ кристаллической решетки выделений и матричной фазы, что подтверждено Фурье-преобразованием (вставка на рис. 12, з) их решеток вдоль оси зоны $[011]_{\text{Al}}$. Рассматриваемые предвыделения θ'' внутри зерен (Al) имели ориентационное соотношение $\{002\}[\bar{1}20]_{\theta''} \parallel \{002\}[011]_{(\text{Al})}$ при этом сопряжение атомных плоскостей $\{112\}_{\theta''}$ и $\{111\}_{(\text{Al})}$ отсутствовало (рис. 12, з), что объясняет рост выделений θ' - Al_2Cu вдоль плоскостей $\{002\}_{(\text{Al})}$ с позиции стремления системы к минимуму свободной энергии, включающей энергию упругих деформаций решеток.

Характерное ПЭМ-изображение тонкой структуры СЛС-образцов сплава АЦР1У после старения, снятое в сечении XY при ориентации выделенного пунктирной линией зерна (Al) вдоль оси зоны $[011]$, показано на рис. 13, а. Синтезированный материал в сравнении с литым сплавом обладал однородной мелкозернистой структурой с распределенными вдоль границ зерен высокодисперсными выделениями церийсодержащих фаз (рис. 13, а, б). Средний размер зерен матричной фазы составлял $\sim 0,5$ мкм, что способствовало десятикратному росту пластичности сплава. Основной причиной измельчения

структурных составляющих сплава стало сочетание высоких теплофизических свойств и закалочных скоростей кристаллизации ванн расплава (скорость охлаждения $\sim 10^6$ К/с) при лазерном сплавлении порошкового слоя на подложке. Однако старение СЛС-образцов должно было привести к неизбежному укрупнению субмикронных зерен (Al) для минимизации избыточной поверхностной энергии системы.

Реализуемый подогрев плиты построения для релаксации усадочных и термических напряжений в синтезируемом материале способствовал гетерогенному *in-situ* зарождению и росту термостабильных частиц Al_xCe на границах зерен (дефектах кристаллического строения материала) непосредственно в процессе СЛС, что показано на рис. 13, б. Таким образом, эти высокодисперсные частицы размером до 120 нм являлись ингибиторами роста зерен при термической обработке синтезированного материала.

Наблюдаемые в сплаве вытянутые частицы размером 100–120 нм в длину и 40–60 нм в ширину при ориентации зерна (Al) в направлении оси зоны [110] (рис. 13, б) предположительно соответствовали вторичной фазе $(\text{Al}_x\text{Si}_y\text{Cu}_z)_4\text{Ce}$, характеризующейся преимущественным ростом вдоль атомных плоскостей $\{100\}_{(\text{Al})}$.

Детальный анализ атомной структуры вытянутых частиц вблизи межфазной границы раздела с алюминиевой матрицей методами ПЭМ ВР и Фурье-преобразования (рис. 13, в) подтвердил соответствие параметров кристаллической решетки ($I4/mmm$, $a = 0,4278$ нм и $c = 1,0946$ нм) фазе $(\text{Al}_x\text{Si}_y\text{Cu}_z)_4\text{Ce}$. Сопряженность атомных плоскостей на межфазной границе $(\text{Al}_x\text{Si}_y\text{Cu}_z)_4\text{Ce}-(\text{Al})$, характерная для сплава в литом состоянии, при ориентации вторичных выделений вдоль оси зоны $[\bar{1}14]$ была полностью нарушена вследствие их гетерогенного зарождения. Состав выделений, % (атомн.): 54,7Al; 10,4Si; 15,1Cu; 19,8Ce (рис. 14, спектр 2).

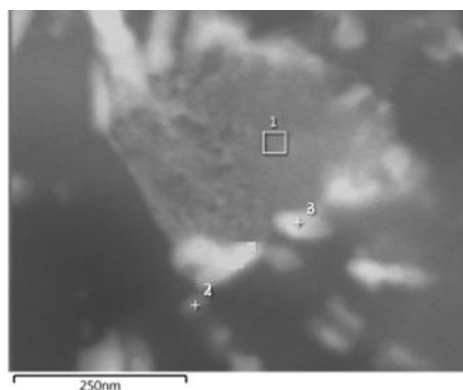
Изменение морфологии и размера первичной фазы $(\text{Al}_x\text{Si}_y\text{Cu}_z)_4\text{Ce}$, входящей в состав эвтектики литого сплава, вызвано полным переплавом порошкового материала при лазерном синтезе с последующим выделением частиц вторичной фазы из пересыщенного легирующими элементами твердого раствора (Al) на стадии охлаждения до температуры подогрева плиты построения. Частичное проплавление каждого предыдущего слоя по мере синтеза образцов, по-видимому, приводило к укрупнению частиц вторичных церийсодержащих фаз за счет зарождения из расплава и роста на их поверхности новых выделений.

Внутри зерен (Al) выделялись упрочняющие полуккогерентные частицы θ' -фазы размером $\sim (8-15)$ нм, видимых на изображении, полученном методом ПЭМ ВР, структуры в направлении $[011]_{(\text{Al})}$ (рис. 13, з). Темный контраст вокруг выделения свидетельствует о полях упругой деформации кристаллической решетки фазы с меньшим модулем сдвига – (Al) вдоль межфазной границы раздела, создаваемых дислокациями. На образование выделений θ' в объеме зерен состаренных СЛС-образцов также указывает содержание меди $\sim 0,97\%$ (атомн.) в (Al) больше предела растворимости (рис. 14, спектр 1).

Отличительной особенностью структуры сплава АЦР1У в синтезированном состоянии являлось образование на периферии зерен (Al) когерентных частиц Al_2Ce размером ~ 60 нм (рис. 13, д). По данным Фурье-преобразования, период ГЦК-решетки частиц Al_2Ce кристаллической структуры в направлении $[\bar{1}12]$, полученный из зоны 1 на рис. 13, д, составлял $a = 0,8087$ нм. Незначительное отклонение периода решетки Al_2Ce от табличного значения ($a = 0,8055$ нм по ICDD PDF-2 00-025-1120) обусловлено растворением кремния и меди. Это подтверждено результатами СПЭМ-ЭДС анализа состава частиц Al_2Ce , % (атомн.): 55,73Al; 4,63Si; 8,49Cu; 31,15Ce (рис. 14, спектр 2).

Полную когерентность упрочняющих частиц фазы Al_2Ce и алюминиевой матрицы при ориентационном соотношении их решеток $\{113\}[\bar{1}12]_{\text{Al}_2\text{Ce}} \parallel \{111\}[011]_{(\text{Al})}$ и

и образования вдоль межзеренных границ термостабильных высокодисперсных выделений вторичной фазы $(Al_xSi_yCu_z)_4Ce$ и когерентных частиц Al_2Ce .



Спектр	Al	Ce	Cu	Si
1	99,03	–	0,97	–
2	54,70	19,81	15,11	10,38
3	55,73	31,15	8,49	4,63

Рис. 14. Анализ состава фаз методом СПЭМ-ЭДС в синтезированном материале сплава АЦР1У

Заключения

В данной работе исследован жаропрочный алюминиевый сплав марки АЦР1У, полученный методом СЛС, и изучено влияние параметров синтеза на формирование единичных треков при сплавлении слоя порошка, а также разработан высокопроизводительный режим синтеза, обеспечивающий скорость печати $26 \text{ см}^3/\text{ч}$.

Установлено рекордное увеличение прочности и пластичности сплава при переходе от литья к технологии СЛС, связанное со значительным измельчением структурно-фазовых составляющих.

Изучены эволюция структуры и преобразование фазового состава сплава при СЛС и показано, что увеличение уровня механических свойств сплава АЦР1У после СЛС вызвано следующими факторами:

- образованием мелкозернистой (ячеистой) структуры, которая значительно повышает прочность материала по механизму Холла–Петча, а также его пластичность;
- выделением вдоль границ ячеек мелкодисперсных термически стабильных церий-содержащих фаз типа $(Al_xSi_yCu_z)_4Ce$;
- уменьшением размера первичных выделений второй фазы с более благоприятной морфологией, что снижает склонность сплава к хрупкому разрушению, обеспечивая его повышенную пластичность;
- большая степень пересыщения алюминиевого твердого раствора легирующими элементами (Cu, Mn, Si, Ce) после неравновесной кристаллизации в условиях СЛС вносит дополнительный вклад в увеличение прочности (по твердорастворному механизму).

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

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

Благодарности

Авторы выражают благодарность специалистам НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ А.М. Рогалеву и С.Э. Куркину за существенный вклад в организацию и проведение работ по отработке режимов селективного лазерного сплавления.

Список источников

1. Антипов В.В. Перспективы развития алюминиевых, магниевых и титановых сплавов для изделий авиационно-космической техники // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 186–194. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-186-194.
2. Колобнев И.Ф. Жаропрочность литейных алюминиевых сплавов (структура и свойства). 2-е изд. М.: Металлургия, 1973. 320 с.
3. Авиационные материалы: справочник в 13 т. / под общ. ред. Е.Н. Каблова. 7-е изд., перераб. и доп. М.: ВИАМ, 2008. Т. 4: Алюминиевые и бериллиевые сплавы. Ч. 2: Литейные алюминиевые сплавы и сплавы на основе бериллия. С. 58–59.
4. Белов Н.А., Наумова Е.А., Аюбян Т.К. Эвтектические сплавы на основе алюминия: новые системы легирования. М.: Руда и Металлы, 2016. С. 173–174.
5. Каблов Е.Н., Евгенов А.Г., Бакрадзе М.М., Неруш С.В., Крупнина О.А. Материалы нового поколения и цифровые аддитивные технологии производства ресурсных деталей ФГУП «ВИАМ». Часть 1. Материалы и технологии синтеза // *Электрометаллургия*. 2022. № 1. С. 2–12. DOI: 10.31044/1684-5781-2022-0-1-2-12.
6. Каблов Е.Н., Евгенов А.Г., Петрушин Н.В., Базылева О.А., Мазалов И.С., Дынин Н.В. Материалы нового поколения и цифровые аддитивные технологии производства ресурсных деталей ФГУП «ВИАМ». Часть 3. Материалы и технологии синтеза // *Электрометаллургия*. 2022. № 4. С. 15–25. DOI: 10.31044/1684-5781-2022-0-4-15-25.
7. Захаров В.В. Алюминиевые сплавы для аддитивных технологий // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2021. № 5 (791). С. 3–8.
8. Aboulkhair N.T., Simoneli M., Parry L. et al. 3D printing of Aluminium alloys: Additive Manufacturing of Aluminium alloys using selective laser melting // *Progress in materials science*. 2019. Vol. 106. Art. 100578.
9. Lathabai S. Additive Manufacturing of Aluminium-Based Alloys and Composites // *Fundamentals of Aluminium Metallurgy*. Elsevier, 2018. P. 47–92. DOI: 10.1016/B978-0-08-102063-0.00002-3.
10. Herzog D., Vanessa S., Wycisk E., Emmelmann C. Additive manufacturing of metals // *Acta Materialia*. 2016. Vol. 117. P. 371–392. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.07.019.
11. Дынин Н.В., Заводов А.В., Оглодков М.С., Хасиков Д.В. Влияние параметров процесса селективного лазерного сплавления на структуру алюминиевого сплава системы Al–Si–Mg // *Труды ВИАМ*. 2017. № 10 (58). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.01.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-10-1-1.
12. Фомина М.А., Дынин Н.В., Шуртаков С.В., Морозова С.Е. Коррозионное поведение алюминиевого сплава системы Al–Si–Mg, синтезированного методом селективного лазерного сплавления // *Труды ВИАМ*. 2018. № 4 (64). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.01.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-4-91-100.
13. Князев А.Е., Востриков А.В. Рассев порошков в аддитивном и гранульном производствах (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2020. № 11 (93). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.01.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-11-20.
14. Евгенов А.Г., Петрушин Н.В., Шуртаков С.В., Зайцев Д.В. К вопросу о разработке физической модели кристаллизации трека в процессе селективного лазерного сплавления жаропрочных сплавов // *Роль фундаментальных исследований при реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»: материалы VII Всерос. конф.* М.: ВИАМ, 2021. С. 149–161.
15. Лукина Е.А., Зайцев Д.В., Сбитнева С.В., Заводов А.В. Селективный лазерный синтез жаропрочного никелевого сплава: структурные аспекты // *Фотоника*. 2017. № 4. С. 36–46.

References

1. Antipov V.V. Prospects for development of aluminium, magnesium and titanium alloys for aerospace engineering. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 186–194. DOI: 10.18577/2107-9140-2017-0-S-186-194.
2. Kolobnev I.F. *Heat resistance of cast aluminum alloys (structure and properties)*. 2nd ed. Moscow: Metallurgiya, 1973, 320 p.
3. *Aviation materials: a reference book in 13 vols*. Ed. E.N. Kablova, 7th ed., revised. and additional. Moscow: VIAM, 2008, vol. 4: Aluminum and beryllium alloys, part 2: Cast aluminum alloys and alloys based on beryllium, pp. 58–59.

4. Belov N.A., Naumova E.A., Akopyan T.K. *Aluminum based eutectic alloys: new alloying systems*. Moscow: Ore and Metals, 2016, pp. 173–174.
5. Kablov E.N., Evgenov A.G., Bakradze M.M., Nerush S.V., Krupnina O.A. New generation materials and digital additive technologies for the production of resource parts FSUE "VIAM". Part 1. Materials and synthesis technologies. *Electrometallurgiya*, 2022, no. 1, pp. 2–12. DOI: 10.31044/1684-5781-2022-0-1-2-12.
6. Kablov E.N., Evgenov A.G., Petrushin N.V., Bazyleva O.A., Mazalov I.S., Dynin N.V. New generation materials and digital additive technologies for the production of resource parts FSUE "VIAM". Part 3. Materials and synthesis technologies. *Electrometallurgiya*, 2022, no. 4, pp. 15–25. DOI: 10.31044/1684-5781-2022-0-4-15-25.
7. Zakharov V.V. Aluminum alloys for additive technologies. *Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov*, 2021, no. 5 (791), pp. 3–8.
8. Aboulkhair N.T., Simoneli M., Parry L. et al. 3D printing of Aluminium alloys: Additive Manufacturing of Aluminium alloys using selective laser melting. *Progress in materials science*, 2019, vol. 106, art. 100578.
9. Lathabai S. Additive Manufacturing of Aluminium-Based Alloys and Composites. *Fundamentals of Aluminium Metallurgy*. Elsevier, 2018, pp. 47–92. DOI: 10.1016/B978-0-08-102063-0.00002-3.
10. Herzog D., Vanessa S., Wycisk E., Emmelmann C. Additive manufacturing of metals. *Acta Materialia*, 2016, vol. 117, pp. 371–392. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.07.019.
11. Dynin N.V., Zavodov A.V., Oglodkov M.S., Khasikov D.V. The influence of process parameters of selective laser melting on the structure of aluminum alloy Al–Si–Mg system. *Trudy VIAM*, 2017, no. 10 (58), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: January 20, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-10-1-1.
12. Fomina M.A., Dynin N.V., Shurtakov S.V., Morozova S.E. Corrosion behavior of Al–Si–Mg alloy made by selective laser melting method. *Trudy VIAM*, 2018, no. 4 (64), paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: January 20, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-4-91-100.
13. Knyazev A.E., Vostrikov A.V. Sieving of powders additive and powder manufacturings (review). *Trudy VIAM*, 2020, no. 11 (93), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: January 20, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-11-20.
14. Lukina E.A., Zaitsev D.V., Sbitneva S.V., Zavodov A.V. Selective laser synthesis of heat-resistant nickel alloy: structural aspects. *Fotonika*, 2017, no. 4, pp. 36–46.
15. Evgenov A.G., Petrushin N.V., Shurtakov S.V., Zaitsev D.V. On the issue of developing a physical model of track crystallization in the process of selective laser melting of heat-resistant alloys. *The role of fundamental research in the implementation of the "Strategic directions for the development of materials and technologies for their processing for the period up to 2030": materials of VII All-Russian. conf. Moscow: VIAM, 2021, pp. 149–161.*

Информация об авторах

Неруш Святослав Васильевич, начальник Научно-исследовательского отделения, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Капланский Юрий Юрьевич, ведущий инженер, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Дынин Николай Витальевич, начальник сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Бенариеб Ильяс, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Савичев Илья Дмитриевич, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Svyatoslav V. Nerush, Head of Scientific-Research Bureau, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Yury Yu. Kaplansky, Leading Engineer, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Nikolay V. Dynin, Head of Sector, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Ilyas Benarieb, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Ilya D. Savichev, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, ad-min@viam.ru

Статья поступила в редакцию 13.12.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 13.12.2022.
The article was submitted 13.12.2022; approved and accepted for publication after reviewing 13.12.2022.

Научная статья

УДК 669.715

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-1-69-83

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЛАВЛЕНИЯ (обзор)

С.В. Сбитнева¹, Е.А. Лукина¹, И. Бенариев¹

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

Аннотация. Селективное лазерное сплавление (СЛС) металлических порошков – один из наиболее распространенных методов аддитивного производства изделий. Наиболее изученными алюминиевыми сплавами для технологии СЛС являются сплавы AlSi12 и AlSi10Mg. В данной работе на примере этих сплавов описаны некоторые особенности структуры синтезированных алюминиевых сплавов, а также типичные дефекты, которые могут образовываться в процессе синтеза в зависимости от различных факторов. Приведены научно-технические литературные данные о структуре и механических свойствах алюминиевых сплавов других систем легирования (Al–Cu–Mg, Al–Mg–Sc, Al–Zn–Mg–Cu).

Ключевые слова: селективное лазерное сплавление, алюминиевые сплавы, просвечивающая электронная микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, дефекты, микроструктура

Для цитирования: Сбитнева С.В., Лукина Е.А., Бенариев И. Некоторые особенности структуры алюминиевых сплавов, полученных методом селективного лазерного сплавления (обзор) // Труды ВИАМ. 2023. № 1 (119). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-1-69-83.

Scientific article

SOME STRUCTURAL FEATURES OF ALUMINUM ALLOYS OBTAINED BY SELECTIVE LASER MELTING (review)

S.V. Sbitneva¹, E.A. Lukina¹, I. Benarieb¹

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

Abstract. Selective laser alloying (SLM) of metal powders is one of the most common methods of additive manufacturing of products. The most studied aluminum alloys for SLS technology are AlSi12 and AlSi10Mg alloys. In the paper, using the example of these alloys, some structural features of synthesized aluminum alloys are described, as well as typical defects that can form during synthesis depending on various factors. Scientific and technical literature data on the structure and mechanical properties of aluminum alloys of other alloying systems (Al–Cu–Mg, Al–Mg–Sc, Al–Zn–Mg–Cu) are presented.

Keywords: selective laser melting, aluminum alloys, transmission electron microscopy, scanning electron microscopy, defects, microstructure

For citation: Sbitneva S.V., Lukina E.A., Benarieb I. Some structural features of aluminum alloys obtained by selective laser melting (review). *Trudy VIAM*, 2023, no. 1 (119), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-1-69-83.

Введение

Технология селективного лазерного сплавления (СЛС) металлических порошков активно развивается в последнее десятилетие и в настоящее время является одним из наиболее освоенных методов аддитивного производства. Важное преимущество СЛС – возможность изготовления деталей сложной конфигурации без использования каких-либо штампов или инструментов, что сокращает цикл проектирования, приводит к экономии времени и снижению затрат в производстве [1–3]. Этот метод можно отнести к экологически чистым процессам, так как для него требуется меньше сырья для изготовления деталей, повышается коэффициент использования материала (КИМ) и минимизируются отходы вследствие способности порошка к переработке и возможности его повторного применения [2–5].

Благодаря топологической оптимизации и агрегации, применение процесса СЛС позволяет повысить весовую эффективность и функциональность изделий, что является важным фактором при создании легких конструкций новых летательных аппаратов авиационной и космической техники. Несмотря на то, что СЛС имеет ряд достоинств, позволяющих считать данный процесс технологией будущего, существуют и определенные недостатки этого метода, такие как высокая стоимость оборудования, высокие остаточные напряжения в деталях после СЛС, возможные трудности при получении требуемого качества поверхности и точности размеров деталей [6].

Наиболее интенсивные исследования при отработке технологии СЛС первоначально проводили на традиционных сплавах на основе железа, никеля и титана (316L, Ti6Al4V и IN-718), а затем номенклатуру материалов расширили и стали осваивать сплавы на основе меди, алюминия и магния. Алюминиевые сплавы являются одними из ключевых конструкционных материалов в мире для инженерных целей благодаря уникальному сочетанию таких свойств, как высокая удельная прочность, устойчивость к коррозии и т. д., поэтому их адаптация для технологии СЛС вызывает большой практический интерес [7]. Наиболее изученными сплавами на основе алюминия для получения изделий с применением СЛС являются сплавы систем Al–Si, Al–Mg–Sc, Al–Cu–Mg и Al–Zn–Mg–Cu.

При отработке технологии лазерного сплавления алюминиевых сплавов следует учитывать ряд следующих особенностей [8]: окисление поверхности порошка и его невысокая текучесть; низкая поглощающая способность лазерного луча и высокая отражательная способность к энергиям; повышенная склонность к образованию трещин и пористости; относительно высокие усадка при затвердевании и вязкость расплава. Такие трудности могут привести к образованию нежелательных структурных особенностей и дефектов, приводящих к снижению качества материала и неудовлетворительной точности размеров изделий [1, 9].

В деталях, изготовленных методом лазерного сплавления, формируются остаточные напряжения, которые могут приводить как к снижению механических свойств, так и к образованию трещин и разрушению материала. Данная проблема наблюдается во всех типах материалов – никелевых, титановых, алюминиевых сплавах и др. В этой связи актуально проведение операции термической обработки для устранения остаточных напряжений. Необходимо также контролировать остаточные напряжения и исследовать характер их распределения в объеме изготавливаемой детали. Для подобного исследования важными являются технологические параметры наплавки (скорость прохода лазера, мощность, величина перекрытия треков, стратегия прохождения луча и др.), а также геометрическая форма детали. Неразрушающие методы оценки остаточных напряжений наиболее перспективны для применения, так как не требуют фрагментации исследуемой детали. К ним относятся дифракционные методы, реализованные на гониометрах с применением рентгеновских трубок, синхротронных и нейтронных источников излучения [10–12].

В настоящее время наиболее изученными алюминиевыми сплавами для технологии СЛС являются сплавы AlSi12 и AlSi10Mg [13–15]. На примере этих сплавов на основе краткого обзора зарубежной научно-технической литературы далее приведены некоторые особенности структуры синтезированных алюминиевых сплавов, а также типичные дефекты, которые могут образовываться в процессе синтеза в зависимости от различных факторов. Кроме того, дополнительно приведены научно-технические литературные данные о структуре и механических свойствах алюминиевых сплавов других систем легирования (Al–Cu–Mg, Al–Mg–Sc, Al–Zn–Mg–Cu).

Сплавы системы Al–Si

Литейные сплавы системы Al–Si широко применяются в автомобильной и аэрокосмической промышленности: детали двигателей и теплообменники, применяемые в автомобилях, часто изготавливают из этих сплавов из-за их низкого коэффициента линейного теплового расширения (КЛТР), высоких износостойкости и удельной прочности [15–17].

Добавка кремния улучшает литейные свойства сплава, повышает прочность и снижает значения КЛТР [18]. Сплавы системы Al–Si с более низкой жидкотекучестью (Al–(0–4)Si) при СЛС требуют более высокой плотности энергии для образования однородной ванны расплава, чем это требуется для сплавов системы Al–Si с более высокой жидкотекучестью (Al–(7–20)Si), чтобы свести к минимуму трещины и получить максимальное уплотнение [19]. Поскольку кремний увеличивает жидкотекучесть сплава и сводит к минимуму интервал кристаллизации (вблизи точки эвтектики), то наблюдается тенденция к снижению трещинообразования при синтезе сплавов системы Al–Si, в отличие от алюминиевых сплавов других систем легирования (как с Si, так и без него) [20].

В сплавах на основе алюминия, полученных с применением СЛС, помимо трещин наиболее распространенными дефектами являются несплавления и поры различного типа – например, с формой замочной скважины (*keyhole*), что ухудшает механические свойства синтезированного материала. Возникновение пористости в алюминиевых сплавах во время СЛС зависит от различных факторов – в первую очередь от параметров синтеза, а также от содержания водорода в порошках и наличия влаги на поверхности порошков.

Например, характер образования пористости при СЛС хорошо изучен для сплава AlSi12 [21]. Установлено, что толщина слоя порошка оказывает значительное влияние на степень межслойной связи. Достаточно тонкий слой увеличивает степень связи, а следовательно, и среднюю плотность сплавления сплава, но это снижает скорость печати. Наоборот, недостаточное проникновение лазера в толстые слои порошка, вызванное низкими затратами лазерной энергии, приводит к неполному расплавлению частиц, в результате чего образуются поры [21]. Недостаточная плотность энергии часто приводит к несплавлению порошка и образованию больших пор с неправильной морфологией (рис. 1).

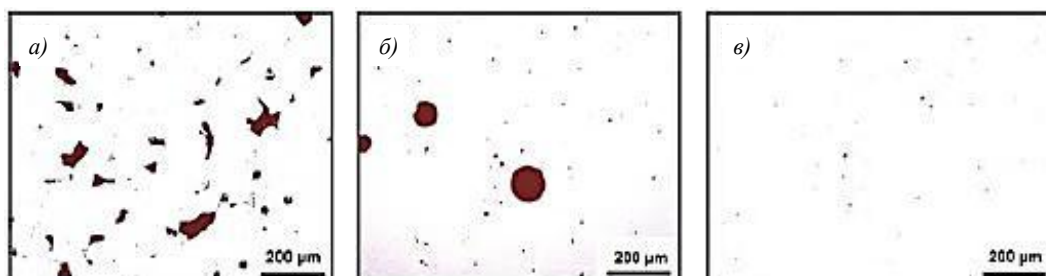


Рис. 1. Микроструктура сплава AlSi12, полученного методом СЛС [21]: *a* – образец с плотностью энергии 20 Дж/мм³, без нагрева платформы построения; образец с плотностью энергии 39,6 Дж/мм³, без нагрева платформы построения (*б*) и с ее нагревом до температуры 200 °C (*в*)

При расплавлении порошка под воздействием слишком высокой плотности энергии происходит чрезмерное испарение материала и образование брызг, что приводит к появлению пор в форме *keyhole*. В таких местах образуются узкие и глубокие ванны расплава. На такие поры существенное влияние оказывает текучесть жидкости внутри ванны расплава, градиент температуры, поверхностное натяжение жидкость/твердое тело и жидкость/пар. По сравнению с порами, образованными из-за отсутствия плавления, поры в форме *keyhole* оказывают меньшее негативное влияние на механические свойства.

Еще один тип дефектов, который встречается в алюминиевых сплавах, полученных с применением СЛС, – трещины. При СЛС часто наблюдаются горячие и ликвационные трещины. Горячие трещины возникают при развитии остаточных растягивающих напряжений из-за большого температурного градиента между областью расплава и областью затвердевания, тогда как ликвационные трещины возникают в частично или не полностью расплавленной зоне.

Сплавы AlSi10Mg и AlSi12 , полученные методом СЛС, имеют ячеисто-дендритную структуру, состоящую из ячеек алюминиевого твердого раствора, разделенных богатыми кремнием границами [22]. В соответствии с закономерностями неравновесной кристаллизации первой образующейся фазой является твердый раствор алюминия, который выталкивает кремний к границам в соответствии с его растворимостью в алюминии в интервале кристаллизации [17]. Благодаря высокой скорости охлаждения алюминий затвердевает в ячеистой морфологии с повышенной растворимостью кремния. Остаточный кремний сегрегирует вдоль границ ячеек [23].

В работе [24] исследовалась структура сплава AlSi10Mg , полученного методом СЛС, а также структура сплава в литом состоянии. В синтезированном сплаве наблюдается микроструктура с непрерывными цепочками фазы кремния вдоль границ ячеек. Литой же сплав имеет грубую дендритную микроструктуру с неравномерным распределением фазы кремния в виде чешуек.

Ячеисто-дендритная структура сплавов системы Al-Si изменяется в зависимости от содержания Si [19]. С увеличением содержания кремния в сплавах системы Al-Si , полученных методом СЛС, формируются мелкие дендритные структуры с размером ячеек $\sim 0,5$ мкм. Границы ячеек декорированы выделениями Si , которые утолщаются при увеличении содержания Si больше 12 % (по массе) из-за зарождения первичных выделений Si вдоль границ [19].

В работе [25] с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) провели детальный микроструктурный анализ сплава AlSi10Mg , полученного методом СЛС, и по-другому интерпретировали микроструктуру. Из результатов EBSD-анализа (дифракция обратного рассеяния электронов) показано наличие столбчатых кристаллитов, которые имеют длину до нескольких сотен микрометров, наряду с некоторыми равноосными зернами вдоль плоскости YZ (рис. 2). При этом сами кристаллиты состоят из отдельных структурных элементов – ячеек, ориентированных в одном кристаллографическом направлении.

В работе [22] проведены подробные исследования тонкой структуры сплава AlSi10Mg , полученного методом СЛС, с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). На ПЭМ-изображениях в плоскости YZ видны характерные длинные ячейки алюминия с одинаковой ориентацией между соседними ячейками (рис. 3).

Вдоль ячеек расположены субграницы, богатые кремнием. Наличие субграниц и алюминия на субграницах показано на темнопольном изображении, полученном в рефлексе $(200)_{\text{Al}}$ (рис. 3, б). Картины микродифракции помогают понять ориентацию ячеек и их границ (рис. 3, в–е). Ячейки и границы ячеек (богатые алюминием) имеют

одинаковую ориентацию, которая наблюдается по всей длине ячеек, несмотря на наличие субструктуры внутри каждой длинной ячейки. Ширина отдельных ячеек составляет ~500 нм (что аналогично данным для образцов, полученных методом СЛС, из сплава AlSi12), а частицы кремния на границах имеют случайную ориентацию.

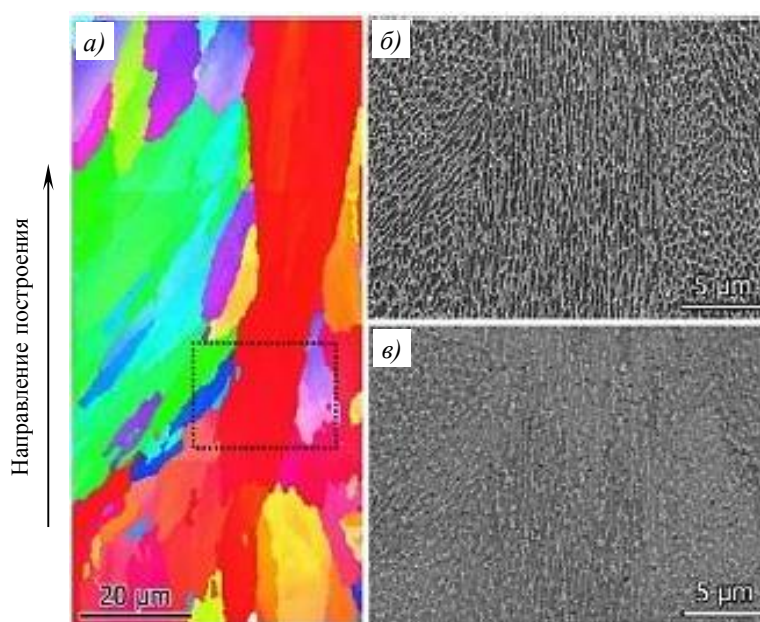


Рис. 2. Изображения сплава AlSi10Mg после СЛС вдоль плоскости YZ, полученные с применением растровой электронной микроскопии [15]: *а* – дифракция обратного рассеяния электронов; *б* – изображение вторичных электронов; *в* – изображение обратного рассеяния

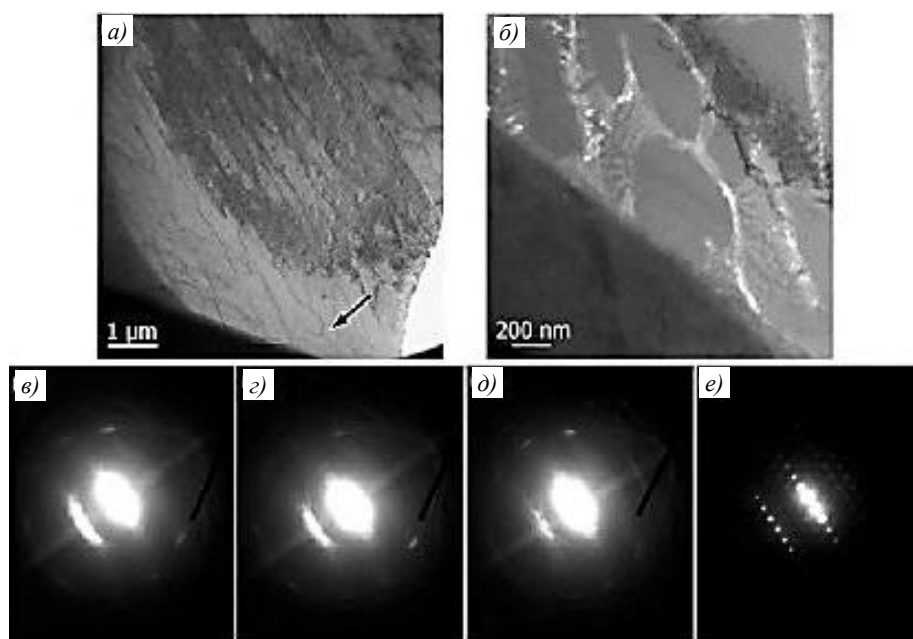


Рис. 3. ПЭМ-изображения образцов из сплава AlSi10Mg после СЛС вдоль плоскости YZ [22]: *а* – светлопольное изображение; *б* – темнопольное изображение; *в–е* – картины микродифракции

Термическая обработка деталей после СЛС является важным этапом перед их отделением от платформы построения, поскольку позволяет избежать образования трещин и коробления, а также получить требуемую структуру и свойства материала.

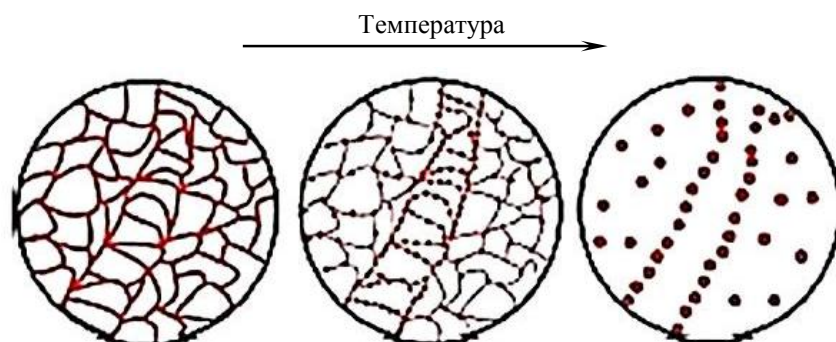


Рис. 4. Схематическое представление эволюции микроструктуры синтезированных сплавов системы Al-Si в процессе отжига [19]

В работах [23, 26] изучено влияние термической обработки (отжига) на микроструктуру и механические свойства сплава AlSi12, полученного с применением СЛС. Показано, что микроструктура материала – ячеистая. Микроструктура при отжиге переходит в структуру композитного типа, которая состоит из матрицы алюминиевого раствора и отдельных частиц кремния, образованных при термообработке. В работе [20] отмечено, что кремний диффундирует и преимущественно осаждается на перекрытиях штриховки. На перекрытиях штриховок наблюдается в 2 раза больше частиц Si, чем в сердцевине штриховок. Кроме того, размер частиц Si в местах перекрытия штриховок больше, чем размер частиц Si, наблюдаемых в других местах того же образца. Схематическое преобразование исходной (ячеистой) микроструктуры СЛС в микроструктуру, подобную композиту, показано на рис. 4.

Сплавы системы Al-Cu-Mg

Сплавы системы Al-Cu-Mg относятся к термически упрочняемым сплавам и широко применяются в аэрокосмической отрасли [27]. Помимо меди эти сплавы могут содержать магний и кремний в качестве основных легирующих компонентов, а также такие элементы, как марганец, железо, ванадий и др. В зависимости от химического состава образуются следующие основные фазы: θ (Al₂Cu), S(Al₂Mg(Cu, Si, Zn), Si, Mg₂Si и Q(Al₄CuMg₆Si₆).

В работе [28] исследованы следующие сплавы системы Al-Cu-Mg составов, % (по массе): 2022 (Al-5Cu-0,5Mg), 2024 (Al-4Cu-1Mg), 2219 (Al-6Cu-0,5Mg), 2618 (Al-2,5Cu-1,5Mg-1Fe-1Ni), полученные с применением СЛС, в которых образуются столбчатые первичные зерна алюминия с текстурой <100> и формируется ячеисто-дендритная структура. Сплав 2024 обеспечивает более высокую плотность материала с меньшей склонностью к образованию пор и трещин по сравнению со сплавом 2022.

При исследовании сплава 2024, обработанного при различных плотностях энергии посредством изменения скорости и мощности сканирования, установлено, что появление дефектов (газовая пористость, непровары и т. д.) можно уменьшить, но не полностью устранить за счет оптимизации условий обработки (рис. 5) [28].

Отмечено, что перегрев ванны расплава является решающим фактором в определении природы дефектов. За счет увеличения подводимой энергии уменьшается образование пустот. Это происходит из-за повышенной текучести расплава, приводящей к заполнению усадочных пустот во время затвердевания. Повышенная мощность лазера при заданной скорости сканирования усиливает температурный градиент и увеличивает объем ванны перегретого расплава. Кроме того, рост столбчатых зерен приводит к склонности к образованию трещин по границам зерен (рис. 6).

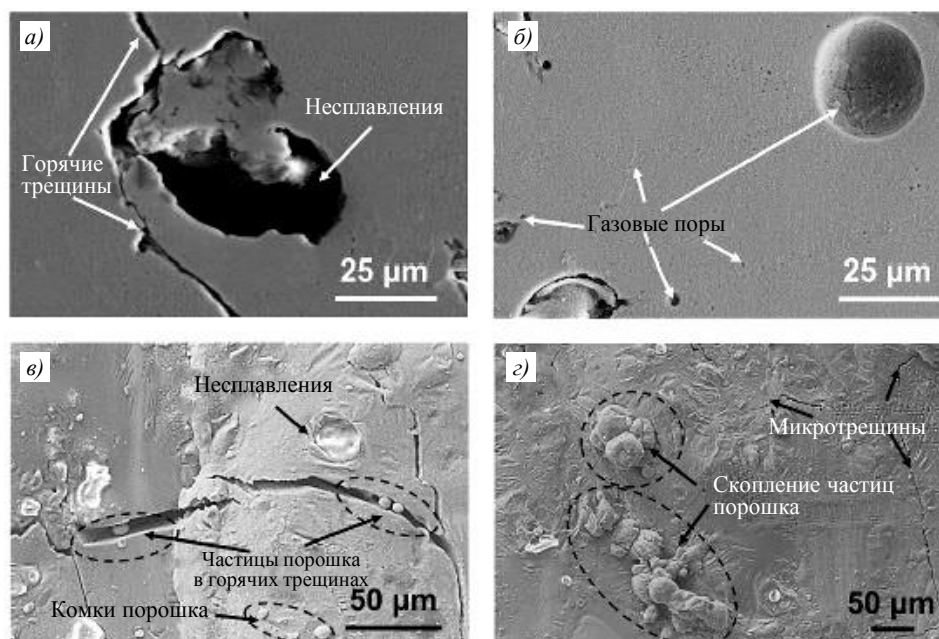


Рис. 5. Дефекты структуры, образовавшиеся в синтезированном сплаве 2024 после СЛС (РЭМ) [28]

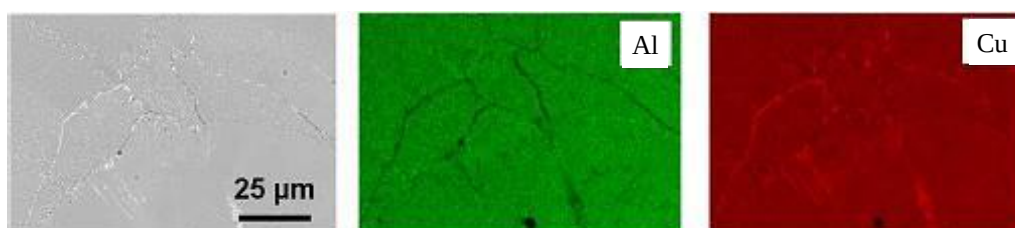


Рис. 6. Изображения микроструктуры синтезированного сплава 2024, иллюстрирующие сегрегацию меди на границах зерен и возникновение трещин в этих областях (РЭМ) [29]

В работе [30] при исследовании сплава 2024 с добавлением 0,7 % (по массе) наночастиц Ti для подавления горячих трещин и измельчения зерен первичного алюминия наблюдали образование *in situ* наночастиц Al_3Ti с упорядоченной структурой $L1_2$. После термообработки по режиму T6 предел прочности при растяжении составил 435 МПа при удлинении 10 %, что сравнимо с материалом, изготовленным традиционным способом.

В работе [31] исследовали сплав $Al-3,5Cu-1,5Mg-1Si$ путем дополнительного добавления порошка Si, полученного газовым распылением. По результатам исследований изготовлен материал без трещин. Испытания на растяжение образцов после изготовления материала показали следующий уровень механических свойств: предел текучести 225 МПа, предел прочности 370 МПа при удлинении 5,53 %. После термообработки по режиму T6 предел текучести и предел прочности увеличились до 370 и 460 МПа соответственно, но удлинение (на 6,3 %) существенно не изменилось. Пришли к выводу, что на пластичность образцов влияет образование Q-фазы, а также фаз Mg_2Si и Al_xMn_y . Образование этих фаз привело к образованию ямочек на поверхности излома. Показано, что образование наноразмерных частиц $Al_2Cu(Mg)$ в алюминиевой матрице после термообработки по режиму T6 обеспечивает повышенный предел текучести и предел прочности по сравнению с образцами после СЛС.

В работе [32] изучали влияние добавки Zr на образование трещин, микроструктуру и механические свойства сплава системы $Al-Cu-Mg$, полученного методом СЛС. Добавление Zr позволило уменьшить образование трещин из-за формирования выделений

Al_3Zr , которые действуют как зародыши для зерен $\alpha\text{-Al}$ во время затвердевания, что приводит к измельчению зерен. На рис. 7, а показаны крупные столбчатые зерна в сплаве Al-Cu-Mg , полученном методом СЛС, в то время как при добавлении Zr зерна становятся ультрамелкими или наноструктурными и равноосными (рис. 7, б, в). Распределение разориентации границ смещается в сторону большего угла при добавлении Zr (рис. 7, г, д). Кроме того, предел прочности при растяжении и предел текучести значительно повышаются при добавлении Zr – с 393 ± 20 и $253 \pm 9,8$ МПа до $451 \pm 3,6$ и $446 \pm 4,3$ МПа соответственно. Однако удлинение уменьшается с $6 \pm 1,6$ до $2,67 \pm 1,1$ %.

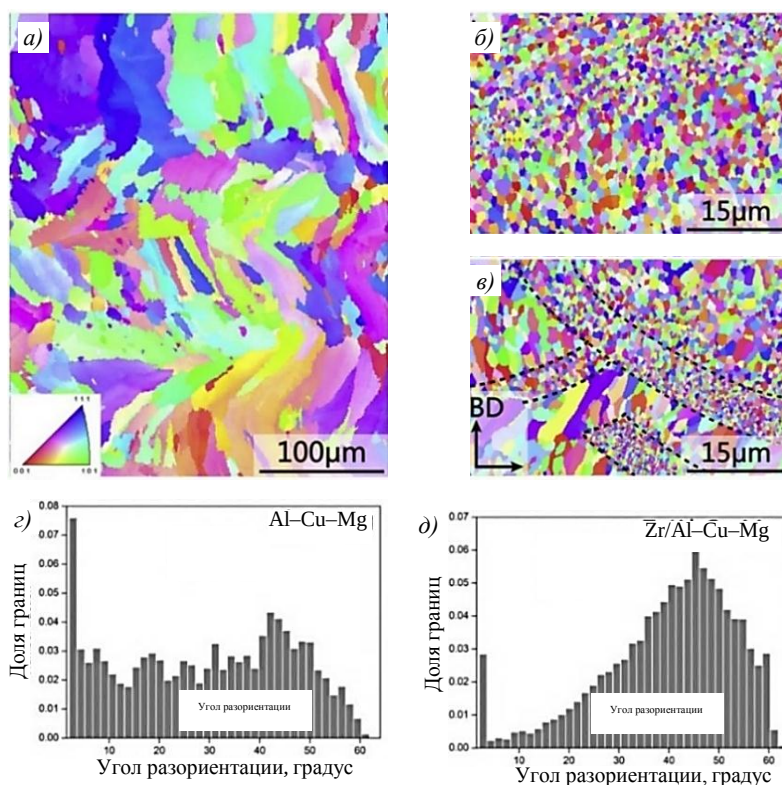


Рис. 7. EBSD-карты для сплавов систем Al-Cu-Mg (а) и Al-Cu-Mg-Zr (б, в) для образцов, изготовленных со скоростью сканирования 5 (а, б) и 15 м/мин (в); г, д – распределение угла разориентации [32]

На рис. 8 показаны соответствующие поверхности излома образцов из сплавов систем Al-Cu-Mg и Al-Cu-Mg-Zr , полученные методом СЛС. В образцах из сплава системы Al-Cu-Mg с добавлением Zr обнаружены неглубокие ямки размером 0,4–0,9 мкм, что свидетельствует об относительно хрупком характере разрушения образца.

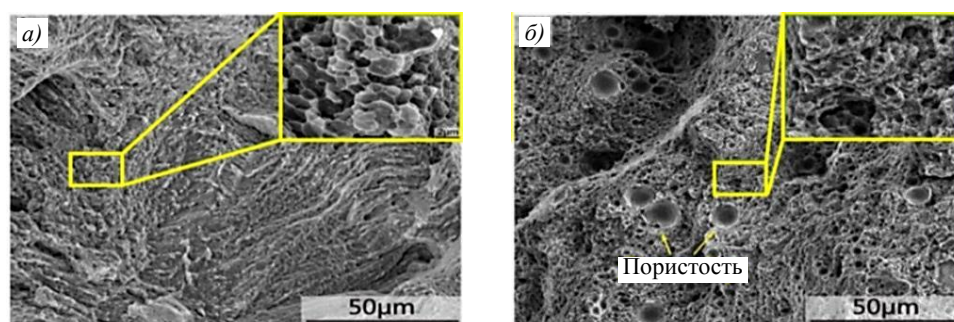


Рис. 8. Изображения поверхностей разрешения образца из сплава системы Al-Cu-Mg , изготовленного со скоростью сканирования 5 м/мин (а), и образца из сплава системы Al-Cu-Mg-Zr , изготовленного со скоростью сканирования 15 м/мин (б) [32]

Сплавы системы Al–Mg–Sc

Сплавы на основе системы Al–Mg относятся к термически неупрочняемым алюминиевым сплавам, имеют отличную коррозионную стойкость и хорошую свариваемость, широко применяются в ракетно-космической и авиационной промышленности [29]. Для сплавов системы Al–Mg термическая обработка (отжиг), необходимая для получения требуемой структуры и свойств материала, хорошо сочетается с обработкой для снятия внутренних напряжений после СЛС. Это дает дополнительное преимущество и делает эти сплавы привлекательными для аддитивного производства.

Сплавы системы Al–Mg, применяемые для СЛС, как правило, легируют цирконием и скандием, поскольку эти элементы увеличивают относительную плотность (до 99,2–99,9 %) при допустимых скоростях печати, а также значительно повышают прочность [29, 33]. В то же время даже небольшие добавки скандия в эти сплавы значительно увеличивают стоимость порошка, что ограничивает широкое применение скандий-содержащих сплавов системы Al–Mg.

Скандий и цирконий оказывают двойное влияние на улучшение свойств сплавов системы Al–Mg. Во-первых, частицы Al_3Sc и Al_3Zr , образующиеся во время кристаллизации, действуют как гетерогенные центры зародышеобразования для измельчения первичных зерен алюминия, что впоследствии повышает механические свойства (упрочнение по механизму Холла–Петча), а также предотвращает рост столбчатых зерен, ответственных за образование горячих трещин, которые являются проблемой для большинства существующих алюминиевых сплавов. Во-вторых, вторичные частицы Al_3Sc и Al_3Zr , образующиеся при обработке для снятия напряжений при температуре 275–325 °С, способствуют значительному дисперсионному упрочнению и термической стабильности при последующем нагреве (150–200 °С), что связано с медленной диффузией скандия и циркония в алюминии.

Наиболее известным сплавом системы Al–Mg–Sc за рубежом является сплав Scalmalloy, который разработан для аддитивного производства компанией Airbus Group и является самым прочным алюминиевым сплавом, используемым для аддитивного производства, с пределом текучести >470 МПа, пределом прочности >520 МПа и относительным удлинением на уровне 13 %.

В работе [29] исследования показали, что выделение фазы Al_3Sc приводит к повышению прочности на 40–50 МПа при увеличении содержания Sc на 0,1 % (по массе). В работе [34] исследовали сплав системы Al–xMg–Sc–Zr, изменяя содержание Mg с 1,5 до 6 % (по массе), с пониженным содержанием Sc (по сравнению со сплавом Scalmalloy). Микроструктура состояла из ультратонких ячеек кристаллизации диаметром 300–600 нм, внутри которых находились частицы $Al_3(Sc, Zr)$ размером 2–15 нм. Предел прочности сплава, полученного методом СЛС, составил от 500 до 550 МПа, а удлинение: 8–11 %.

Сплавы системы Al–Zn–Mg–Cu

Сплавы системы Al–Zn–Mg–Cu являются термически упрочняемыми сплавами и широко применяются в аэрокосмической промышленности благодаря их высокой прочности. Однако эти сплавы очень склонны к образованию трещин во время процесса СЛС.

В работе [35] изучали изменение химического состава сплава 7075 до и после СЛС. Отмечено, что содержание Zn уменьшилось с 5,8 до 3,9 % (по массе), а Mg – с 2,6 до 2,1 % (по массе). Потеря содержания Zn и Mg может привести к ухудшению механических свойств сплава 7075, поскольку эти легирующие элементы стимулируют

упрочнение твердого раствора и дисперсионное твердение фазы $MgZn_2$. При низких соотношениях $Zn:Mg$ в сплаве 7075 может образовываться Т-фаза – $(AlZn)_{49}Mg_{32}$.

В работе [36] исследовали сплав 7075 путем предварительного нагрева базовой пластины до 200 °С. Однако результаты исследований не показали значительного снижения образования трещин.

В работе [32] исследовали влияние условий обработки на образование дефектов в сплаве 7075 состава $Al-5Zn-1,5Cu-2,5Mg$ (%) (по массе), полученном с применением СЛС. Порошок сплава 7075 смешивали с частицами кремния в количестве от 1 до 5 % (по массе). Добавление кремния предотвращает образование и распространение микротрещин в сплаве 7075, изготовленном методом СЛС. Установлено, что содержание Si в образцах сплава 7075 в количестве 4 % (по массе) устранило образование микротрещин. Наблюдались также новая эвтектическая фаза и сильный эффект измельчения зерна, препятствующий образованию и распространению трещин. Исследование образцов сплава 7075 с содержанием Si в количестве 5 % (по массе) показало отсутствие трещин и формирование мелкого зерна первичного алюминия, при этом предел текучести составил 360 МПа, предел прочности 537 МПа при относительном удлинении 9,7 %. Установлено, что трещины присутствовали только в образцах из сплава 7075 с содержанием Si менее 2 % (по массе), а также наблюдались длинные (100–300 мкм) и широкие (50–100 мкм) зерна. Однако смешивание двух или более порошков может привести к неоднородному распределению элементов, что вызовет анизотропию механических свойств в деталях. Необходимо отметить, что большие добавки Si (16 % (по массе)) увеличивают хрупкость конструкций, изготовленных методом СЛС.

В работе [37] показано, что использование наночастиц Zr в порошке сплава 7075 приводит к образованию хорошо диспергированных интерметаллидов Al_3Zr , которые во время затвердевания действуют как центры зарождения первичного алюминия, образуя мелкозернистые равноосные зерна, подавляющие образование и распространение микротрещин. Механические свойства после термообработки по режиму T6 составили: предел текучести 325–373 МПа, предел прочности 383–417 МПа при относительном удлинении на уровне 3,8–5,4 %.

Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ и при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Соглашение № 075-11-2021-085 от 22.12.2021).

Заключения

В обзоре представлены некоторые аспекты формирования структуры сплавов на основе алюминия различных систем легирования, полученных с применением СЛС.

На примере сплавов $AlSi12$ и $AlSi10Mg$ описаны особенности структуры, а также типичные дефекты, которые могут образовываться в процессе синтеза в зависимости от различных факторов.

Сплавы $AlSi10Mg$ и $AlSi12$, полученные методом СЛС, имеют ячеисто-дендритную структуру, которая изменяется в зависимости от содержания Si и состоит из ячеек алюминиевого твердого раствора, разделенных обогащенными кремнием границами. С увеличением содержания кремния в сплавах системы $Al-Si$, полученных методом СЛС, формируются мелкие дендритные структуры с размером ячеек ~0,5 мкм. Границы ячеек декорированы выделениями Si, которые утолщаются при увеличении содержания Si >12 % (по массе).

Проанализировано влияние термической обработки (отжига) на микроструктуру и механические свойства сплава $AlSi12$, полученного с применением СЛС. Показано, что микроструктура материала ячеистая. При отжиге микроструктура переходит в

структуру композитного типа, которая состоит из матрицы алюминиевого раствора и отдельных частиц кремния, образованных при термообработке.

Приведены научно-технические литературные данные о структуре и механических свойствах алюминиевых сплавов других систем легирования (Al–Cu–Mg, Al–Mg–Sc, Al–Zn–Mg–Cu).

Проанализировано влияние добавки Zr на образование трещин, микроструктуру и механические свойства сплава системы Al–Cu–Mg, полученного методом СЛС. Добавление Zr уменьшает образование трещин из-за формирования выделений Al_3Zr , которые действуют как зародыши для зерен $\alpha\text{-Al}$ во время затвердевания, что приводит к измельчению зерен, а также к улучшению механических свойств.

Введение скандия и циркония в сплавы системы Al–Mg приводит к улучшению механических свойств за счет образующихся во время кристаллизации частиц Al_3Sc и Al_3Zr , которые действуют как гетерогенные центры зародышеобразования для измельчения первичных зерен алюминия, а также предотвращают рост столбчатых зерен, ответственных за образование горячих трещин.

Добавление кремния в количестве 4–5 % (по массе) предотвращает образование и распространение микротрещин в сплавах системы Al–Zn–Mg–Cu, изготовленных методом СЛС. Установлено, что трещины присутствовали только в образцах сплава системы Al–Zn–Mg–Cu с содержанием Si менее 2 % (по массе). Большие добавки Si (16 % (по массе)) увеличивают хрупкость конструкций, изготовленных методом СЛС.

Использование наночастиц Zr в порошке сплава системы Al–Zn–Mg–Cu приводит к образованию интерметаллидов Al_3Zr , которые во время затвердевания действуют как центры зарождения первичного алюминия, образуя мелкозернистые равноосные зерна, подавляющие образование и распространение микротрещин.

Список источников

1. Каблов Е.Н., Евгенов А.Г., Бакрадзе М.М., Неруш С.В., Крупнина О.А. Материалы нового поколения и цифровые аддитивные технологии производства ресурсных деталей ФГУП «ВИАМ». Часть 1. Материалы и технологии синтеза // *Электromеталлургия*. 2022. № 1. С. 2–12.
2. Каблов Е.Н., Евгенов А.Г., Петрушин Н.В., Базылева О.А., Мазалов И.С., Дынин Н.В. Материалы нового поколения и цифровые аддитивные технологии производства ресурсных деталей ФГУП «ВИАМ». Часть 3. Адаптация и создание материалов // *Электromеталлургия*. 2022. № 4. С. 15–25.
3. Князев А.Е., Востриков А.В. Рассев порошков в аддитивном и гранульном производствах (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2020. № 11 (93). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.10.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-11-20.
4. Tang H.P., Qian M., Liu N. et al. Effect of powder reuse times on additive manufacturing of Ti–6Al–4V by selective electron beam melting // *Journal of the Minerals*. 2015. Vol. 67. P. 555–563.
5. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // *Вестник Российской академии наук*. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.
6. Babu S.S. Materials science aspects related to additive manufacturing // *Scripta Materialia*. 2017. Vol. 135. P. 97–99.
7. Kimura T., Nakamoto T. Thermal and mechanical properties of commercial-purity aluminum fabricated using selective laser melting // *Materials Transactions*. 2017. Vol. 58. P. 799–805.
8. Montero Sistiaga M.L., Mertens R., Vrancken B. et al. Changing the alloy composition of Al7075 for better processibility by selective laser melting // *Materials Processing Technology*. 2016. Vol. 238. P. 437–445.
9. Kruth J., Levy G., Klocke F., Childs T.H.C. Consolidation phenomena in laser and powder-bed fusion layered manufacturing // *CIRP Annals-Manufacturing Technology*. 2007. Vol. 56. P. 730–759.
10. Медведев П.Н., Гуляев А.И. Анализ пространственного распределения трещин в жаропрочном никелевом сплаве, изготовленном по технологии СЛС // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 1 (58). С. 12–18. DOI: 10.18577/2071-9140-2022-0-1-12-18.

11. Hönnige J.R., Colegrove P.A., Ganguly S. et al. Control of Residual Stress and Distortion in Aluminium Wire + Arc Additive Manufacture with Rolling // *Additive Manufacturing*. 2018. Vol. 22. P. 775–783.
12. Brice C.A., Hofmeister W.H. Determination of Bulk Residual Stresses in Electron Beam Additive-Manufactured Aluminum // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2013. Vol. 44. P. 5147–5153.
13. Фомина М.А., Дынин Н.В., Шуртаков С.В., Морозова С.Е. Коррозионное поведение алюминиевого сплава системы Al–Si–Mg, синтезированного методом селективного лазерного сплавления // *Труды ВИАМ*. 2018. № 4 (64). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 03.10.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-4-91-100.
14. Дынин Н.В., Заводов А.В., Оглодков М.С., Хасиков Д.В. Влияние параметров процесса селективного лазерного сплавления на структуру алюминиевого сплавов системы Al–Si–Mg // *Труды ВИАМ*. 2017. № 10 (58). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 03.10.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-10-1-1.
15. Мовенко Д.А., Шуртаков С.В. Причины образования микротрещин и снижение плотности их распределения в изделиях из никелевых жаропрочных сплавов, изготовленных методом СЛС (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2022. № 2 (67). Ст. 04. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 20.10.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-43-51.
16. Siddique S., Imran M., Walther F. Very high cycle fatigue and fatigues crack propagation behavior of selective laser melted AlSi12 alloy // *International Journal of Fatigue*. 2017. Vol. 94. P. 246–254.
17. Prashanth K.G., Scudino S., Eckert J. Tensile properties of Selective Laser Melted (SLM) Al–12Si at different temperatures // *Technologies*. 2016. Vol. 4. P. 38–46.
18. Wang Z., Prashanth K.G., Scudino S. et al. Tensile properties of Al matrix composites reinforced with in situ devitrified Al84Gd6Ni7Co2 glassy particles // *Alloys Compounds*. 2014. Vol. 586. P. 419–422.
19. Siddique S., Imran M., Walther F. Very high cycle fatigue and fatigues crack propagation behavior of selective laser melted AlSi12 alloy // *International Journal of Fatigue*. 2017. Vol. 94. P. 246–254.
20. Handbook of Aluminum. Vol. 2: Alloy Production and Materials Manufacturing / eds.: G.E. Totten, D.S. MacKenzie. CRC Press: Boca Raton, 2003. 736 p.
21. Wang D., Yang Y., Chen Y. Study on energy input and its influences on single-track, multi-track, and multi-layer in SLM // *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2012. Vol. 58. P. 1189–1199.
22. Wang P., Eckert J., Prashanth K.G. et al. A review of particles-reinforced aluminum matrix composites fabricated by selective laser melting // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2020. Vol. 30. P. 2001–2034.
23. Vilaro T., Kottman-Rexerodt V., Thomas M. et al. Direct fabricated of a Ti–47Al–2Cr–2Nb alloy by selective laser melting and direct metal deposition processes // *Advanced Materials Research*. 2010. Vol. 89. P. 586–591.
24. Culha O., Tekmen C., Toparli M., Tsunekawa Y. Mechanical properties of in situ Al₂O₃ formed Al–Si composite coating via atmospheric plasma spraying // *Materials and Design*. 2010. Vol. 31. P. 533–544.
25. Wu J., Wang X.Q., Wang W. et al. Microstructure and strength of selectively laser melted AlSi10Mg // *Acta Materials*. 2016. Vol. 117. P. 311–320.
26. Prashanth K.G. Work hardening in selective laser melted Al–12Si alloy // *Materials Design Processing Communications*. 2019. Vol. 1 (2). Art. e46.
27. Zhang H., Zhu H., Nie X. et al. Fabrication and heat treatment of high strength Al–Cu–Mg alloy processed using selective laser melting // *International Society for Optics and Photonics*. 2016. DOI: 10.1117/12.2211362.
28. Casati R., Lemke J.N., Alarcon A.Z., Vedani M. Aging behavior of high-strength Al Alloy 2618 produced by selective laser melting // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2017. Vol. 48 (2). P. 575–579.

29. Kotadia H.R., Gibbons G., Das A., Howes P.D. A review of laser powder bed fusion additive manufacturing of aluminium alloys: Microstructure and properties // *Additive Manufacturing*. 2021. Vol. 46. P. 1–23.
30. Tan Q., Zhang J., Sun Q. et al. Inoculation treatment of an additively manufactured 2024 aluminium alloy with titanium nanoparticles // *Acta Materials*. 2020. Vol. 196. P. 1–16.
31. Wang P., Gammer C., Brenne F. et al. Microstructure and mechanical properties of a heat-treatable Al–3.5Cu–1.5Mg–1Si alloy produced by selective laser melting // *Materials Science and Engineering A*. 2018. Vol. 711. P. 562–570.
32. Zhang H., Zhu H., Nie X. et al. Effect of zirconium addition on crack, microstructure and mechanical behavior of selective laser melted Al–Cu–Mg alloy // *Scripta Materialia*. 2017. Vol. 134. P. 6–10.
33. Щетинина Н.Д., Кузнецова П.Е., Дынин Н.В., Селиванов А.А. Сплавы на основе алюминия с добавками скандия и циркония в аддитивном производстве (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 3 (64). Ст. 03. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 22.10.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-19-34.
34. Li R., Wang M., Li Z. et al. Developing a high-strength Al–Mg–Si–Sc–Zr alloy for selective laser melting: crack-inhibiting and multiple strengthening mechanisms // *Acta Materials*. 2020. Vol. 193. P. 83–98.
35. Li X.P., Wang X.J., Saunders M. et al. A selective laser meltign and solution heat treatment refined Al–12Si alloy with a controllable ultrafineeutectic microstrcuture and 25 % tensile ductility // *Acta Materialia*. 2015. Vol. 95. P. 74–82.
36. Kaufmann N., Imran M., Wischeropp T.M. et al. Influence of process parameters on the quality of aluminium alloy EN AW 7075 using selective laser melting (SLM) // *Physics Procedia*. 2016. Vol. 83. P. 918–926.
37. Martin J.H., Yahata B.D., Hundley J.M. et al. 3D printing of high-strength aluminium alloys // *Nature*. 2017. Vol. 549. P. 365–369.

References

1. Kablov E.N., Evgenov A.G., Bakradze M.M., Nerush S.V., Krupnina O.A. New generation materials and digital additive technologies for the production of resource parts FSUE «VIAM». Part 1. Materials and synthesis technologies. *Electrometallurgiya*, 2022, no. 1, pp. 2–12.
2. Kablov E.N., Evgenov A.G., Petrushin N.V., Bazyleva O.A., Mazalov I.S., Dynin N.V. New generation materials and digital additive technologies for the production of resource parts FSUE "VIAM". Part 3. Adaptation and creation of materials. *Electrometallurgiya*, 2022, no. 4, pp. 15–25.
3. Knyazev A.E., Vostrikov A.V. Sieving of powders additive and powder manufacturings (review). *Trudy VIAM*, 2020, no. 11 (93), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: October 20, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-11-20.
4. Tang H.P., Qian M., Liu N. et al. Effect of powder reuse times on additive manufacturing of Ti–6Al–4V by selective electron beam melting. *Journal of the Minerals*, 2015, vol. 67, pp. 555–563.
5. Kablov E.N. Materials of a new generation and digital technologies for their processing. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*, 2020, vol. 90, no. 4, pp. 331–334.
6. Babu S.S. Materials science aspects related to additive manufacturing. *Scripta Materialia*, 2017, vol. 135, pp. 97–99.
7. Kimura T., Nakamoto T. Thermal and mechanical properties of commercial-purity aluminum fabricated using selective laser melting. *Materials Transactions*, 2017, vol. 58, pp. 799–805.
8. Montero Sistiaga M.L., Mertens R., Vrancken B. et al. Changing the alloy composition of Al7075 for better processibility by selective laser melting. *Materials Processing Technology*, 2016, vol. 238, pp. 437–445.
9. Kruth J., Levy G., Klocke F., Childs T.H.C. Consolidation phenomena in laser and powder-bed fusion layered manufacturing. *CIRP Annals-Manufacturing Technology*, 2007, vol. 56, pp. 730–759.
10. Medvedev P.N., Gulyaev A.I. Analysis of the spatial distribution of cracks in a heat-resistant nickel alloy manufactured using SLM technology. *Aviation materials and technologies*, 2020, no. 1 (58), pp. 12–18. DOI: 10.18577/2071-9140-2022-0-1-12-18.

11. Hönnige J.R., Colegrove P.A., Ganguly S. et al. Control of Residual Stress and Distortion in Aluminium Wire + Arc Additive Manufacture with Rolling. *Additive Manufacturing*, 2018, vol. 22, pp. 775–783.
12. Brice C.A., Hofmeister W.H. Determination of Bulk Residual Stresses in Electron Beam Additive-Manufactured Aluminum. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2013, vol. 44, pp. 5147–5153.
13. Fomina M.A., Dynin N.V., Shurtakov S.V., Morozova S.E. Corrosion behavior of Al–Si–Mg alloy made by selective laser melting method. *Trudy VIAM*, 2018, no. 4 (64), paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: October 03, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-4-91-100.
14. Dynin N.V., Zavodov A.V., Oglodkov M.S., Khasikov D.V. The influence of process parameters of selective laser melting on the structure of aluminum alloy Al–Si–Mg system. *Trudy VIAM*, 2017, no. 10 (58), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: October 03, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-10-1-1.
15. Movenko D.A., Shurtakov S.V. Microcrack formation and controlling in nickel superalloys processed by selective laser melting (review). *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 2 (67), paper no. 04. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: October 20, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-43-51.
16. Siddique S., Imran M., Walther F. Very high cycle fatigue and fatigues crack propagation behavior of selective laser melted AlSi12 alloy. *International Journal of Fatigue*, 2017, vol. 94, pp. 246–254.
17. Prashanth K.G., Scudino S., Eckert J. Tensile properties of Selective Laser Melted (SLM) Al–12Si at different temperatures. *Technologies*, 2016, vol. 4, pp. 38–46.
18. Wang Z., Prashanth K.G., Scudino S. et al. Tensile properties of Al matrix composites reinforced with in situ devitrified Al84Gd6Ni7Co2 glassy particles. *Alloys Compounds*, 2014, vol. 586, pp. 419–422.
19. Siddique S., Imran M., Walther F. Very high cycle fatigue and fatigues crack propagation behavior of selective laser melted AlSi12 alloy. *International Journal of Fatigue*, 2017, vol. 94, pp. 246–254.
20. *Handbook of Aluminum*, vol. 2: Alloy Production and Materials Manufacturing. Eds. G.E. Totten, D.S. MacKenzie. CRC Press: Boca Raton, 2003. 736 p.
21. Wang D., Yang Y., Chen Y. Study on energy input and its influences on single-track, multi-track, and multi-layer in SLM. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2012, vol. 58, pp. 1189–1199.
22. Wang P., Eckert J., Prashanth K.G. et al. A review of particles-reinforced aluminum matrix composites fabricated by selective laser melting. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2020, vol. 30, pp. 2001–2034.
23. Vilaro T., Kottman-Rexerodt V., Thomas M. et al. Direct fabricated of a Ti–47Al–2Cr–2Nb alloy by selective laser melting and direct metal deposition processes. *Advanced Materials Research*, 2010, vol. 89, pp. 586–591.
24. Culha O., Tekmen C., Toparli M., Tsunekawa Y. Mechanical properties of in situ Al₂O₃ formed Al–Si composite coating via atmospheric plasma spraying. *Materials and Design*, 2010, vol. 31, pp. 533–544.
25. Wu J., Wang X.Q., Wang W. et al. Microstructure and strength of selectively laser melted AlSi10Mg. *Acta Materials*, 2016, vol. 117, pp. 311–320.
26. Prashanth K.G. Work hardening in selective laser melted Al–12Si alloy. *Materials Design Processing Communications*, 2019, vol. 1 (2), art. e46.
27. Zhang H., Zhu H., Nie X. et al. Fabrication and heat treatment of high strength Al–Cu–Mg alloy processed using selective laser melting. *International Society for Optics and Photonics*, 2016. DOI: 10.1117/12.2211362.
28. Casati R., Lemke J.N., Alarcon A.Z., Vedani M. Aging behavior of high-strength Al Alloy 2618 produced by selective laser melting. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2017. Vol. 48 (2), pp. 575–579.
29. Kotadia H.R., Gibbons G., Das A., Howes P.D. A review of laser powder bed fusion additive manufacturing of aluminium alloys: Microstructure and properties. *Additive Manufacturing*, 2021, vol. 46, pp. 1–23.
30. Tan Q., Zhang J., Sun Q. et al. Inoculation treatment of an additively manufactured 2024 aluminium alloy with titanium nanoparticles. *Acta Materials*, 2020, vol. 196, pp. 1–16.

31. Wang P., Gammer C., Brenne F. et al. Microstructure and mechanical properties of a heat-treatable Al–3.5Cu–1.5Mg–1Si alloy produced by selective laser melting. *Materials Science and Engineering A*, 2018, vol. 711, pp. 562–570.
32. Zhang H., Zhu H., Nie X. et al. Effect of zirconium addition on crack, microstructure and mechanical behavior of selective laser melted Al–Cu–Mg alloy. *Scripta Materialia*, 2017, vol. 134, pp. 6–10.
33. Shchetinina N.D., Kuznetsova P.E., Dynin N.V., Selivanov A.A. Aluminum alloys with additions of Sc and Zr IN additive manufacturing (review) *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 3 (64), paper no. 03. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: October 22, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-19-34.
34. Li R., Wang M., Li Z. et al. Developing a high-strength Al–Mg–Si–Sc–Zr alloy for selective laser melting: crack-inhibiting and multiple strengthening mechanisms. *Acta Materials*, 2020, vol. 193, pp. 83–98.
35. Li X.P., Wang X.J., Saunders M. et al. A selective laser melting and solution heat treatment refined Al–12Si alloy with a controllable ultrafineeutectic microstructure and 25 % tensile ductility. *Acta Materialia*, 2015, vol. 95, pp. 74–82.
36. Kaufmann N., Imran M., Wischeropp T.M. et al. Influence of process parameters on the quality of aluminium alloy EN AW 7075 using selective laser melting (SLM). *Physics Procedia*, 2016, vol. 83, pp. 918–926.
37. Martin J.H., Yahata B.D., Hundley J.M. et al. 3D printing of high-strength aluminium alloys. *Nature*, 2017, vol. 549, pp. 365–369.

Информация об авторах

Сбитнева Светлана Викторовна, старший научный сотрудник, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Лукина Ева Александровна, начальник лаборатории, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Бенариев Ильяс, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Svetlana V. Sbitneva, Senior Researcher, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Eva A. Lukina, Head of the Laboratory, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Ilyas Benarieb, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 28.11.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 02.12.2022.

The article was submitted 28.11.2022; approved and accepted for publication after reviewing 02.12.2022.

Научная статья

УДК 669.018.95

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-1-84-96

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ КОМПОЗИЦИОННОМ МАТЕРИАЛЕ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Mo–Si–B ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ПОД РАЗЛИЧНЫМИ УГЛАМИ АТАКИ

А.Н. Луценко¹, И.Ю. Ефимочкин¹, Н.С. Моисеева¹

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

Аннотация. Проведен анализ изменения фазового состояния поверхностного слоя металлического композиционного материала системы Mo–Si–B, упрочненного дисперсными частицами оксида Al_2O_3 . Методом рентгенофазового анализа установлены основные этапы формирования фазового состава поверхностного слоя толщиной 0–250 мкм при температуре воздействия 1300–2200 °С. Установлено, что защитная стекловидная фаза образуется при температуре воздействия 1700 °С. При температуре нагрева 1900 °С и более происходит абляция стекловидного слоя, что приводит к окислению поверхностных слоев основного материала.

Ключевые слова: металлический композиционный материал, молибден, высокотемпературный нагрев, фазовый состав, поверхностный слой

Для цитирования: Луценко А.Н., Ефимочкин И.Ю., Моисеева Н.С. Особенности формирования поверхностного слоя в металлическом композиционном материале на основе системы Mo–Si–B при высокотемпературном воздействии под различными углами атаки // Труды ВИАМ. 2023. № 1 (119). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-1-84-96.

Scientific article

STUDY MECHANISM FORMATION A SURFACE LAYER METAL COMPOSITE MATERIAL BASED ON Mo–Si–B SYSTEM AFTER HIGH-TEMPERATURE INFLUENCE AT DIFFERENT ANGLES OF ATTACK

A.N. Lucenko¹, I.Yu. Efimochkin¹, N.S. Moiseeva¹

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

Abstract. The paper analyzes the changes phase composition of the surface layer metal composite material base on Mo–Si–B system, reinforced with dispersed particles Al_2O_3 oxide. The main stages formation phase composition surface layer with a thickness of 0–250 microns at an exposure temperature of 1300–2100 °C have been established by x-ray phase analysis. It is established that protective amorphous phase is formed at temperature of 1700 °C. At a heating temperature of 1900 °C and above, the glassy layer ablates, which leads to oxidation of the near-surface layers of the base material.

Keywords: metal composite material, molybdenum, high temperature heating, phase composition, surface layer

For citation: Lucenko A.N., Efimochkin I.Yu., Moiseeva N.S. Study mechanism formation a surface layer metal composite material based on Mo–Si–B system after high-temperature influence at different angles of attack. *Trudy VIAM*, 2023, no. 1 (119), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-1-84-96.

Введение

Сплавы на основе молибдена находят широкое применение в ракетно- и авиастроении, радиоэлектронной промышленности, новой технике и многих других отраслях.

Молибденовые сплавы промышленного назначения в основном малолегированы. Для легирования молибдена чаще всего применяют тугоплавкие металлы, такие как цирконий, титан, ниобий, тантал, образующие с молибденом непрерывный ряд твердых растворов [1–5].

Широкое применение молибдена и сплавов на его основе ограничено низкой стойкостью молибдена к окислению при высоких температурах. В окислительной среде молибден образует оксид MoO_3 , который характеризуется высоким давлением насыщенного пара и сублимирует с высокой скоростью при температуре $>593,3^\circ\text{C}$. Сублимация оксида приводит к значительной потере металла из сплава. Одним из решений проблемы окисления молибдена и его сплавов является создание защитных покрытий на поверхности металла. Применение молибденовых сплавов без защитных покрытий возможно только в восстановительных и нейтральных средах, а также в вакууме [6, 7].

Таким образом, проблема разработки новых композиционных материалов на основе молибдена, устойчивых к окислению, по-прежнему остается актуальной [8, 9].

Известно, что силициды тугоплавких металлов способны сопротивляться окислению при нагреве на воздухе до температур 1500°C и более. Работы по получению новых композиционных материалов с использованием силицидов тугоплавких металлов и SiC ведутся уже несколько десятилетий [10, 11]. Наиболее перспективными в этом случае стали эвтектики системы Mo-Si . Силициды Mo_3Si , Mo_5Si_3 и MoSi_2 обладают превосходной стойкостью к окислению при высоких температурах.

Согласно диаграмме состояния Mo-Si (рис. 1), в системе возможно существование трех соединений: дисилицид молибдена MoSi_2 , низшие силициды молибдена Mo_5Si_3 и Mo_3Si . Максимальная растворимость кремния в твердом состоянии $3,35\%$ (атомн.) при температуре 1820°C и 9% (атомн.) при 2025°C . В системе образуются три эвтектики: ($\text{Mo}_3\text{Si} + \text{Mo}_5\text{Si}_3$) – при $26,4\%$ (атомн.) Si и температуре 2020°C ; ($\text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{MoSi}_2$) – при 54% (атомн.) Si и температуре 1900°C и ($\text{MoSi}_2 + \text{Si}$) – при $98,3\%$ (атомн.) Si и температуре 1400°C .

При температуре 1850°C протекает эвтектоидное превращение $\beta\text{-MoSi}_2 \leftrightarrow \text{Mo}_5\text{Si}_2 + \alpha\text{-MoSi}_2$, а при 1900°C – перетектическое $\beta\text{-MoSi}_2 + L \leftrightarrow \alpha\text{-MoSi}_2$.

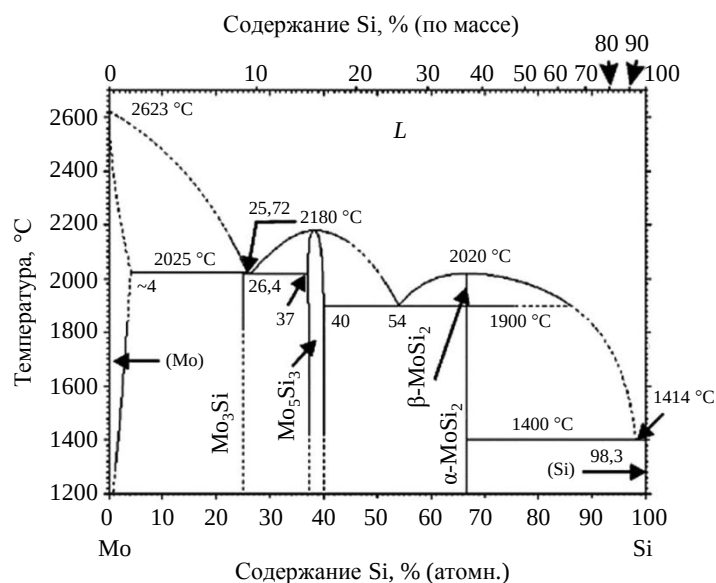


Рис. 1. Фазовая диаграмма состояния «молибден–кремний»

Из научно-технической литературы [10–16] известно, что материалы на основе дисилицида MoSi_2 коррозионностойки в окислительных средах до температур 1500–1800 °С, поэтому наибольшее распространение получили материалы именно на основе этого соединения. Кроме того, оно обладает относительно высокой твердостью, коррозионной стойкостью и жаростойкостью. При высокотемпературном нагреве на поверхности дисилицида образуется защитная пленка SiO_2 , которая подвержена растрескиванию при термоциклировании. Поэтому именно свойства оксидной пленки определяют температуру и длительность использования соединения MoSi_2 и керамики на его основе [17].

Добавление бора к сплавам системы Mo-Si позволяет снизить температуру плавления оксидной пленки SiO_2 . Термообработка таких сплавов позволяет значительно повысить механические свойства до уровня свойств аналогичных сплавов на основе молибдена и получить материал устойчивый к окислению в диапазоне температур 815,6–1371,1 °С [3]. Высокие механические свойства в сочетании с устойчивостью к окислению позволяют эксплуатировать сплавы системы Mo-Si-B при высоких температурах.

Диаграмма состояния $\text{Mo}_{\text{т.р.}}\text{-Si-B}$ представлена на рис. 2. Наряду с двойными интерметаллидами (Mo_3Si , Mo_5Si_3 и MoSi_2) в системе присутствует тройная интерметаллидная фаза Mo_5SiB_2 .

Сплавы области $\text{Mo-Mo}_5\text{Si}_3\text{-Mo}_5\text{SiB}_2$ обладают лучшими механическими свойствами, чем сплавы области $\text{Mo}_3\text{Si-Mo}_5\text{Si}_3\text{-Mo}_5\text{SiB}_2$, благодаря присутствию пластичной фазы твердого раствора молибдена ($\text{Mo}_{\text{т.р.}}$).

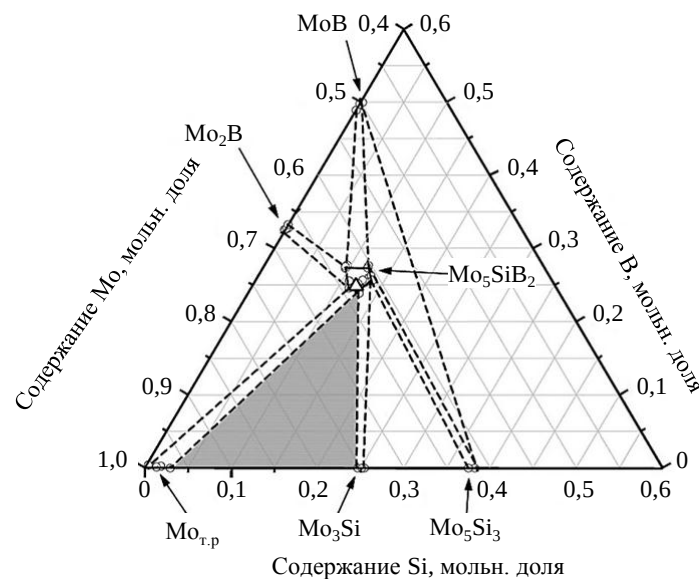


Рис. 2. Обогащенная молибденом часть фазовой диаграммы Mo-Si-B при температуре 1600 °С. Область $\text{Mo}_{\text{т.р.}}\text{-Mo}_3\text{Si-Mo}_5\text{SiB}_2$ отмечена серым треугольником; Δ – стехиометрический состав фазы Mo_5SiB_2

Стойкость к окислению сплавов системы Mo-Si-B в значительной степени зависит от содержания кремния и бора в сплаве. При увеличении содержания кремния в присутствии бора наблюдается увеличение стойкости сплава к окислению, но при этом увеличивается также объемное содержание силицида. Высокое объемное содержание силицида осложняет обработку сплава и не позволяет получить сплав со свойствами, эквивалентными механическим свойствам других сплавов на основе молибдена.

Легирование сплавов системы Mo–Si–B хотя бы одним из следующих оксидов – Y_2O_3 , ZrO_2 , HfO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , CaO, MgO, SrO – в мелкодисперсной форме в количестве 0,1–0,5 % (объемн.) приводит к повышению жаропрочности и значительному повышению пластичности.

Цель данной работы – установить основные этапы изменения фазового состава поверхностного слоя металлического композиционного материала системы Mo–Si–B на глубине от 0 до 200–250 мкм при высокотемпературном воздействии. Для определения условий формирования стабильного фазового состава проводили высокотемпературное воздействие на материал под разными углами атаки для формирования различной толщины измененного поверхностного слоя.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексных научных проблем 2.1. «Фундаментально-ориентированные исследования» и 12.3. «Металлические композиционные материалы (МКМ) на основе Nb, Mo и их интерметаллидов» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [8].

Материалы и методы

В качестве объекта исследования выбран модельный металлический композиционный материал на основе системы Mo–Si–B, упрочненный дисперсными частицами оксида Al_2O_3 . Образцы для исследования имели следующую геометрическую форму: тела вращения, плиты размером 55×55×10 мм и плиты с протяженной (заостренной) кромкой. В зависимости от геометрической формы образцов изменяли угол температурного воздействия на материал – от 90 градусов (воздействие перпендикулярно поверхности материала) до 10–30 градусов (угол атаки). Глубина слоя, подвергшегося воздействию, изменялась в зависимости от угла обтекания и геометрической формы образцов – от 50 до 250 мкм. Глубину измененного слоя оценивали по научно-техническим литературным данным и по результатам, полученным в ранее проведенной работе [18].

При проведении эксперимента температурное воздействие направляли в центр пластины, на центр сферического затупления и на заостренный (тонкий) край пластины. Температуру воздействия меняли с 1300 до 2200 °C.

Определение фазового состава проводили в поверхностном слое образцов в характерных зонах. Рентгеноструктурный фазовый анализ выполнен методом рентгеновской дифракции с применением монохроматического $Cu K_\alpha$ -излучения (дифрактометр Eprugetan, линейный режим счетчика). Расшифровка дифрактограмм проведена с помощью специализированной программы HighScore и базы данных PDF-2. Дифрактограммы представлены в координатах «интенсивность–угловое положение 2θ ».

Результаты и обсуждение

Для оценки изменения фазового состава проведен рентгенофазовый анализ материала в исходном состоянии без высокотемпературного воздействия. Основной фазой в исходном состоянии является твердый раствор на основе молибдена (с объемноцентрированной кубической (ОЦК) решеткой), второй фазой с линиями меньшей интенсивности – борид Mo_5SiB_2 , наблюдаются также следы фазы $AlMo_6Si$ (рис. 3).

На первом этапе в качестве объекта исследования выбраны плоские образцы в виде пластин, температурное воздействие на которые направлено в центр пластины перпендикулярно поверхности. Температуру воздействия изменяли в диапазоне 1300–2050 °C.

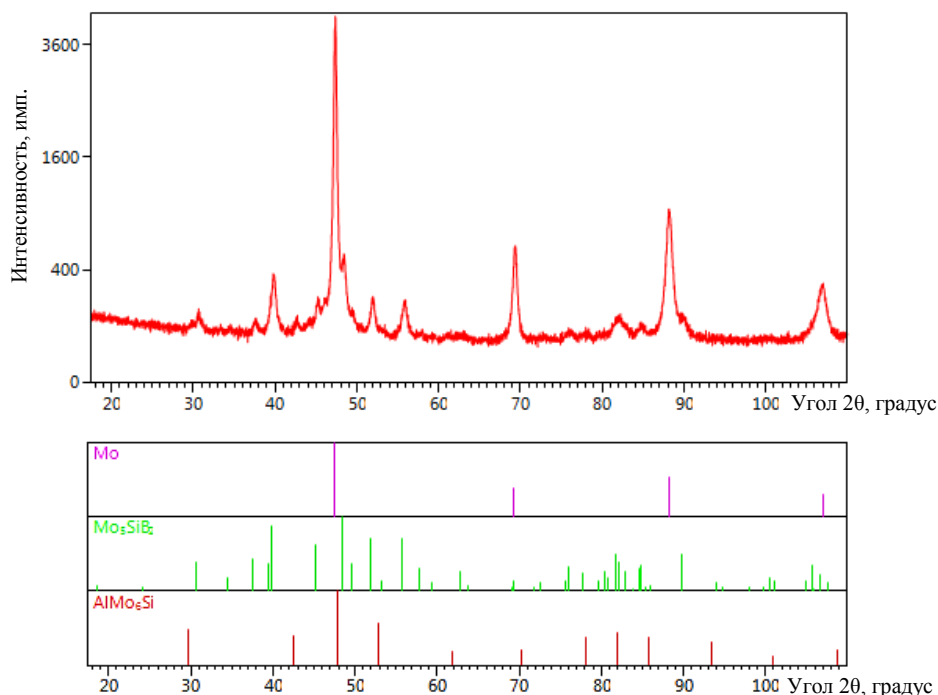


Рис. 3. Дифрактограмма и штрих-диаграммы обнаруженных фаз для металлического композиционного материала в исходном состоянии

После испытаний проводился визуальный осмотр образцов на предмет наличия областей с измененной фактурой материала, оплавленных участков, наличия трещин, очагов деструкции, сохранения целостности образцов и изменения их геометрической формы.

На всех образцах, подвергшихся высокотемпературному воздействию, можно выделить участки подплавления и оплавления, натекания жидкой фазы на основной материал. В центре образца формируется сферическая область непосредственного высокотемпературного воздействия. С ростом температуры воздействия наблюдается расширение данной области к периферии образца. При температуре воздействия 1950 °С и более на поверхности материала образуются отдельные участки интенсивного испарения жидкого слоя боросиликатного стекла в виде лопнувших пузырьков, а также наблюдается унос материала из области непосредственного температурного взаимодействия. Отмечается некоторое различие в характере абляции материала в центральной (наиболее нагретой) части образца и на периферии. Определение фазового состава проводили в характерных областях (рис. 4).

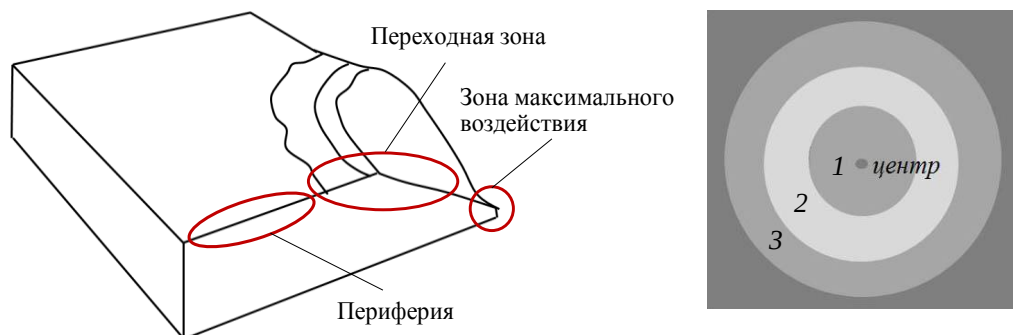


Рис. 4. Области определения фазового состава на образцах в виде пластин

Результаты рентгенофазового анализа на образцах в виде пластин показали, что температурное воздействие при 1500 °С и более приводит к образованию рентгено-аморфной фазы во всех областях исследования (на рентгенограммах обнаружено гало).

Проследим последовательность изменения фазового состава в поверхностном слое толщиной 0–50 мкм (зона максимального воздействия) во всем диапазоне температурного воздействия (1300–2050 °С), направленном перпендикулярно поверхности образца.

На начальных этапах воздействия (температура воздействия – до 1500 °С) происходит окисление материала. Фазовый состав поверхностного слоя представлен продуктами окисления исходного материала: муллитом ($\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_{10-x}$, где x меняется с 0,2 до 0,9 [19, 20]), оксидами MoO_2 , SiO_2 и α -корундом Al_2O_3 , линии Мо имеют очень низкую интенсивность. Образование на поверхности материала стекловидной фазы зафиксировано при температуре воздействия 1500 °С. При этой температуре в поверхностном слое сохраняются продукты окисления: основной фазой является оксид MoO_2 , а дифракционные линии оксидов SiO_2 , α -корунда Al_2O_3 и муллита имеют низкую интенсивность.

При температурах воздействия 1700–1900 °С в поверхностном слое образуется триоксид молибдена MoO_3 . Известно [1, 17], что данный оксид сублимирует с поверхности с высокой скоростью. После испарения оксида MoO_3 поверхностный слой материала обогащен кремнием и бором, это приводит к образованию боросиликатного стекловидного слоя. Формирование такого барьерного слоя затрудняет диффузию кислорода в объем материала и его окисление.

При температуре воздействия 1700–1900 °С происходит деградация поверхности материала (наблюдается унос материала) и образование очагов деструкции в зоне непосредственного температурного воздействия (центральная часть образца). При температуре воздействия 1900 °С фиксируется унос защитного стекловидного слоя, а при температуре 1900–2050 °С на поверхности материала сохраняются отдельные небольшие участки такого слоя.

На участках, удаленных от области максимального температурного воздействия (зоны 2 и 3 на рис. 4), толщина измененного поверхностного слоя составляет 100–200 мкм. Разогрев поверхности на таких участках меньше, чем в центре образцов. Фазовый состав периферийных участков представлен муллитом и твердым раствором на основе молибдена, причем количество молибдена значительно меньше, чем в центральной части образца. На образцах в виде пластин наблюдается перераспределение фаз и сток муллита к периферии от зоны максимального температурного воздействия (рис. 5). При низкой температуре воздействия происходит окисление компонентов, что позволяет сформировать защитный пассивирующий слой. При повышении температуры происходит процесс активного окисления, защитный стекловидный слой удаляется с поверхности образца, при этом происходит образование пор за счет выхода на поверхность газообразных продуктов окисления поверхности. Наличие пор в поверхностном слое приводит к диффузии кислорода в объем основного материала и к его окислению. В результате такого окисления возрастает толщина слоя, обедненного окисленным компонентом. Полученные результаты фазового анализа в различных областях образцов при перпендикулярном направлении высокотемпературного воздействия на поверхность образца подтверждают результаты, полученные ранее в работе [18].

На втором этапе проводили определение фазового состава образцов в форме тел вращения (рис. 6) с затупленной кромкой. Температура воздействия составляла 1300–2200 °С. При визуальном осмотре образцов после высокотемпературного воздействия отмечается, что при температуре >1700 °С наблюдаются значительные изменения состояния поверхности материала, причем области с наиболее измененной поверхностью образуются не в центре сферического затупления, а на боковых поверхностях. На боковой поверхности образцов появляются трещины и сколы, происходит сквозное разрушение материала. Для образцов, подвергшихся высоким температурам воздействия (1700 °С и более), характерно наличие отслоившихся участков, а также областей с измененной фактурой материала.

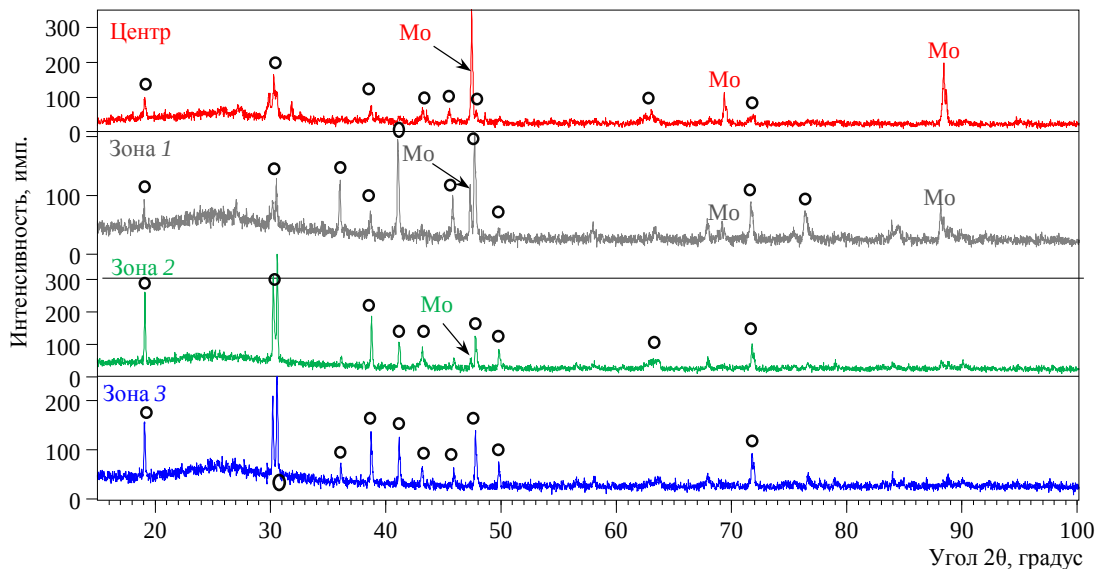


Рис. 5. Дифрактограммы различных зон образца в виде пластины при температуре воздействия 1900 °С (○ – муллит)

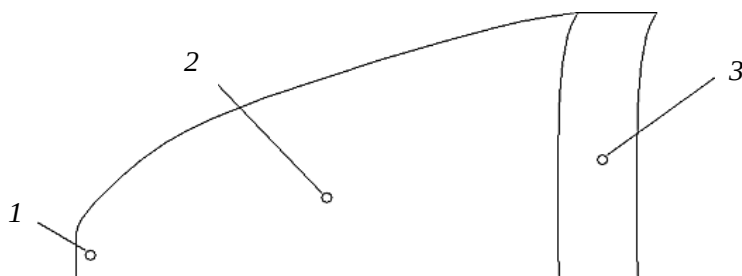


Рис. 6. Эскиз образца в виде тела вращения с указанием областей определения фазового состава

При температуре воздействия 1300 °С значительных различий в фазовом составе различных зон образца не выявлено. Фазовый состав всех областей идентичен: твердый раствор на основе молибдена, муллит и аморфная фаза (на рентгенограммах присутствует гало, рис. 7). Оксидов MoO_2 и SiO_2 при данной температуре воздействия очень мало – по-видимому, такая температура не является достаточной для быстрого окисления материала.

Дальнейшее повышение температуры воздействия до 1400–1900 °С приводит к уносу стекловидной фазы из области непосредственного температурного воздействия

(зона 1 на рис. 6), в остальных исследованных областях стекловидная фаза сохраняется (зоны 2 и 3 на рис. 6). При температуре воздействия 1400 °С в зоне 1 обнаружены фазы, характерные для исходного состава (Mo), присутствуют также оксиды (MoO₂ и SiO₂) в незначительном количестве и отдельные участки стекловидного слоя. При температуре 1600–1900 °С аморфная фаза обнаружена только на боковой поверхности образцов, где разогрев материала значительно меньше, чем в верхней части. В образцах в виде тел вращения зафиксирован унос стекловидной фазы при температуре 1600–1900 °С – так же как и в образцах в форме пластин. Полученный результат подтверждает устойчивость стекловидной фазы до температуры 1900 °С.

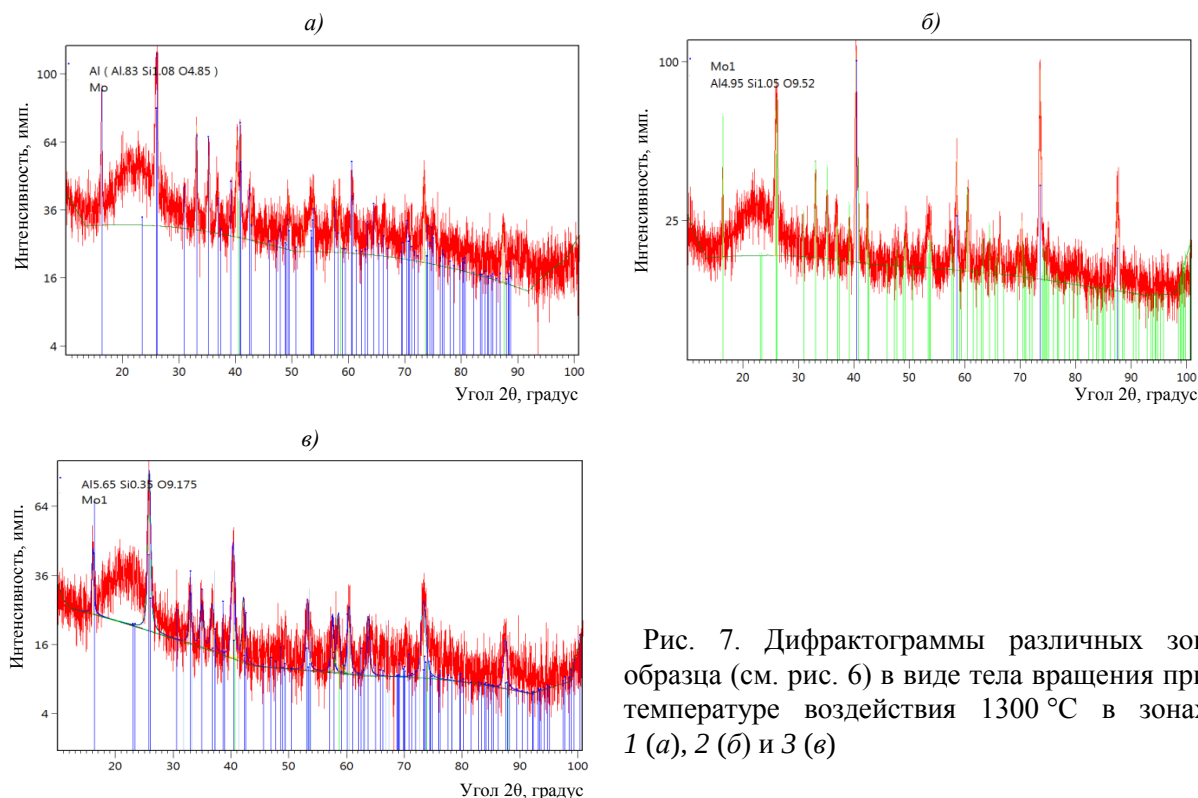


Рис. 7. Дифрактограммы различных зон образца (см. рис. 6) в виде тела вращения при температуре воздействия 1300 °С в зонах 1 (а), 2 (б) и 3 (в)

При температуре 2100–2200 °С в зоне непосредственного воздействия, а также на участках, наиболее близко расположенных к зоне максимального воздействия (зоны 1 и 2 на рис. 6), основной фазой является твердый раствор на основе Mo, вторыми фазами с линиями меньшей интенсивности – муллит и оксиды MoO₂ и SiO₂ (рис. 8). На участках, где угол обтекания составляет ~(10–30) градусов (зона 3 на рис. 6), в поверхностном слое основной фазой является муллит, на этих участках также сохраняется защитное боросиликатное стекло и не происходит окисления материала.

Образование тугоплавкого оксида MoO₃ на данных образцах обнаружено только при температуре воздействия 1300–1800 °С в нижней части, где температура воздействия минимальна. По-видимому, триоксид молибдена сублимирует с поверхности образца и его не удастся зафиксировать.

На третьем этапе испытания проводили на образцах в форме пластин с заостренной кромкой (рис. 9). Температура воздействия составляла 1600–1900 °С. В заостренной части образцов наблюдается оплавление металла, очаги деструкции и области с измененным цветом и фактурой материала.

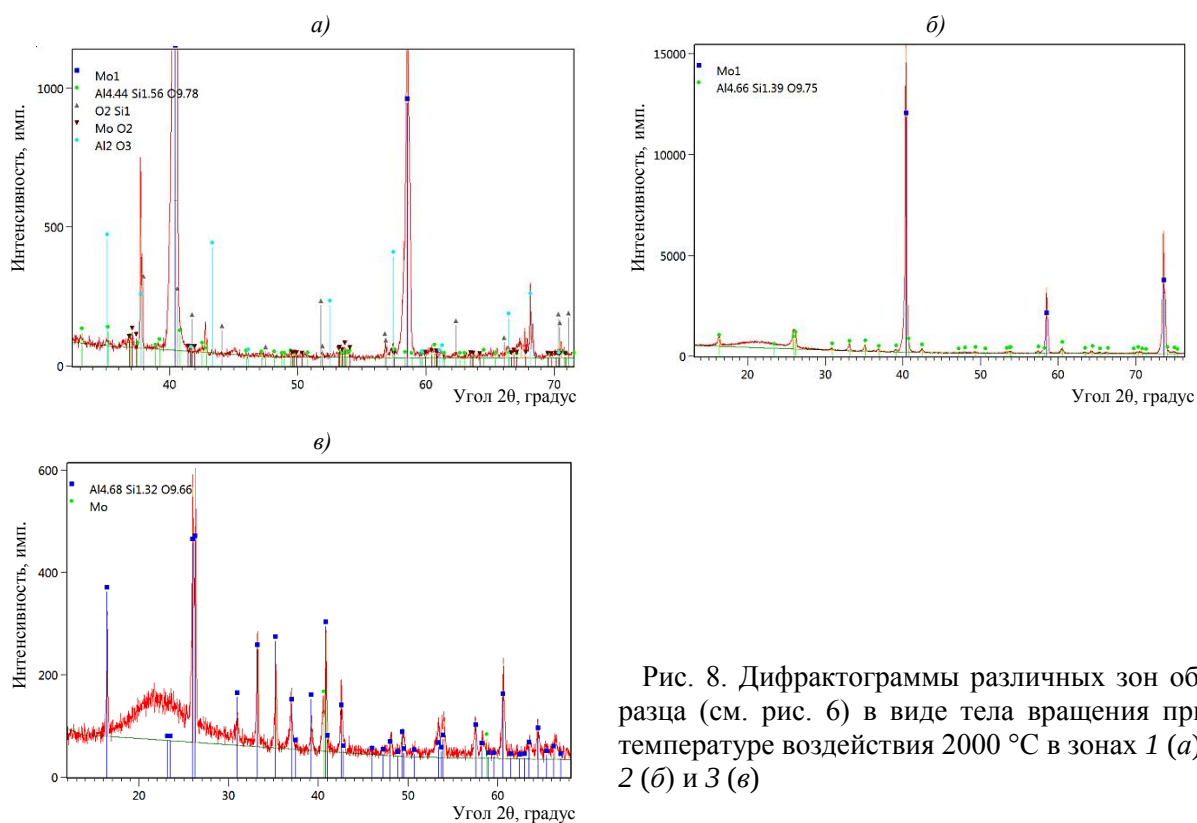


Рис. 8. Дифрактограммы различных зон образца (см. рис. 6) в виде тела вращения при температуре воздействия 2000 °С в зонах 1 (а), 2 (б) и 3 (в)

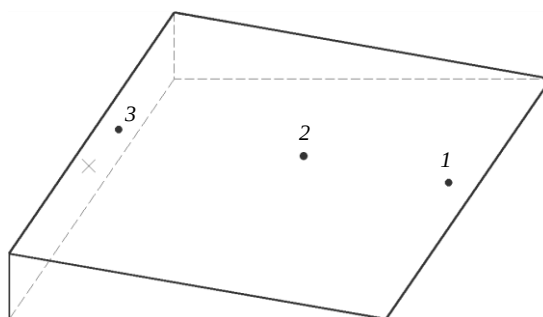


Рис. 9. Эскиз образца в форме пластины с заостренной кромкой с указанием областей определения фазового состава

В образцах в виде пластин с заостренной кромкой (зона 1 на рис. 9) в зоне непосредственного температурного воздействия основные фазы – твердый раствор на основе молибдена с ОЦК-решеткой, муллит и рентгеноаморфная фаза. Отсутствие в областях непосредственного воздействия температуры тугоплавких оксидов приводит к нарушению геометрической формы образцов. В зонах с меньшим разогревом поверхности (зоны 2 и 3 на рис. 9) в структуре наблюдаются фазы, характерные для исходного состояния, – твердый раствор на основе Мо и борид Mo_5SiB_2 (в небольших количествах), а также продукты окисления материала – диоксиды MoO_2 (основная фаза) и SiO_2 . На рентгенограммах с участков (рис. 10), наиболее удаленных от заостренного края, не наблюдается гало от аморфной фазы. Оксид MoO_3 образуется при температуре воздействия 1700 °С в зоне, близкой к очагам оплавления. На остальных исследованных участках триоксид молибдена не обнаружен. По-видимому, разогрев областей, удаленных от непосредственного температурного воздействия, недостаточен для интенсивного окисления материала.

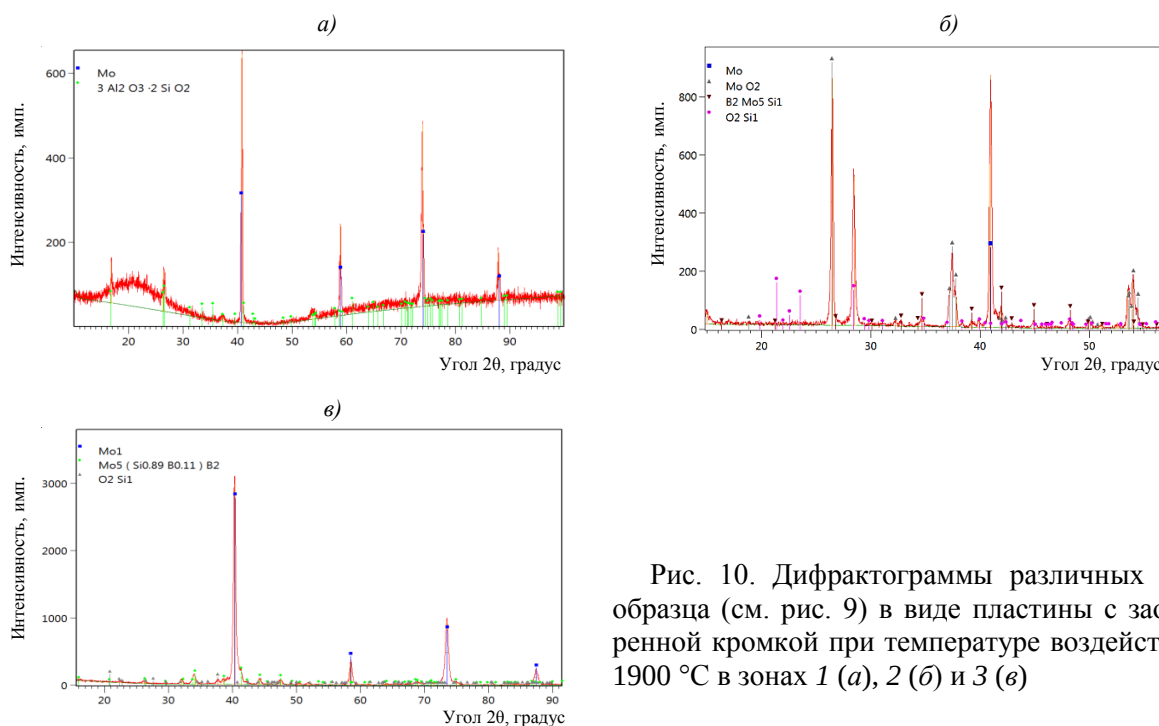


Рис. 10. Дифрактограммы различных зон образца (см. рис. 9) в виде пластины с заостренной кромкой при температуре воздействия 1900 °С в зонах 1 (а), 2 (б) и 3 (в)

Заключения

По результатам рентгеноструктурного фазового анализа показано, что высокотемпературное воздействие приводит к изменению фазового состава поверхностного слоя металлического композиционного материала системы Mo–Si–B. Образование тугоплавких оксидов (MoO₂, SiO₂, MoO₃) происходит при температуре воздействия 1300–1700 °С. При температуре >1700 °С происходит испарение этих оксидов. В результате испарения на поверхности образуется слой, обогащенный Si и B. В результате теплового воздействия формируется стекловидный слой. Установлено, что температура, при которой образуется защитный стекловидный слой, составляет 1500 °С. Этот слой устойчив в диапазоне температур 1500–1900 °С, дальнейшее повышение температуры приводит к абляции защитного слоя и окислению основного металла.

Показано, что изменения фазового состава происходят в областях непосредственного взаимодействия материала с высокотемпературной средой, тогда как на периферийных участках и в объеме материала сохраняются фазы, характерные для исходного состояния. Благодаря формированию стабильного фазового состава поверхностного слоя сохраняется термостабильность материала в широком диапазоне температур.

Формирование областей с различной температурой воздействия приводит к изменению структурно-фазового состава с учетом величины угла атаки – перпендикулярно поверхности образца и по касательной (при углах атаки 10–30 градусов). На поверхности материала образуются температурные поля с градиентом температур, равным 400–700 °С, что влияет на структурно-фазовый состав поверхностных и приповерхностных слоев на глубину до 200–250 мкм.

Результаты данного исследования могут быть использованы в качестве исходных данных для моделирования структур и особенностей формирования структурно-фазовых изменений в поверхностных слоях металлических композиционных материалов на основе Mo в заданных граничных температурных условиях.

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

Список источников

1. Гращенков Д.В., Ефимочкин И.Ю., Большакова А.Н. Высокотемпературные металломатричные композиционные материалы, армированные частицами и волокнами тугоплавких соединений // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № 5. С. 318–328. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-5-318-328.
2. Моргунова Н.Н., Клыпин Б.А., Бояршинов В.А. и др. Сплавы молибдена. М.: Металлургия, 1975. 392 с.
3. Карашаев М.М., Базылева О.А., Шестаков А.В., Овсепян С.В. Технологические основы создания металлических композиционных материалов, армированных оксидными и интерметаллидными частицами // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 3 (60). С. 29–36. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-3-29-36.
4. Majumdar S., Schliephake D., Gorr B. et al. Effect of Yttrium Alloying on Intermediate to High-Temperature Oxidation Behavior of Mo–Si–B Alloys // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2013. Vol. 44. No. 5. P. 2243–2257.
5. Perepezko J.H., Sakidja R. Environmental Resistance of Mo–Si–B Alloys and Coatings // *Oxidation of Metals*. 2013. Vol. 80. No. 3. P. 207–218. DOI: 10.1007/S11085-013-9373-3.
6. Kablov E.N., Zhestkov B.E., Grashchenkov D.V., Sorokin O.Yu., Lebedeva Yu.E., Vaganova M.L. Investigation of the Oxidative Resistance of High-Temperature Coating Based on a SiC Material under Exposure to High-Enthalpy Flow // *High Temperature*. 2017. Vol. 55. No. 6. P. 873–879.
7. Chollacoop N., Alur A.P., Kumar K.S. Microstructural Finite Element Analysis of Mo–Si–B Alloy in High Temperature Applications // *Journal of Visualization*. 2005. Vol. 8. No. 4. P. 292.
8. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // *Вестник Российской академии наук*. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.
9. Каблов Е.Н. Роль фундаментальных исследований при создании материалов нового поколения // *Тез. докл. XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 6 т.* СПб., 2019. Т. 4. С. 24.
10. Hönigschmid O. Über das Molybdänsilicid MoSi₂, das Wolframsilicid WSi₂ und das Tantalsilicid TaSi₂ // *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*. 1997. Vol. 28. P. 1017–1028.
11. Vasudevan K., Petrovic J.J. A comparative overview of MoSi₂ based composites // *Material Science and Engineering A-structural Materials Properties Microstructure and Processing*. 1992. Vol. 155. P. 1–17.
12. Oxidation resistant molybdenum: pat. US 6652674-B1; filed 19.07.02; publ. 25.11.03.
13. Jung J.-I., Zhou N., Luo J. Effects of sintering aids on the densification of Mo–Si–B alloys // *Journal of Materials Science*. 2012. Vol. 47. No. 24. P. 8308–8319.
14. Титов Д.Д., Каргин Ю.Ф., Лысенков А.С. и др. Влияние содержания WSi₂ и добавок алюмосиликатов магния на окисление и прочностные свойства композитов MoSi₂–WSi₂ // *Материаловедение*. 2012. № 7. С. 45–49.
15. Батиенков Р.В., Большакова А.Н., Ефимочкин И.Ю. Проблема низкотемпературной пластичности молибдена и сплавов на его основе (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2018. № 3 (63). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-12-17.
16. Middlemas M.R., Cochran J.K. The microstructural engineering of Mo–Si–B alloys produced by reaction synthesis // *JOM*. 2010. Vol. 62. No. 10. P. 20–24.
17. Молибден: сб. статей / пер. с англ. под ред. А.К. Натансона. М.: Изд-во иностр. л-ры, 1959. 304 с.
18. Луценко А.Н., Ефимочкин И.Ю., Моисеева Н.С. Исследование закономерности формирования структуры металлического композиционного материала на основе молибдена после высокотемпературного воздействия // *Труды ВИАМ*. 2022. № 4 (110). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.05.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-32-41.

19. Бабашов В.Г., Максимов В.Г., Варрик Н.М., Самородова О.Н. Изучение структуры и свойств керамических композиционных материалов на основе муллита // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 1 (58). С. 54–63. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-54-63.
20. Schneider H., Schreuer J., Hildmann B. Structure and properties of mullite – A review // *Journal of the European Ceramic Society*. 2008. No. 28. P. 329–344.

References

1. Grashchenkov D.V., Efimochkin I.Yu., Bolshakova A.N. High-temperature metal-matrix composite materials reinforced with particles and fibers of refractory compounds. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 318–328. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-318-328.
2. Morgunova N.N., Klypin B.A., Boyarshinov V.A. et al. *Alloys of molybdenum*. Moscow: Metallurgiya, 1975, 392 p.
3. Karashaev M.M., Bazyleva O.A., Shestakov A.V., Ovsepyan S.V. Technological principles for the development of metal composite materials reinforced with oxide and intermetallic particles. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 3 (60), pp. 29–36. DOI:10.18577/2071-9140-2020-0-3-29-36.
4. Majumdar S., Schliephake D., Gorr B. et al. Effect of Yttrium Alloying on Intermediate to High-Temperature Oxidation Behavior of Mo–Si–B Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2013, vol. 44, no. 5, pp. 2243–2257.
5. Perepezko J.H., Sakidja R. Environmental Resistance of Mo–Si–B Alloys and Coatings. *Oxidation of Metals*, 2013, vol. 80, no. 3, pp. 207–218. DOI: 10.1007/S11085-013-9373-3.
6. Kablov E.N., Zhestkov B.E., Grashchenkov D.V., Sorokin O.Yu., Lebedeva Yu.E., Vaganova M.L. Investigation of the Oxidative Resistance of High-Temperature Coating Based on a SiC Material under Exposure to High-Enthalpy Flow. *High Temperature*, 2017, vol. 55, no. 6, pp. 873–879.
7. Chollacoop N., Alur A.P., Kumar K.S. Microstructural Finite Element Analysis of Mo–Si–B Alloy in High Temperature Applications. *Journal of Visualization*, 2005, vol. 8, no. 4, p. 292.
8. Kablov E.N. Materials of a new generation and digital technologies for their processing. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*, 2020, vol. 90, no. 4, pp. 331–334.
9. Kablov E.N. The role of fundamental research in the creation of new generation materials. *Reports of XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*: in 6 vols. St. Petersburg, 2019, vol. 4, p. 24.
10. Hönigschmid O. Über das Molybdänsilicid MoSi₂, das Wolframsilicid WSi₂ und das Tantalasilicid TaSi₂. *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, 1997, vol. 28, pp. 1017–1028.
11. Vasudevan K., Petrovic J.J. A comparative overview of MoSi₂ based composites. *Material Science and Engineering A-structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 1992, vol. 155, pp. 1–17.
12. *Oxidation resistant molybdenum*: pat. US 6652674-B1; filed 19.07.02; publ. 25.11.03.
13. Jung J.-I., Zhou N., Luo J. Effects of sintering aids on the densification of Mo–Si–B alloys. *Journal of Materials Science*, 2012, vol. 47, no. 24, pp. 8308–8319.
14. Titov D.D., Kargin Yu.F., Lysenkov A.S. et al. Effect of WSi₂ content and additives of magnesium aluminosilicates on the oxidation and strength properties of MoSi₂–WSi₂ composites. *Materialovedenie*, 2012, no. 7, pp. 45–49.
15. Batiyenko R.V., Bolshakova A.N., Efimochkin I.Yu. The problem of low-temperature plasticity of molybdenum and alloys based on it (review). *Trudy VIAM*, 2018, no. 3 (63), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 28, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-12-17.
16. Middlemas M.R., Cochran J.K. The microstructural engineering of Mo–Si–B alloys produced by reaction synthesis. *JOM*, 2010, vol. 62, no. 10, pp. 20–24.
17. *Molybdenum*: collection of articles. Trans. from Engl. Ed. A.K. Nathanson. Moscow: Publ. House of foreign literature, 1959, 304 p.

18. Lutsenko A.N., Efimochkin I.Yu., Moiseeva N.S. Study mechanism of creation structure on composite material based on molybdenum after high-temperature influence. *Trudy VIAM*, 2022, no. 4 (110). paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 16, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-32-41.
19. Babashov V.G., Maksimov V.G., Varrik N.M., Samorodova O.N. Studying of structure and properties of samples of ceramic composite materials on the basis of mullite. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 54–63. DOI: 10.8577/2071-9140-2020-0-1-54-63.
20. Schneider H., Schreuer J., Hildmann B. Structure and properties of mullite – A review. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, no. 28, pp. 329–344.

Информация об авторах

Луценко Алексей Николаевич, заместитель начальника Испытательного центра, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Ефимочкин Иван Юрьевич, заместитель начальника лаборатории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Моисеева Надежда Сергеевна, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Alexey N. Lucenko, Deputy Head of Testing Center, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Ivan Yu. Efimochkin, Deputy Head of Laboratory, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Nadezhda S. Moiseeva, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 11.08.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 23.08.2022.

The article was submitted 11.08.2022; approved and accepted for publication after reviewing 23.08.2022.

Научная статья

УДК 669.018.95

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-1-97-106

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА СИСТЕМЫ Al–Si–Mg, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЧАСТИЦАМИ КАРБИДА КРЕМНИЯ ПУТЕМ МЕХАНИЧЕСКОГО ЛЕГИРОВАНИЯ. Часть 1

С.В. Житнюк¹, П.Н. Медведев¹

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

Аннотация. В настоящее время разработка композиционных материалов на основе алюминиевых сплавов, модифицированных керамическими наполнителями, является одним из самых важных направлений материаловедения. Наиболее перспективным методом получения композиционных материалов на основе алюминия является метод селективного лазерного сплавления. Цель данной работы заключается в выявлении особенностей формирования микроструктуры и фазового состава композиционного порошка в процессе механического легирования алюминиевого сплава VAS1 и карбида кремния в зависимости от времени.

Ключевые слова: газовая атомизация, селективное лазерное сплавление, механическое легирование, композиционный материал, микроструктура, алюминиевый сплав, карбид кремния

Для цитирования: Житнюк С.В., Медведев П.Н. Исследование микроструктуры и фазового состава металлического композиционного материала системы Al–Si–Mg, модифицированного частицами карбида кремния путем механического легирования. Часть 1 // Труды ВИАМ. 2023. № 1 (119). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-1-97-106.

Scientific article

INVESTIGATION OF MICROSTRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF THE METALLIC COMPOSITE MATERIAL Al–Si–Mg SYSTEM MODIFIED BY SILICON CARBIDE PARTICLES BY MECHANICAL ALLOYING. Part 1

S.V. Zhitnyuk¹, P.N. Medvedev¹

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

Abstract. The development of composite materials based on aluminum alloys modified with ceramic fillers is one of the most important areas of materials science today. The most promising method for obtaining composite materials based on aluminum is the method of selective laser melting. The purpose of this work is to identify the features of the formation of the microstructure and phase composition of the composite powder in the process of mechanical alloying of aluminum alloy VAS1 and silicon carbide depending on time.

Keywords: gas atomization, selective laser melting, mechanical alloying, composite material, microstructure, aluminum alloy, silicon carbide

For citation: Zhitnyuk S.V., Medvedev P.N. Investigation of microstructure and phase composition of the metallic composite material Al–Si–Mg system modified by silicon carbide particles by mechanical alloying. Part 1. *Trudy VIAM*, 2023, no. 1 (119), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-1-97-106.

Введение

В настоящее время металлические сплавы являются одними из основных материалов для получения изделий, применяющихся в самых разнообразных областях промышленности. Применение алюминиевых, магниевых и титановых сплавов позволяет решить одну из самых актуальных проблем современного материаловедения – повышение весовой эффективности изделий. Материалы на основе алюминия характеризуются низкой плотностью, высокой жесткостью, электро- и теплопроводностью, что обеспечивает им широкое применение там, где предъявляются высокие требования к массогабаритным свойствам деталей, главным образом в аэрокосмической отрасли [1–7].

Одной из главных задач, возникающих перед исследователями, является разработка металлических композиционных материалов на основе алюминиевых сплавов, модифицированных керамическими наполнителями. Данный подход позволяет в значительной степени повысить эксплуатационные характеристики деталей, среди которых трибологические свойства, коррозионная стойкость, механическая прочность и др. Кроме того, изменяя соотношение матрица/наполнитель, можно получить изделие, обладающее заданными свойствами. Среди многообразия керамических материалов карбид кремния занимает ведущую позицию в качестве армирующего компонента благодаря его низкой стоимости, химической стойкости, высокой твердости и низкой плотности. Следует отметить, что композиционные материалы на основе алюминия, модифицированные карбидом кремния, уже нашли широкое применение в автомобильной промышленности и производстве воздушных судов [4–9].

Наиболее перспективным методом получения композиционных материалов на основе алюминия является метод селективного лазерного сплавления (СЛС), суть которого состоит в послойном сплавлении композиционного порошка с помощью инфракрасного лазера. По сравнению с традиционными способами получения деталей сложного профиля методом литья, метод СЛС обладает рядом преимуществ, среди которых пониженный расход материала на этапе доведения размеров деталей до требуемых значений. Применение аддитивных технологий неразрывно связано с учетом ключевого фактора при выборе исходного материала, а именно – низкой склонности к формированию горячих трещин. Система легирования сплава Al–Si–Mg, согласно данному параметру, признана наиболее перспективной [10, 11].

Важной особенностью получения композиционных порошков на основе алюминиевых сплавов также является равномерное распределение армирующих частиц в матрице. Использование литейных технологий, как правило, приводит к неравномерному распределению керамического компонента в алюминиевой матрице. Данный эффект обусловлен плохой смачиваемостью зерен карбида кремния, а также разностью плотностей алюминиевого сплава и наполнителя. В то же время применение механического легирования не только обеспечивает равномерное распределение армирующего компонента, но и предотвращает взаимодействие на границе раздела фаз. При осуществлении механического легирования, как правило, выделяют несколько стадий. На начальном этапе преобладают процессы дробления зерен карбида кремния с образованием более мелкой осколочной фракции и пластической деформации гранул сплава на основе алюминия. Затем наблюдается внедрение керамических частиц в матричную фазу с объединением мелких гранул в более крупные агломераты. Заключительная стадия характеризуется поверхностным упрочнением композиционных агломератов в ходе пластической деформации с их дальнейшим разрушением. В конечном итоге процесс агломерации гранул и их разрушения приобретает равновесный характер, для которого свойственно отсутствие дальнейшего влияния механического воздействия на размер, морфологию и микроструктурные особенности композиционных частиц [12–15].

Следует отметить, что неотъемлемой частью процесса исследования конструкционных материалов (особенно когда речь идет о порошковых композициях) является возможность получения всесторонних микроструктурных характеристик на любом технологическом этапе. Применение высокоинтенсивных источников синхротронного и нейтронного излучений в качестве диагностического инструмента позволяет проводить анализ микроструктуры объектов размером от нескольких десятков до 1000 мкм. Данный подход способствует разработке новых путей синтеза функциональных материалов, а также позволяет получить информацию о веществе, недостижимую другими методами [16].

Таким образом, исследование воздействия технологических факторов на процесс формирования микроструктуры и фазового состава композиционных материалов на основе алюминиевых сплавов является актуальной задачей, решение которой позволит разработать методологический подход к получению материалов с регулируемыми свойствами методом СЛС.

Цель данной работы заключается в выявлении особенностей формирования микроструктуры и фазового состава композиционного порошка в процессе механического легирования алюминиевого сплава ВАС1 частицами карбида кремния в зависимости от времени. В дальнейшем порошок планируется использовать для синтеза металлического композиционного материала методом СЛС.

Материалы и методы

В качестве исходных материалов в работе использовали порошок алюминиевого сплава марки ВАС1 с частицами сферической формы размером 5–45 мкм, а также порошок карбида кремния марки 63С с основной фракцией F1200 (М5П). Химический состав сплава ВАС1 приведен в таблице.

Химический состав сплава ВАС1 (патент РФ № 2661525)

Содержание элементов, % (по массе)									
Основные компоненты						Примеси (не более)			
Al	Si	Mg	Cu	Zr	Ce	Fe	Ni	Прочие	
								каждой	сумма
Основа	8,5–11,5	0,35–0,90	0,4–1,0	0,15–0,35	0,10–0,35	0,20	0,05	0,05	0,10

Объектами исследования стали композиционные гранулы алюминиевого сплава ВАС1, модифицированные частицами карбида кремния методом механического легирования в течение 10, 20, 30 и 40 ч.

Механическое легирование проводили в вибрационной мельнице МВ-0,05 в атмосфере аргона. Соотношение массы порошковой композиции к массе мелющих тел (стальных шаров) составляло 1:15. Навески из порошка алюминия и карбида кремния для получения однородной смеси перемешивали в V-образном смесителе С2К16 перед загрузкой в планетарную мельницу. Массу исходных компонентов, загружаемых для обработки, выбирали исходя из содержания карбида кремния в композиционном материале: 15 % (объемн.). Время механического легирования порошковых смесей составляло до 40 ч.

Исследование микроструктуры и количественный анализ композиционных гранул проводили на микрошлифах при помощи металлографического комплекса фирмы Leica при увеличениях $\times(200–1000)$. Съемку изображений вели при помощи цифровой камеры VEC-335 (3 мегапикселя).

Подготовку изображений к количественному анализу и их математическую обработку выполняли при помощи программы Image Expert Pro 3х. При необходимости гранулы обрисовывали вручную на графическом планшете Wacom intios2 А3.

Количественный анализ гранул $\text{BaCl}_2 + \text{SiC}$ проводили на полученных в ряд десяти полях зрения для каждого образца при увеличениях $\times(100-200)$. Увеличение подбирали таким образом, чтобы количество гранул на поле зрения было максимальным, но при этом были хорошо видны и различимы границы гранул и их структурные составляющие. Полученные изображения подготовили к количественному анализу, который включал в себя цифровую фильтрацию и коррекцию для подавления шумов, а также улучшения результатов распознавания объектов на изображении. При помощи программы Image Expert Pro 3х цветом вручную по гистограмме интенсивностей цветовых оттенков, присутствующих на изображении, выделяли гранулы, не подвергшиеся механическому воздействию, а также области, обедненные частицами карбида кремния и сохранившие микроструктуру исходных гранул. Далее другим цветом выделяли остальные гранулы. Гранулы, подвергшиеся механической обработке (размером <5 мкм), отфильтровывали, так как надежно отличить их от других структурных составляющих при данном увеличении не представляется возможным. Объемную долю рассчитывали отдельно для подвергшихся механической обработке гранул и для гранул без видимых следов механического воздействия. Подсчет размеров гранул вели совместно. При подсчете размеров гранул отфильтровывали гранулы, находящиеся на краях снимка и видимые не полностью.

Для проведения исследований также изготавливали микрошлифы исходного порошка алюминиевого сплава и композиционных гранул, полученных в результате механического легирования, на поверхность которых наносили токопроводящий слой золота на установке для магнетронного напыления Leica EM ACE200. Исследование морфологии проводили на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss EVO MA 10. Ускоряющее напряжение составило 25 кВ, ток пучка 300 пА. Получены изображения микроструктуры в режиме отраженных и вторичных электронов. Контраст изображения структуры в режиме отраженных электронов зависит от среднего атомного номера фазы: чем больше атомный номер, тем светлее анализируемый участок. Определение локального химического состава образца проводили в соответствии с ГОСТ Р ИСО 22309–2015. Проведение анализа и обработку данных осуществляли с применением программного обеспечения AZtec 2.3.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили на многофункциональном дифрактометре EMPYREAN фирмы PanAlytical. Регистрацию дифрактограмм проводили в монокроматическом $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении в геометрии Брэгга–Брентано. Условия съемки: диапазон $2\theta = 10-120$ градусов, шаг $\Delta 2\theta = 0,013$ градусов, щели на детекторе 1/2, маска 10 мм. Детектор использовали в 1D-режиме с угловым диапазоном 3,2 градуса (позиционно-чувствительный детектор). Расшифровку и обсчет дифрактограмм для РСА проводили с помощью специализированной программы HighScore+ и базы данных PDF-2 2014.

Исследования методом порошковой рентгеновской дифракции также проводили на экспериментальной станции «РСА/Белок» источника синхротронного излучения «КИСИ-Курчатов» с использованием монокроматического излучения с длиной волны $\lambda = 0,074$ нм (энергия фотонов $E = 16755$ эВ), сфокусированного на образце до размера 400 мкм. Для каждого дифракционного измерения вручную отбирали одну частицу порошка, визуально симметричную по форме, размером 100–150 мкм.

Исследования проводили в геометрии Дебая–Шеррера (на просвет) – частицу порошка помещали в криопетлю размером 300 мкм и в процессе анализа вращали вокруг горизонтальной оси для усреднения дифрактограмм по ориентациям исследуемого объекта. Регистрацию дифракционных картин проводили двумерным позиционно-чувствительным детектором Rayonix SX165, находившемся на расстоянии 150 мм от

образца под углом $2\theta = 29,5$ градуса к оси прямого пучка. Продолжительность экспозиции составила 5 мин. Полученные двумерные дифрактограммы интегрировали к одномерному виду зависимости $I(2\theta)$ с использованием программы Dionis. Калибровку угловой шкалы детектора и определение аппаратного уширения дифракционных рефлексов проводили путем измерения поликристаллического стандарта гексаборида лантана (NIST SRM 660a). Определение характеристик микроструктуры и параметров элементарной ячейки проводили в программе Jana2006.

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

Результаты и обсуждение

Исходный порошок алюминиевого сплава ВАС1 получен методом газовой атомизации, являющимся одним из наиболее распространенных способов синтеза мелкодисперсных металлических порошков, используемых для изготовления деталей с применением аддитивных технологий. Процесс атомизации принято разделять на несколько этапов. Сначала расплавляют заготовки сплава в тигле путем индукционного нагрева, затем перегревают расплав до установленной температуры и сливают его через специальный металлопровод с необходимым проходным сечением в полость форсунки. Далее через нее под высоким давлением в фокусную точку подается распыляющая среда (аргон). Поток газа из форсунки под давлением в несколько десятков бар разбивает поток расплава на отдельные капли, которые впоследствии, не долетая до стенок камеры, кристаллизуются в виде мелкодисперсных частиц порошка. После завершения процесса осуществляется разгрузка порошка из бункеров, далее – классификация и рассев в атмосфере аргона для отделения тонкой (<10 мкм) и крупной (>63 мкм) фракций порошка [17].

Морфология частиц исходного порошка сплава ВАС1 представлена гранулами сферической формы размером от 2 до 40 мкм (рис. 1). Локально наблюдаются поры, агломераты гранул неправильной формы размером не более 60 мкм, а также частицы неправильной формы размером не более 20 мкм. Наличие такого рода дефектов является типичным для металлических порошков, полученных методом газовой атомизации.

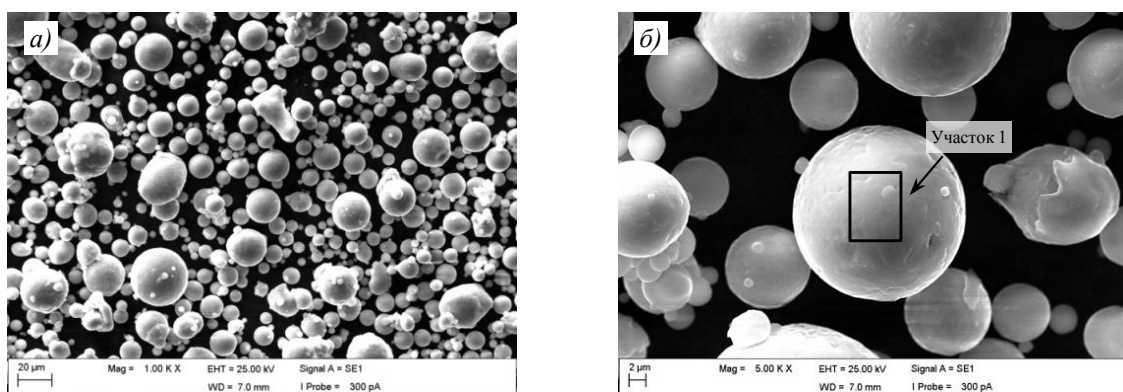


Рис. 1. Морфология ($a - \times 1000$; $b - \times 5000$) гранул исходного порошка алюминиевого сплава ВАС1

На рис. 2 представлена микроструктура исходного порошка сплава ВАС1 (фотографии со шлифов получены методом оптической микроскопии), а на рис. 3 даны карты локального распределения элементов, полученные методом электронно-зондового микроанализа.

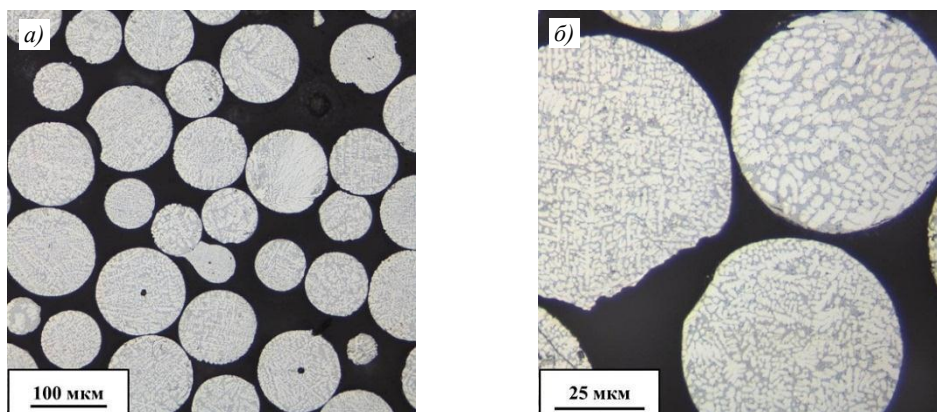


Рис. 2. Микроструктура ($a - \times 200$; $b - \times 1000$) гранул исходного порошка алюминиевого сплава BAC1

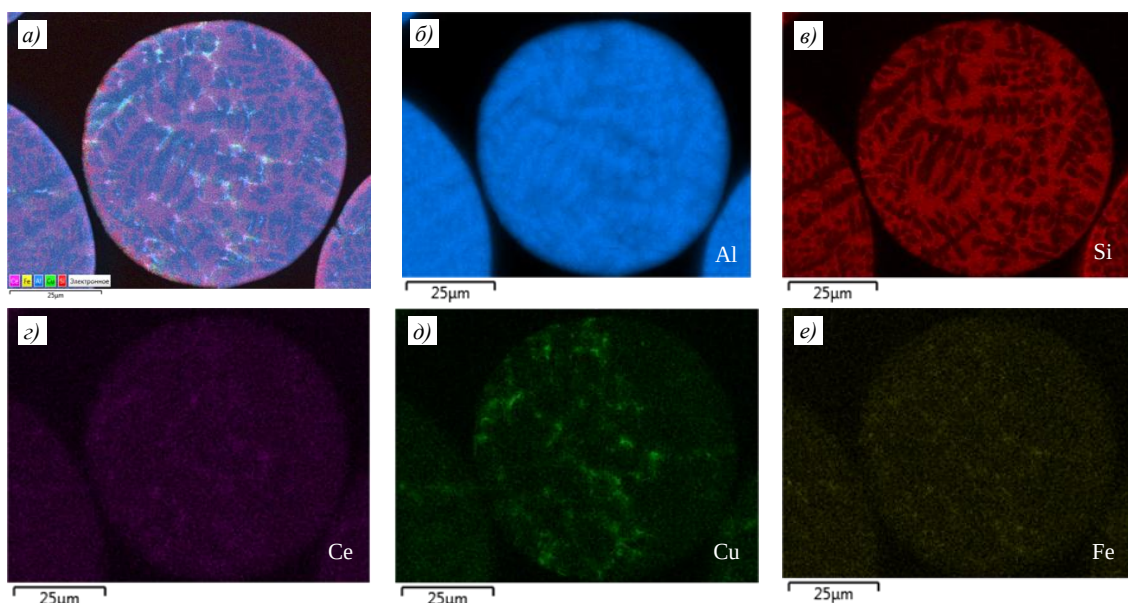


Рис. 3. Результаты электронно-зондового микроанализа ($\times 3000$) порошка сплава BAC1: многослойная карта распределения элементов (a) и карты распределения алюминия (b), кремния (c), церия (d), меди (e) и железа (f)

Микроструктура, в соответствии с фазовой диаграммой системы Al–Si (рис. 4, a), представлена дендритами твердого раствора алюминия [18]. В междендритном пространстве располагается большое количество эвтектических фаз на основе алюминия и кремния. Следует отметить, что микроструктура порошков (в отличие от строения шихтовых заготовок) является ультрамелкозернистой, что обусловлено диспергированием структуры при высоких скоростях кристаллизации в процессе атомизации. К сожалению, структурные исследования алюминиевых сплавов методом растровой электронной микроскопии не всегда являются показательными. Для наглядности подготовленные шлифы исходного порошка подвергли травлению. На рис. 4, b представлена гранула исходного порошка в разрезе после травления в 20%-ном растворе фтороводородной кислоты. Наблюдается дендритный каркас твердого раствора, эвтектические фазы полностью растворились в процессе травления.

Исходная микроструктура порошка алюминиевого сплава BAC1 характеризуется литейной структурой (такая структура далее по тексту определена как структура исходных гранул).

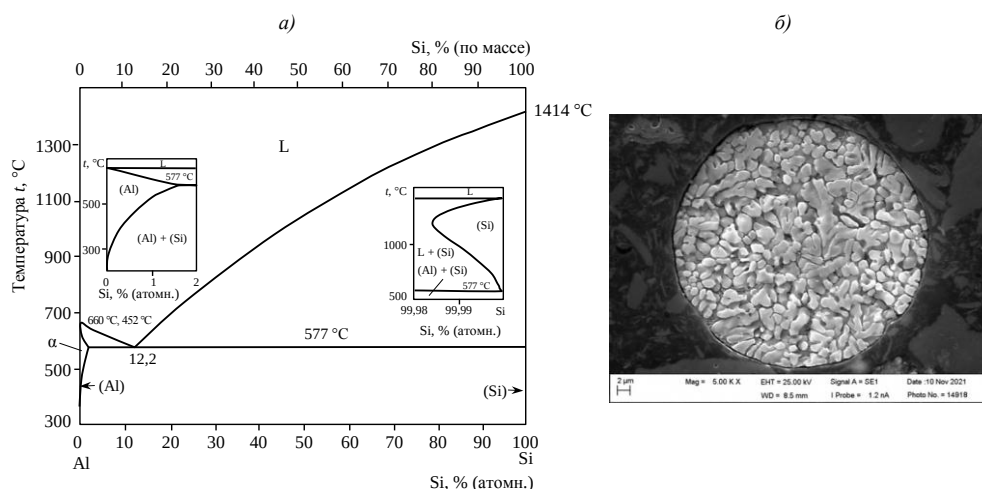


Рис. 4. Диаграмма состояния системы Al–Si (а) и микроструктура ($\times 5000$) исходного порошка алюминиевого сплава ВАС1 – гранула порошка в разрезе после травления (б)

Морфология исходного порошка карбида кремния представлена частицами пластинчатой формы размером от 1 до 5 мкм (рис. 5). На рис. 6 приведены спектры характеристического рентгеновского излучения участков 1 и 2, отмеченных соответственно на рис. 1 и 5. Локальный химический состав сплава ВАС1 представлен алюминием, кремнием, магнием, медью, цирконием, железом и церием, а карбида кремния – кремнием и углеродом.

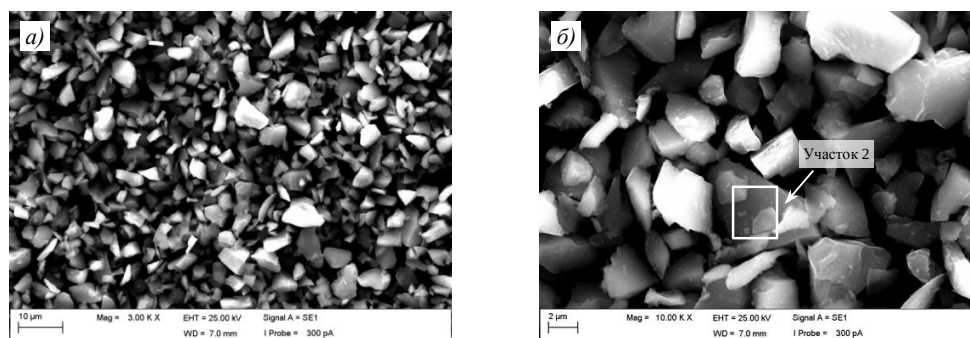


Рис. 5. Морфология (а – $\times 3000$; б – $\times 10000$) частиц исходного порошка карбида кремния

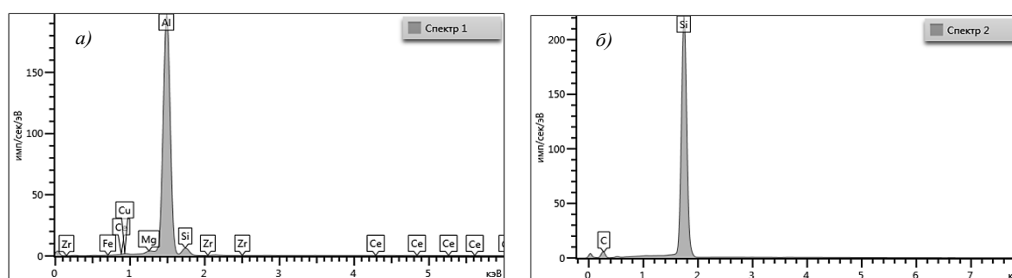


Рис. 6. Спектры характеристического рентгеновского излучения участков 1 (а) и 2 (б), приведенных на рис. 1 и 5

По результатам анализа дифрактограмм (рис. 7), полученных методом дифракции рентгеновского излучения, установлен следующий фазовый состав:

– исходных гранул сплава ВАС1 – твердый раствор на основе алюминия (92,3 % (по массе)) и твердый раствор на основе кремния (7,7 % (по массе)), также обнаружены фазы $\text{Al}_8\text{FeMg}_3\text{Si}_6$ и Al_9FeSi_3 в следовом количестве (массовая доля этих фаз $< 1\%$);

– исходного порошка SiC – графит, твердый раствор на основе кремния, а также фаза карбида кремния в двух модификациях: гексагональной 6H (82,5 % (по массе)) и ромбоэдрической 15R (17,5 % (по массе)).

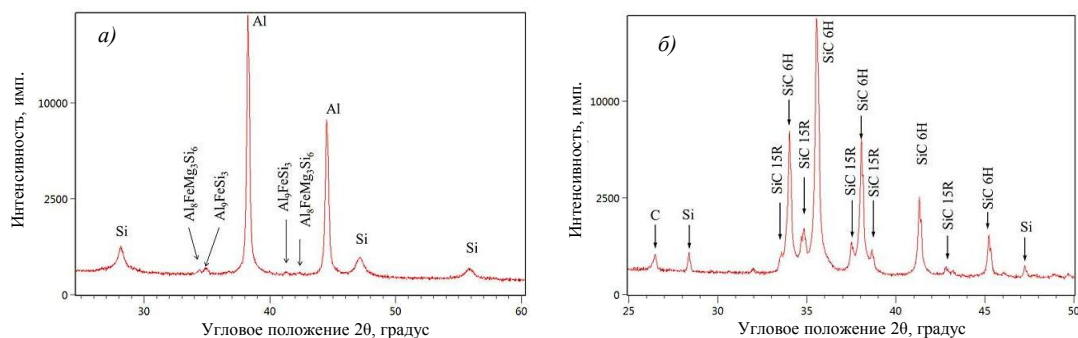


Рис. 7. Дифрактограммы исходных порошков алюминиевого сплава BAC1 (а) и карбида кремния (б)

Дальнейшие результаты исследований рассмотрены во второй части статьи.

Заключения

В настоящее время разработка композиционных материалов на основе алюминиевых сплавов, модифицированных керамическими наполнителями, является одним из самых важных направлений материаловедения. Улучшенные характеристики изделий на основе таких материалов позволяют применять их в условиях повышенных физико-механических, тепловых и других видов нагрузок. Применение новых технологий, в том числе аддитивных, невозможно без формирования регулируемой микроструктуры и фазового состава как исходных материалов, так и конечного продукта. В данной работе проведены исследования исходных порошков алюминиевого сплава BAC1 и карбида кремния, используемых для получения композиционного материала методом СЛС. Выявлены особенности микроструктуры и морфологии порошков, а также фазового состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Соглашение № 075-11-2021-085 от 22.12.2021).

Список источников

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Бузник В.М., Каблов Е.Н. Состояние и перспективы арктического материаловедения // *Вестник РАН*. 2017. Т. 87. № 9. С. 827–839.
3. Каблов Е.Н. Доминанта национальной технологической инициативы. Проблемы ускорения развития аддитивных технологий в России // *Металлы Евразии*. 2017. № 3. С. 2–6.
4. Горбовец М.А., Беляев М.С., Рыжков П.В. Сопротивление усталости жаропрочных никелевых сплавов, полученных методом СЛС // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 3 (52). С. 50–55. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-50-55.
5. Булина Н.В., Маликов А.Г., Оришич А.М., Клочков Г.Г. Исследование структурно-фазового состава сварных соединений листов алюминий-литиевого сплава В-1469, полученных лазерной сваркой, в зависимости от термообработки // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 2 (55). С. 31–39. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-31-39.
6. Лукина Е.А., Зайцев Д.В., Романенко В.А. Структура и свойства композиционного материала на основе алюминиевого сплава с добавлением углеродных нанотрубок // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 4 (57). С. 27–34. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-27-34.

7. Косолапов Д.В., Шавнев А.А., Курбаткина Е.И., Няфкин А.Н., Гололобов А.В. Исследование структуры и свойств дисперсноупрочненного МКМ на основе алюминиевого сплава системы Al–Mg–Si // Труды ВИАМ. 2020. № 1 (85). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.09.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-58-67.
8. Lui K., Jiang X., Chen S., Yuan T. Effect of SiC addition on microstructure and properties of Al–Mg alloy fabricated by powder and wire cold metal transfer process // Journal of Materials Research and Technology. 2022. Vol. 17. P. 310–319.
9. Khodabakhshi F., Gerlich A.P. On the stability, microstructure, and mechanical property of powder metallurgy Al–SiC nanocomposites during similar and dissimilar laser welding // Material Science & Engineering: A. 2019. Vol. 759. P. 688–702.
10. Pei W., Zhengying W., Zhen C. The AlSi10Mg samples produced by selective laser melting: single track, densification, microstructure and behavior // Applied surface science. 2017. Vol. 408. P. 38–50. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.02.215.
11. Tang M., Pistorius P.C. Anisotropic Mechanical Behavior of AlSi10Mg Parts Produced by Selective Laser Melting // The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society. 2017. Vol. 69. P. 516–522. DOI: 10.1007/s11837-016-2230-5.
12. Шавнев А.А., Неруш С.В., Курбаткина Е.И., Косолапов Д.В., Медведев П.Н. Исследование структуры металлического композиционного материала системы Al–Si–Mg–SiC, полученного с использованием механического легирования // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2022. № 1. С. 17–25. DOI: 10.17073/1997-308X-2022-1-17-25.
13. Mohanavel V., Rajan K., Kumar S.S. et al. Effect of silicon carbide reinforcement on mechanical and physical properties of aluminum matrix composites // Materials Today: Proceedings. 2018. Vol. 5. No. 1. P. 2938–2944. DOI: 10.1016/j.matpr.2018.01.089.
14. Famodimu O.H., Stanford M., Oduoza C.F., Zhang L. Effect of process parameters on the density and porosity of laser melted AlSi10Mg/SiC metal matrix composite // Frontiers of Mechanical Engineering. 2018. Vol. 13. P. 520–527.
15. Riquelme A., Rodrigo P., Escalera-Rodríguez M.D., Rams J. Additively Manufactured Al/SiC Cylindrical Structures by Laser Metal Deposition // Materials. 2020. Vol. 13. Is. 15. Art. 3331.
16. Sulyanov S., Boysen H., Paulmann C. et al. 2θ-scanning 2D-area detector for high quality powder data collection using synchrotron radiation // European Powder Diffraction Conference. 2011. No. 1. P. 175–180.
17. Неруш С.В., Ермолаев А.С., Рогалев А.М., Василенко С.А. Исследование технологии восстановления торца пера рабочей лопатки первой ступени турбины высокого давления (ТВД) из сплава ЖС32-ВИ методом лазерной газопорошковой наплавки с применением металлического порошка сплава ЖС32-ВИ, изготовленного методом атомизации // Труды ВИАМ. 2016. № 8 (44). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.09.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-8-4-4.
18. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Д44: справочник в 3 т. / под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. 992 с.

References

1. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Buznik V.M., Kablov E.N. State and prospects of Arctic materials science. *Vestnik RAN*, 2017, vol. 87, no. 9, pp. 827–839.
3. Kablov E.N. Dominant of the national technology initiative. Problems of accelerating the development of additive technologies in Russia. *Metally Evrazii*, 2017, no. 3, pp. 2–6.
4. Gorbovets M.A., Belyayev M.S., Ryzhkov P.V. Fatigue strength of heat-resistant nickel alloys produced by selective laser melting. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 3, pp. 50–55. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-50-55.
5. Bulina N.V., Malikov A.G., Orishich A.M., Klochkov G.G. Research of the structural-phase composition of laser weld joint depending on the thermal processing of the aluminum alloy V-1469. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 2 (55), pp. 31–39. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-31-39.

6. Lukina E.A., Zaitsev D.V., Romanenko V.A. Structure and properties of a composite material based on aluminum alloy with the addition of carbon nanotubes. *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2019, no. 4 (57), pp. 27–34. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-27-34.
7. Kosolapov D.V., Shavnev A.A., Kurbatkina E.I., Nyafkin A.N., Gololobov A.V. Study on structure and properties of dispersion hardened MMC based on aluminium alloy of Al–Mg–Si system. *Trudy VIAM*, 2020, no. 1, paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 15, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-58-67.
8. Lui K., Jiang X., Chen S., Yuan T. Effect of SiC addition on microstructure and properties of Al–Mg alloy fabricated by powder and wire cold metal transfer process. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, vol. 17, pp. 310–319.
9. Khodabakhshi F., Gerlich A.P. On the stability, microstructure, and mechanical property of powder metallurgy Al–SiC nanocomposites during similar and dissimilar laser welding. *Material Science & Engineering: A*, 2019, vol. 759, pp. 688–702.
10. Pei W., Zhengying W., Zhen C. The AlSi10Mg samples produced by selective laser melting: single track, densification, microstructure and behavior. *Applied surface science*, 2017, vol. 408, pp. 38–50. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.02.215.
11. Tang M., Pistorius P.C. Anisotropic Mechanical Behavior of AlSi10Mg Parts Produced by Selective Laser Melting. *The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, 2017, vol. 69, pp. 516–522. DOI: 10.1007/s11837-016-2230-5.
12. Shavnev A.A., Nerush S.V., Kurbatkina E.I., Kosolapov D.V., Medvedev P.N. Investigation of the structure of a metal composite material of the Al–Si–Mg–SiC system obtained using mechanical alloying. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsionalnye pokrytiya*, 2022, no. 1, pp. 17–25. DOI: 10.17073/1997-308X-2022-1-17-25.
13. Mohanavel V., Rajan K., Kumar S.S. et al. Effect of silicon carbide reinforcement on mechanical and physical properties of aluminum matrix composites. *Materials Today: Proceedings*, 2018, vol. 5, no. 1, pp. 2938–2944. DOI: 10.1016/j.matpr.2018.01.089.
14. Famodimu O.H., Stanford M., Oduoza C.F., Zhang L. Effect of process parameters on the density and porosity of laser melted AlSi10Mg/SiC metal matrix composite. *Frontiers of Mechanical Engineering*, 2018, vol. 13, pp. 520–527.
15. Riquelme A., Rodrigo P., Escalera-Rodríguez M.D., Rams J. Additively Manufactured Al/SiC Cylindrical Structures by Laser Metal Deposition. *Materials*, 2020, vol. 13, is. 15, art. 3331.
16. Sulyanov S., Boysen H., Paulmann C. et al. 2θ-scanning 2D-area detector for high quality powder data collection using synchrotron radiation. *European Powder Diffraction Conference*, 2011, no. 1, pp. 175–180.
17. Nerush S.V., Ermolayev A.S., Rogalev A.M., Vasilenko S.A. Research of retailoring process of the rotor blade feather end of the first stage of high-pressure turbine (HPT) from ZhS32-VI alloy by laser metal deposition with ZhS32-VI metal alloy powder dispersed by atomization. *Trudy VIAM*, 2016, no. 8, paper no. 4. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 15, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-8-4-4.
18. *Diagrams of the state of binary metal systems: D44: a reference book in 3 vols.* Ed. N.P. Lyakishev. Moscow: Mashinostroenie, 1996, vol. 1, 992 p.

Информация об авторах

Житнюк Сергей Викторович, ведущий инженер, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Медведев Павел Николаевич, начальник сектора, к.ф.-м.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Sergey V. Zhitnyuk, Leading Engineer, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Pavel N. Medvedev, Head of Sector, Candidate of Sciences (Phys. & Math.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 09.11.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 17.11.2022.

The article was submitted 09.11.2022; approved and accepted for publication after reviewing 17.11.2022.

Научная статья

УДК 669.018.95

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-1-107-118

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА СИСТЕМЫ Al–Si–Mg, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЧАСТИЦАМИ КАРБИДА КРЕМНИЯ ПУТЕМ МЕХАНИЧЕСКОГО ЛЕГИРОВАНИЯ. Часть 2С.В. Житнюк¹, П.Н. Медведев¹

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

Аннотация. Исследованы результаты процесса механического легирования алюминиевого сплава BAC1 частицами карбида кремния в шаровой мельнице. Проведен анализ особенностей микроструктуры, возникающих в результате процесса механического легирования при получении порошковых композиций BAC1–SiC. Сформулирована гипотеза о влиянии соударений частиц гранул на формирование структуры композиционных частиц при механическом легировании алюминиевого сплава BAC1 с карбидом кремния SiC, которая удовлетворительно описывает полученные экспериментальные результаты.

Ключевые слова: механическое легирование, композиционный материал, микроструктура, алюминиевый сплав, карбид кремния, рентгеновский дифракционный анализ, синхронное излучение, фазовый анализ

Для цитирования: Житнюк С.В., Медведев П.Н. Исследование микроструктуры и фазового состава металлического композиционного материала системы Al–Si–Mg, модифицированного частицами карбида кремния путем механического легирования. Часть 2 // Труды ВИАМ. 2023. № 1 (119). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-1-107-118.

Scientific article

INVESTIGATION OF MICROSTRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF THE METALLIC COMPOSITE MATERIAL Al–Si–Mg SYSTEM MODIFIED BY SILICON CARBIDE PARTICLES BY MECHANICAL ALLOYING. Part 2S.V. Zhitnyuk¹, P.N. Medvedev¹

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

Abstract. The process of mechanical alloying of aluminum alloy BAC1 with silicon carbide particles in a ball mill has been studied. An analysis of the stages of the process of mechanical alloying in the preparation of BAC1–SiC powder compositions was carried out and characteristic microstructures corresponding to each stage were identified. A hypothesis was formulated about the effect of collisions of granule particles on the formation of the structure of composite particles during mechanical alloying of an aluminum alloy BAC1 with silicon carbide SiC, which satisfactorily describes the experimental results obtained.

Keywords: mechanical alloying, composite material, microstructure, aluminum alloy, silicon carbide, x-ray diffraction analysis, synchronous radiation, phase analysis

For citation: Zhitnyuk S.V., Medvedev P.N. Investigation of microstructure and phase composition of the metallic composite material Al–Si–Mg system modified by silicon carbide particles by mechanical alloying. Part 2. *Trudy VIAM*, 2023, no. 1 (119), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-1-107-118.

Введение

В данной части статьи рассмотрен процесс механического легирования алюминиевого сплава ВАС1 частицами карбида кремния в шаровой мельнице. В предыдущей части статьи описаны перспективные материалы и методы исследований, а также актуальность получения порошковых композиций Al–SiC для применения в лазерных или электронно-лучевых аддитивных технологиях [1–7]. Основными требованиями, предъявляемыми к гранулам на данном этапе изготовления сырья, являются однородность распределения частиц карбида кремния в матрице алюминиевого сплава ВАС1 с заданным уровнем объемной доли, а также определенный размер частиц [8–13]: размер исходных гранул алюминиевого сплава ВАС1 составляет 10–30 мкм, а упрочняющих частиц порошка карбида кремния 3–5 мкм.

В результате помола исходных компонентов (ВАС1 и SiC) для проведения исследования получили композиционные гранулы, которые рассеяли на две фракции: 30–60 и 100–200 мкм.

Цель работы заключается в выявлении особенностей формирования микроструктуры и фазового состава металлического композиционного материала системы Al–Si–Mg, модифицированного частицами карбида кремния путем механического легирования.

Материалы и методы

Применены следующие методы исследования: оптическая микроскопия, локальный химический анализ (электронно-зондовый микроанализ), рентгеновская дифракция (на лабораторном и синхротронном источнике рентгеновского излучения). Для проведения исследования на синхротронном источнике для каждого дифракционного измерения вручную отбирали одну частицу порошка, визуально симметричную по форме, размером 100–150 мкм. Измерения проводили в геометрии Дебая–Шеррера (на просвет) – образец помещали в криопетлю размером 300 мкм и в процессе измерения вращали вокруг горизонтальной оси для усреднения дифрактограмм по ориентациям образца.

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

Результаты и обсуждение

Микроструктура композиционных частиц, полученных в результате механического легирования, представлена гранулами неправильной формы, характеризующимися наличием светлой матрицы твердого раствора на основе алюминия, светло-серых зон твердого раствора на основе кремния и темных вкраплений – частиц карбида кремния (рис. 1). Локально наблюдаются области, обедненные частицами карбида кремния и сохранившие микроструктуру исходных гранул сплава ВАС1, а также сферические гранулы, не подвергшиеся механическому воздействию. Таким образом, микроструктуры, наблюдающиеся в порошковых композициях после механического легирования, можно условно разделить на несколько типов, которые соответствуют определенному этапу исследуемого процесса:

- исходные частицы алюминиевого сплава ВАС1, сохранившие сферическую форму и дендритную структуру, не претерпевшие деформации и внедрения частиц карбида кремния (0 этап – начальный);
- частицы карбида кремния и исходные гранулы сплава ВАС1 в составе агломерата (1 этап);
- деформированные частицы сплава ВАС1 и карбида кремния с сохраненными границами исходной гранулы сплава ВАС1 и неизмельченного SiC (этап 2);
- частицы без несплошностей с частичным измельчением SiC и частичным сохранением дендритной структуры сплава ВАС1 (этап 3);

– однородные частицы с измельченным SiC и однородной структурой матрицы твердого раствора на основе алюминия (этап 4 – финальный).

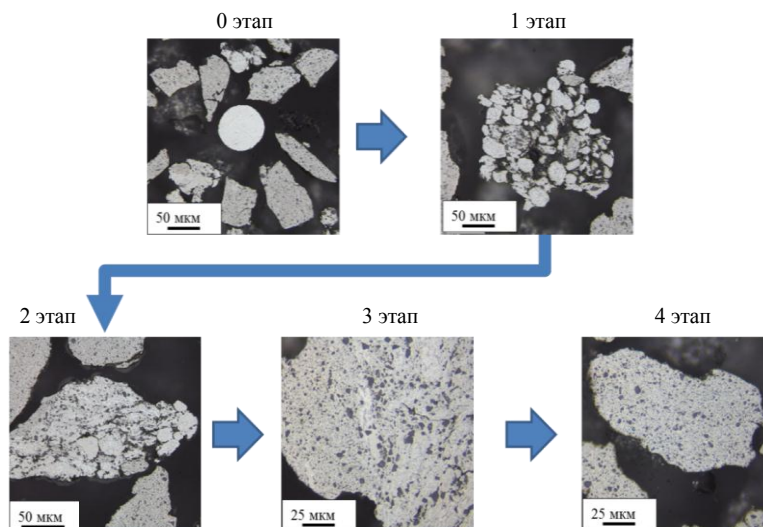


Рис. 1. Типы микроструктур, наблюдающиеся на разных этапах механического легирования порошковых композиций BACl-SiC

На рис. 2 представлена микроструктура композиционных частиц и карты распределения элементов в смежных частицах в исходном состоянии и состоянии, образовавшемся в результате механического легирования. В части исходной структуры наблюдается неоднородность распределения легирующих элементов (Mg, Cu, Fe) – преимущественно в зоне эвтектики между дендритными зёрнами алюминия, в то время как в деформированной частице наблюдается дробление дендритов наряду с процессом равномерного распределения легирующих компонентов по объёму материала. Следует отметить, что локальный химический состав композиционных частиц остается практически неизменным в процессе механического легирования. В табл. 1 представлены результаты локального химического анализа композиционной частицы после 10 ч механического легирования.

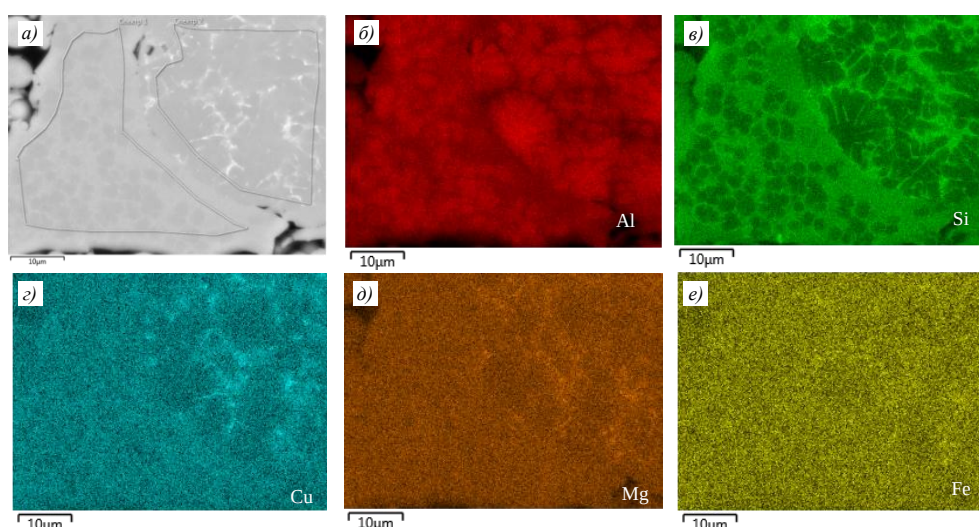


Рис. 2. Микроструктура ($\times 3000$) композиционной частицы после 10 ч механического легирования: электронное изображение в режиме отраженных электронов (a) и карты распределения алюминия (б), кремния (в), меди (г), магния (д) и железа (е)

Таблица 1

**Локальный химический состав композиционной частицы
после 10 ч механического легирования**

Участок анализа (см. рис. 2)	Содержание элементов, % (по массе)					
	Al	Si	Mg	Cu	Fe	Zr
Спектр 1	87,4	10,3	0,8	1,0	0,1	0,3
Спектр 2	87,5	10,1	1,01	1,2	0,2	н/о

С учетом требований, предъявляемых к микроструктуре получаемых композиционных гранул, в данной работе за дефектные приняты те гранулы, которые не подверглись механическому воздействию, в которых наблюдается неравномерное распределение карбида кремния либо наличие исходной литейной микроструктуры. В табл. 2 представлены результаты количественного металлографического анализа, в том числе доли дефектных частиц. Каждую частицу описывали эллипсом с расчетом большой и малой осей, которые принимались за длину и ширину частицы. Вытянутость частицы – отношение длины частицы к ширине. Параметр формы – это отношение периметра частицы к корню квадратному от площади частицы.

Таблица 2

Результаты количественного металлографического анализа

Фракция (продолжительность легирования)	Количество ча- стиц на 10 полей зрения, шт.	Средняя длина частицы, мкм	Средняя ши- рина части- цы, мкм	Объемная доля дефектных частиц, %	Вытя- нутость частиц	Параметр формы $P/\sqrt{S}$
100–200 мкм (10 ч)	677	117,3±2,6	71,2±1,8	7,05	1,64	5,47
30–60 мкм (10 ч)	1426	39,6±0,6	22,0±0,4	12,25	1,79	5,43
100–200 мкм (20 ч)	908	112,4±2,5	64,5±1,6	4,29	1,74	5,46
30–60 мкм (20 ч)	1011	44,4±0,8	25,1±0,5	6,42	1,76	5,35
100–200 мкм (30 ч)	833	104,8±2,3	60,4±1,4	3,24	1,73	5,31
30–60 мкм (30 ч)	1864	34,9±0,5	20,2±0,3	8,30	1,73	5,30
100–200 мкм (40 ч)	1127	94,2±2,3	53,6±1,4	3,95	1,76	5,34
30–60 мкм (40 ч)	926	41,5±1,1	25,0±0,7	7,99	1,66	5,31

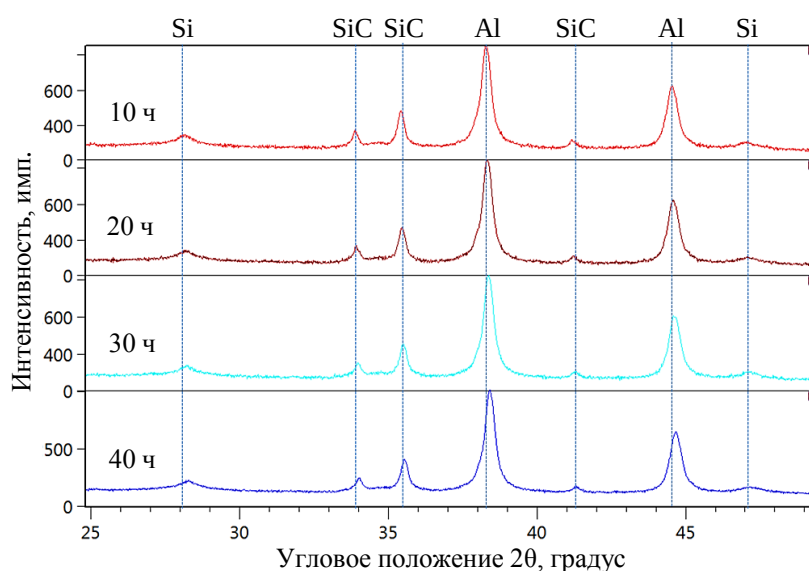


Рис. 3. Совмещенные дифрактограммы композиции ВАС1 с SiC после помола в течение 10, 20, 30 и 40 ч, полученные на лабораторном источнике рентгеновского излучения

Композиционные частицы после разного времени помола имеют идентичный фазовый состав (рис. 3) – твердый раствор на основе алюминия с гранцентрированной кубической (ГЦК) решеткой (с пространственной группой $Fm\bar{3}m$), твердый раствор на основе кремния с ГЦК-решеткой (с пространственной группой $Fd\bar{3}m$), карбид кремния в гексагональной модификации 6H (с пространственной группой $P6_3/mmc$). Разницы в фазовом составе мелкой и крупной фракций не обнаружено. В табл. 3 и 4 приведены результаты расчета периодов решетки (a и c), объема элементарной ячейки (V), размеров областей когерентного рассеяния (ОКР), величины микродеформации решетки и объемной доли фаз.

Таблица 3

**Результаты расчета параметров структуры обнаруженных фаз
в гранулах размером 30–60 мкм**

Фаза	Продолжительность помола, ч	Период решетки, нм		$V \cdot 10^3$, нм	ОКР, нм	Микродеформация решетки, %	Объемная доля фаз, %
		a	c				
Al	10	0,40488	–	66,372	40,5	0,19	77,9
	20	0,40486	–	66,363	57,7	0,191	77,9
	30	0,40486	–	66,361	50,9	0,19	78,1
	40	0,40486	–	66,363	63,0	0,192	77,7
Si	10	0,54454	–	161,47	13,3	0,531	8,5
	20	0,54457	–	161,48	14,0	0,654	8,3
	30	0,5444	–	161,35	14,3	0,583	8,5
	40	0,54451	–	161,44	14,1	0,626	8,7
SiC (6H)	10	0,30821	1,5152	124,4	24,4	0,143	13,6
	20	0,30821	1,5124	124,42	31,6	0,161	13,8
	30	0,30822	1,5132	124,43	24,4	0,194	13,4
	40	0,30822	1,5123	124,44	23,4	0,154	13,5

Таблица 4

**Результаты расчета параметров структуры обнаруженных фаз
в гранулах размером 100–200 мкм**

Фаза	Продолжительность помола, ч	Период решетки, нм		$V \cdot 10^3$, нм	ОКР, нм	Микродеформация решетки, %	Объемная доля фаз, %
		a	c				
Al	10	0,40491	–	66,384	33,2	0,208	76,4
	20	0,4049	–	66,383	32,7	0,205	77,9
	30	0,40493	–	66,393	30,9	0,216	78,4
	40	0,40491	–	66,387	29,5	0,204	78,9
Si	10	0,54371	–	160,73	12,5	0,669	6,8
	20	0,5443	–	161,25	11,2	0,485	6,8
	30	0,5447	–	161,61	10,6	0,486	6,4
	40	0,54439	–	161,33	10,7	0,547	6,3
SiC (6H)	10	0,3082	1,5121	124,39	27,9	0,163	16,8
	20	0,30823	1,5122	124,42	31,6	0,213	15,3
	30	0,30824	1,5125	124,45	30,0	0,214	15,2
	40	0,30825	1,5122	124,44	27,6	0,194	14,8

На дифрактограммах (рис. 4), полученных на синхротронном источнике рентгеновского излучения, дополнительно обнаружено небольшое количество карбида кремния в кубической модификации 3C (с пространственной группой $F\bar{4}3m$).

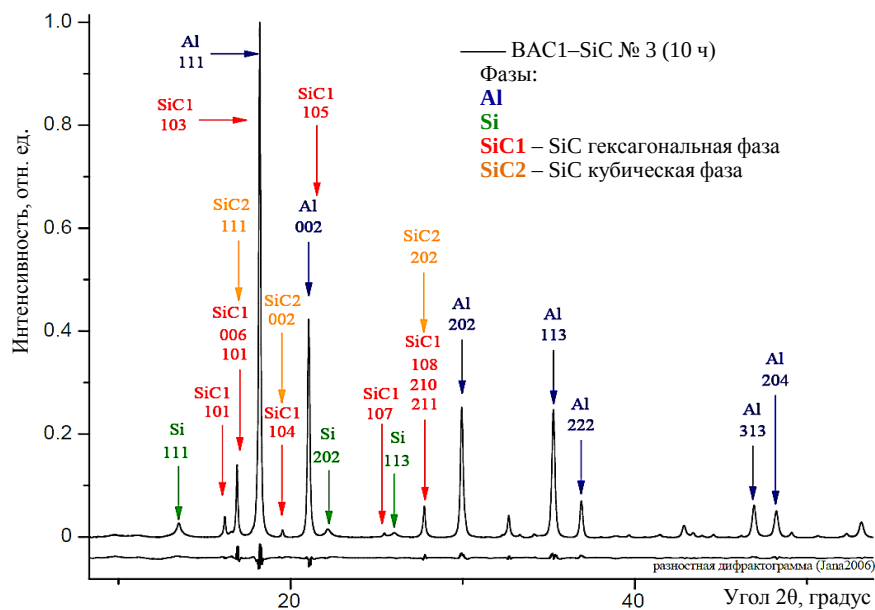


Рис. 4. Дифрактограмма композиции BAC1 с SiC после помола в течение 10 ч, полученная на синхротронном источнике рентгеновского излучения

В результате проведенного анализа микроструктуры исследованных образцов выявлено, что при механическом легировании порошка алюминиевого сплава BAC1 частицами карбида кремния происходят следующие процессы:

- внедрение карбида кремния в гранулы алюминиевого сплава BAC1;
- деформирование гранул алюминиевого сплава BAC1 и измельчение зерен карбида кремния;
- слипание гранул между собой в агломераты;
- растрескивание и раскалывание агломератов гранул;
- сфероидизация кремниевой фазы в гранулах из литейной структуры;
- переход литейной структуры в структуру деформации.

Целью механического легирования является получение однородной деформированной структуры с равномерным распределением карбида кремния в объеме композиционных гранул. Как отмечено ранее, дефектными композиционными гранулами являются те, в которых наблюдается неравномерное распределение карбида кремния в объеме гранулы, а также не завершен переход литейной структуры в структуру деформации. Структурными особенностями дефектных гранул являются частичное или полное сохранение литейной структуры, а также наличие неизмельченных зерен карбида кремния.

Для оценки доли дефектных частиц выбран метод оптической микроскопии, поскольку данный метод позволяет выявлять дефектные частицы по разнице контраста – дефектные частицы светлее, чем частицы с деформированной структурой (рис. 1). Построены графики зависимости объемной доли дефектных частиц, вытянутости и параметра формы частиц от длительности механического легирования (рис. 5).

Из полученных данных следует, что доля дефектных частиц уменьшается с увеличением длительности механического легирования, при этом доля дефектных частиц больше во фракции 30–60 мкм. Данный факт объясняется тем, что во фракцию 30–60 мкм попадают частицы исходного порошка (фракция 10–63 мкм), не претерпевшие значимой деформации и сохранившие как исходную литую структуру, так и сферическую форму.

Вытянутость и параметр формы частиц являются количественными характеристиками морфологии частиц. Вытянутость частиц фракции 30–60 мкм снижается, а фракции 100–200 мкм возрастает с увеличением длительности механического легирования. При

длительности 30 ч значения пересекаются. Зависимость параметра формы частиц от длительности механического легирования снижается для обеих фракций и совпадает при 30 и 40 ч. Уменьшение вытянутости и параметра формы частиц указывает на стремление частиц к сферической форме. Факт совпадения значений вытянутости и параметра формы частиц при длительности механического легирования 30 ч можно интерпретировать как стремление системы к стационарному прохождению данного процесса.

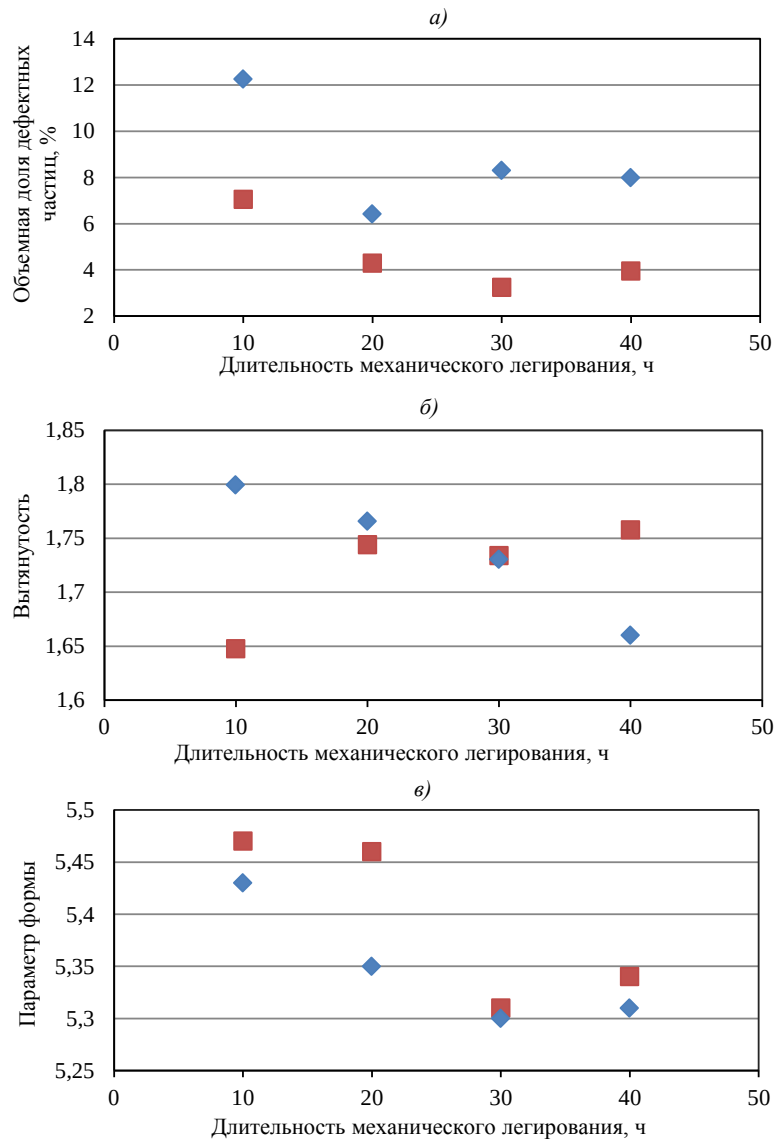


Рис. 5. Влияние длительности механического легирования на объемную долю дефектных частиц (а), вытянутость частиц (б) и параметр формы частиц (в) для фракций 100–200 (■) и 30–60 мкм (◆)

Анализ объемной доли фаз показывает, что фракция 30–60 мкм имеет заниженную объемную долю SiC (~13,5 % (объемн.)), а фракция 100–200 мкм удовлетворительно соответствует ~15,5 % (объемн.) SiC относительно номинальных 15 % (объемн.) в исходной композиции. Объемная доля фазы Si на 2 % (объемн.) меньше во фракции 100–200 мкм относительно фракции 30–60 мкм. Данные результаты могут быть объяснены следующим образом.

Композитные частицы, которые испытывают соударения с другими частицами и со свободным карбидом кремния, увеличиваются в размерах за счет создания агломератов из соединившихся частиц. Увеличенное количество соударений приводит к локальному разогреву и за счет этого – к росту зоны растворимости кремния в твердом растворе алюминия [14]. Следовательно, во фракции 100–200 мкм фаза кремния может частично раствориться в твердом растворе алюминия, что объясняет уменьшение фазы Si относительно фракции 30–60 мкм. Таким же образом от количества соударений зависит концентрация карбида кремния, которая из исходных 0 % (объемн.) в гранулах ВАС1 должна возрасти до 15 % (объемн.) в процессе механического легирования. Тем самым во фракции 30–60 мкм закономерно меньше доля SiC, чем во фракции 100–200 мкм.

Построены графики (рис. 6 и 7) зависимости размеров периодов решетки, размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и микродеформации решетки от длительности механического легирования для фаз SiC и твердого раствора алюминия.

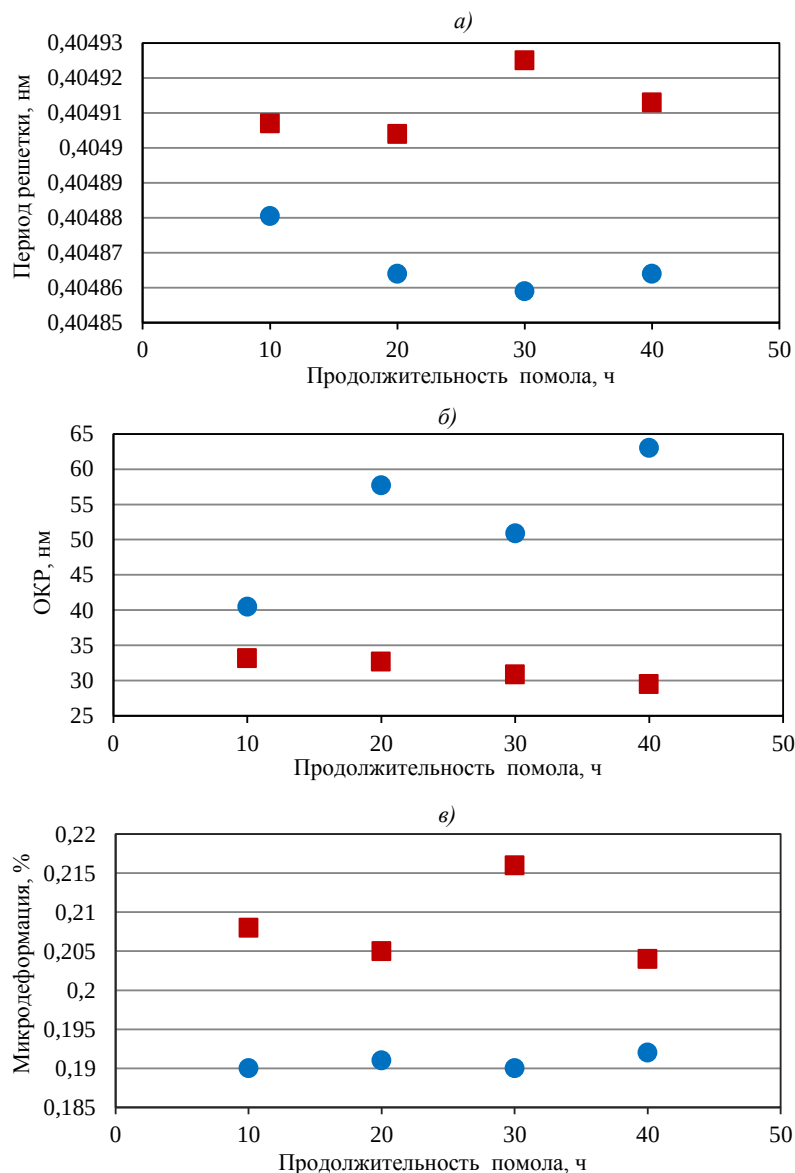


Рис. 6. Зависимости периода решетки (а), областей когерентного рассеяния (ОКР) (б) и микродеформации (в) твердого раствора алюминия от длительности механического легирования для фракций 100–200 (■) и 30–60 мкм (●)

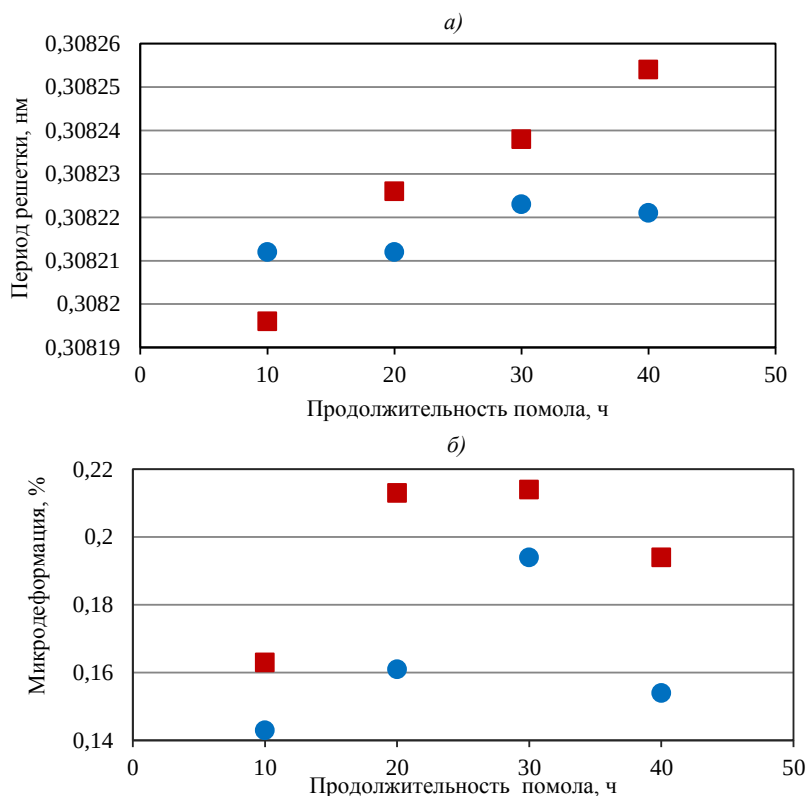


Рис. 7. Зависимости периода решетки (а) и микродеформации (б) фазы SiC (6H) от длительности механического легирования для фракций 100–200 (■) и 30–60 мкм (●)

Более высокие значения микродеформации и более низкие величины ОКР твердого раствора алюминия фракции 100–200 мкм относительно фракции 30–60 мкм указывают на большую степень деформации в крупных частицах, что укладывается в вышеописанную модель формирования частиц разного размера.

Период решетки твердого раствора алюминия для фракции 100–200 мкм больше (среднее значение 0,40491 нм), чем для фракции 30–60 мкм (среднее значение 0,40487 нм), и оба значения больше, чем в исходных гранулах сплава ВАС1 (0,40480 нм). Период решетки зависит от доли растворенного Si в твердом растворе на основе алюминия, а также от степени деформации [15]. Оба эти фактора присутствуют в данной системе и подтверждают предположение о растворении Si в матрице твердого раствора на основе алюминия.

Для фазы SiC микродеформация во фракции 100–200 мкм больше, чем во фракции 30–60 мкм, что указывает на возможное дробление карбидной фазы, выявленное оптической микроскопией. Период решетки фазы SiC во фракции 100–200 мкм возрастает с увеличением продолжительности помола, что также может указывать на чувствительность этого параметра к деформации фазы.

Исследования, проведенные на синхротронном источнике рентгеновского излучения, позволяют получать фазовый состав в одной отдельно взятой частице в просвечивающем режиме, т. е. со всего ее объема. Частица вращается, что позволяет нивелировать проблему малого количества зерен в зоне облучения, что не реализовано на рентгеновском дифрактометре. Принципиально в будущих работах такая особенность открывает возможность получать зависимости структурных параметров от размеров частиц. В рентгеновском дифрактометре результаты получаются интегральные и зачастую несамодостаточные.

Заключения

Установлено прохождение пластической деформации кристаллической решетки алюминия, а также дробление частиц SiC, которое сопровождается увеличением периода кристаллической решетки и величины микродеформации. Фазовый анализ образцов после механического легирования не чувствителен к малым долям фаз $\text{Al}_8\text{FeMg}_3\text{Si}_6$, Al_9FeSi_3 , а также карбида кремния двух модификаций – ромбоэдрической 15R и кубической 3C.

Выявлены различия в объемных долях фаз, периодах решетки и микродеформации фаз SiC и твердого раствора алюминия, а также убывающая зависимость доли исходных частиц от продолжительности помола. Доля дефектных частиц, не подвергшихся внедрению карбидных частиц, уменьшается с увеличением длительности механического легирования, при этом доля дефектных частиц больше во фракции 30–60 мкм.

Гипотеза о влиянии соударений частиц гранул на формирование структуры композиционных частиц при механическом легировании алюминиевого сплава ВАС1 с карбидом кремния SiC удовлетворительно описывает полученные экспериментальные результаты.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Соглашение № 075-11-2021-085 от 22.12.2021).

Список источников

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Доминанта национальной технологической инициативы. Проблемы ускорения развития аддитивных технологий в России // Металлы Евразии. 2017. № 3. С. 2–6.
3. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Гращенков Д.В., Шавнев А.А., Няфкин А.Н. Металломатричные композиционные материалы на основе Al–SiC // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 5. С. 373–380.
4. Сергеева А.М., Ловизин Н.С., Соснин А.А. О совмещенной технологии непрерывного литья алюминиевых сплавов с одновременной деформацией металла // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 2 (51). С. 9–16. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-9-16.
5. Горбовец М.А., Беляев М.С., Рыжков П.В. Сопротивление усталости жаропрочных никелевых сплавов, полученных методом СЛС // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 3 (52). С. 50–55. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-50-55.
6. Булина Н.В., Маликов А.Г., Оришич А.М., Клочков Г.Г. Исследование структурно-фазового состава сварных соединений листов алюминий-литиевого сплава В-1469, полученных лазерной сваркой, в зависимости от термообработки // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 2 (55). С. 31–39. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-31-39.
7. Лукина Е.А., Зайцев Д.В., Романенко В.А. Структура и свойства композиционного материала на основе алюминиевого сплава с добавлением углеродных нанотрубок // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 4 (57). С. 27–34. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-27-34.
8. Асташкин А.И., Бабанов В.В., Селиванов А.А., Ткаченко Е.А., Гусев Д.В., Царев М.В. Улучшение прокаливаемости массивных поковок из сплавов системы Al–Zn–Mg–Cu путем сбалансированного легирования цинком и магнием // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 2 (63). Ст. 04. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 28.11.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-35-42.
9. Щетинина Н.Д., Кузнецова П.Е., Дынин Н.В., Селиванов А.А. Сплавы на основе алюминия с добавками скандия и циркония в аддитивном производстве (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 3 (64). Ст. 03. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 28.11.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-19-34.

10. Шавнев А.А., Неруш С.В., Курбаткина Е.И., Косолапов Д.В., Медведев П.Н. Исследование структуры металлического композиционного материала системы Al–Si–Mg–SiC, полученного с использованием механического легирования // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2022. № 1. С. 17–25. DOI: 10.17073/1997-308X-2022-1-17-25.
11. Famodimu O.H., Stanford M., Oduoza C.F., Zhang L. Effect of process parameters on the density and porosity of laser melted AlSi10Mg/SiC metal matrix composite // Frontiers of Mechanical Engineering. 2018. Vol. 13. P. 520–527.
12. Riquelme A., Rodrigo P., Escalera-Rodríguez M.D., Rams J. Additively Manufactured Al/SiC Cylindrical Structures by Laser Metal Deposition // Materials. 2020. Vol. 13. Is. 15. Art. 3331. DOI: 10.3390/ma13153331.
13. Tang M., Pistorius P.C. Anisotropic Mechanical Behavior of AlSi10Mg Parts Produced by Selective Laser Melting // The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society. 2017. Vol. 69. P. 516–522. DOI: 10.1007/s11837-016-2230-5.
14. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Д44: справочник в 3 т. / под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. 992 с.
15. Медведев П.Н., Кашапов О.С., Решетило Л.П. Исследование поверхностных слоев титанового сплава ВТ41 после механической обработки // Вопросы материаловедения. 2022. № 1 (109). С. 54–63.

References

1. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Kablov E.N. Dominant of the national technology initiative. Problems of accelerating the development of additive technologies in Russia. *Metally of Evrazii*, 2017, no. 3, pp. 2–6.
3. Kablov E.N., Shchetanov B.V., Grashhenkov D.V., Shavnev A.A., Nyafkin A.N. Metalmatrix composite materials on the basis of Al–SiC. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2012, no. S, pp. 373–380.
4. Sergeeva A.M., Lovizin N.S., Sosnin A.A. About combined technology of continuous casting of aluminum alloys with synchronous deformation of the metal. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 2 (51), pp. 9–16. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-9-16.
5. Gorbovets M.A., Belyayev M.S., Ryzhkov P.V. Fatigue strength of heat-resistant nickel alloys produced by selective laser melting. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 3, pp. 50–55. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-50-55.
6. Bulina N.V., Malikov A.G., Orishich A.M., Klochkov G.G. Research of the structural-phase composition of laser weld joint depending on the thermal processing of the aluminum alloy V-1469. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 2 (55), pp. 31–39. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-31-39.
7. Lukina E.A., Zaitsev D.V., Romanenko V.A. Structure and properties of a composite material based on aluminum alloy with the addition of carbon nanotubes. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 4 (57), pp. 27–34. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-27-34.
8. Astashkin A.I., Babanov V.V., Selivanov A.A., Tkachenko E.A., Gusev D.V., Tsarev M.V. Improving the hardenability of massive forgings from alloys of the Al–Zn–Mg–Cu system by balanced alloying with zinc and magnesium. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 2 (63), paper no. 04. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: November 28, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-35-42.
9. Shchetinina N.D., Kuznetsova P.E., Dynin N.V., Selivanov A.A. Aluminum alloys with additions of Sc and Zr IN additive manufacturing (review) *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 3 (64), paper no. 03. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: November 28, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-19-34.

10. Shavnev A.A., Nerush S.V., Kurbatkina E.I., Kosolapov D.V., Medvedev P.N. Investigation of the structure of a metal composite material of the Al–Si–Mg–SiC system obtained using mechanical alloying. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsionalnye pokrytiya*, 2022, no. 1, pp. 17–25. DOI: 10.17073/1997-308X-2022-1-17-25.
11. Famodimu O.H., Stanford M., Oduoza C.F., Zhang L. Effect of process parameters on the density and porosity of laser melted AlSi10Mg/SiC metal matrix composite. *Frontiers of Mechanical Engineering*, 2018, vol. 13, pp. 520–527.
12. Riquelme A., Rodrigo P., Escalera-Rodríguez M.D., Rams J. Additively Manufactured Al/SiC Cylindrical Structures by Laser Metal Deposition. *Materials*, 2020, vol. 13, is. 15, art. 3331. DOI: 10.3390/ma13153331.
13. Tang M., Pistorius P.C. Anisotropic Mechanical Behavior of AlSi10Mg Parts Produced by Selective Laser Melting. *The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, 2017, vol. 69, pp. 516–522. DOI: 10.1007/s11837-016-2230-5.
14. *Diagrams of the state of binary metal systems: D44: a reference book in 3 vols.* Ed. N.P. Lyakishev. Moscow: Mashinostroenie, 1996, vol. 1, 992 p.
15. Medvedev P.N., Kashapov O.S., Reshetilo L.P. Investigation of surface layers of titanium alloy VT41 after mechanical processing. *Voprosy materialovedeniya*, 2022, no. 1 (109), pp. 54–63.

Информация об авторах

Житнюк Сергей Викторович, ведущий инженер, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Медведев Павел Николаевич, начальник сектора, к.ф.-м.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Sergey V. Zhitnyuk, Leading Engineer, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Pavel N. Medvedev, Head of Sector, Candidate of Sciences (Phys. & Math.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 05.12.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 08.12.2022.

The article was submitted 05.12.2022; approved and accepted for publication after reviewing 08.12.2022.

Научная статья

УДК 666.762.14

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-1-119-127

ИЗУЧЕНИЕ ГАБИТУСА КРИСТАЛЛОВ МУЛЛИТА В КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКЕ «МУЛЛИТ–ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ»

В.Г. Максимов¹, В.Г. Бабашов¹, Н.М. Варрик¹, Г.Ю. Люлюкина¹

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

Аннотация. Представлены результаты изучения особенностей микроструктуры керамического композиционного материала «муллит–диоксид циркония». Подтверждено, что кристаллы муллита, как и в традиционных муллитовых керамиках, имеют габитус удлиненной четырехгранной призмы. Кристаллы диоксида циркония обеспечивают упрочнение материала по механизму разворота трещины на границу раздела, что в сочетании со специфическим габитусом кристаллов основной фазы приводит к образованию характерной высокоразвитой поверхности излома и повышению стойкости материала к растрескиванию.

Ключевые слова: керамический композиционный материал, золь-гель метод, муллит, диоксид циркония, кристаллическая структура, габитус

Для цитирования: Максимов В.Г., Бабашов В.Г., Варрик Н.М., Люлюкина Г.Ю. Изучение габитуса кристаллов муллита в композиционной керамике «муллит–диоксид циркония» // Труды ВИАМ. 2023. № 1 (119). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-1-119-127.

Scientific article

STUDY OF THE HABITUS OF MULLITE CRYSTALS IN COMPOSITE CERAMICS «MULLITE–ZIRCONIUM DIOXIDE»

V.G. Maksimov¹, V.G. Babashov¹, N.M. Varrik¹, G.Yu. Lyulyukina¹

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

Abstract. Presents the results of studying the microstructure features of the ceramic composite material «mullite–zirconium dioxide». It is confirmed that the crystals of mullite, as in traditional mullite ceramics, have the habit of a long four-sided prism. Zirconium dioxide crystals provide hardening of the material by the mechanism of turning the crack to the interface, which, in combination with the specific habitus of the crystals of the main phase, leads to the formation of a characteristic highly developed fracture surface and improves the resistance of the material to cracking.

Keywords: ceramic composite material, sol-gel method, mullite, zirconium dioxide, crystal structure, habitus

For citation: Maksimov V.G., Babashov V.G., Varrik N.M., Lyulyukina G.Yu. Study of the habitus of mullite crystals in composite ceramics «mullite–zirconium dioxide». *Trudy VIAM*, 2023, no. 1 (119), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-1-119-127.

Введение

Развитие перспективных технологий обуславливает потребность в новых материалах, обладающих повышенными механическими и теплофизическими свойствами [1, 2]. В частности, производство керамических и металлических деталей современных

объектов техники в горячих цехах требует соответствующей технологической оснастки из керамических огнеупоров, способных выдерживать многоцикловые термические нагрузки. При этом процесс ее получения должен быть достаточно недорогим и на основе доступного сырья.

Наиболее высокими характеристиками среди широкого круга огнеупорных материалов обладают корундовые и муллитовые огнеупоры. На их основе разработан целый ряд материалов, предназначенных для различных отраслей промышленности – химической, фарфоровой, строительной и металлургической [3–8].

Следует отметить, что свойства огнеупоров могут варьироваться в зависимости от исходных компонентов синтеза и параметров технологического процесса их получения. В частности, керамические композиционные огнеупорные материалы благодаря введению модифицирующих добавок обладают высокими спекаемостью и прочностью за счет образования структуры, содержащей различные фазы, такие как диоксид циркония, периклазохромит и циркон, в результате чего расширяется интервал спекания, снижается пористость и повышаются твердость и механическая прочность материалов.

Муллит является одним из наиболее широко применяемых керамических материалов. Благодаря своим физическим свойствам, хорошей прозрачности для света в среднем инфракрасном диапазоне и высокой стойкости к ползучести он приобретает все большее значение при изготовлении электронных, оптических и высокотемпературных конструкций. Классическое применение муллита включает огнеупоры в металлургической промышленности для изготовления заглушек электропечей, емкостей для горячего металла и для облицовки индукционных печей низкой частоты. В стекольной промышленности такие огнеупоры используют в верхней части резервуара, в котором плавится стекло, а также при изготовлении вытяжных камер для горячих газов. Муллит часто применяют в качестве оснастки для обжига керамических изделий, а также для облицовки высокотемпературных реакторов. В течение последнего десятилетия спектр фактического или потенциального применения муллита также включает его использование в качестве матричного материала для разработки композиционных материалов и защитных покрытий.

На прочность муллита при изгибе и его сопротивление ползучести при повышенных температурах значительно влияет наличие включений стекловидной фазы по границам зерна муллита. При отсутствии стеклофазы поликристаллический муллит при нагреве до 1500 °С сохраняет 90 % от прочности при комнатной температуре. Обеспечения высокой температурной стабильности можно достичь в том случае, когда граница зерен муллита будет свободна от стекла.

При получении муллитовой керамики золь-гель методом коллоидные частицы или молекулы в золе под воздействием внешних факторов (например, при изменении pH) объединяются в непрерывную сеть, называемую гелем. Данный метод позволяет получить однородный и реакционноспособный гель, который может быть спечен при низкой температуре и, следовательно, иметь однородную субмикронную микроструктуру.

Использование различных режимов термической обработки огнеупорной муллитосодержащей керамики приводит к получению различной кристаллической структуры, от которой зависит ее способность к релаксации термических напряжений при перепадах температур. При регулировании составов исходных прекурсоров и режимов синтеза можно добиться структуры материала с оптимальным сочетанием кристаллических и аморфных фаз, что позволяет получить для материала требуемый комплекс эксплуатационных характеристик [9–16].

В частности, установлено, что введение электрокорунда и циркона в муллитокордиеритовые керамические массы способствует существенному повышению их прочностных характеристик при незначительном увеличении температурного коэффициента линейного расширения материала [9].

В различных научно-технических источниках представлено влияние pH среды на получение муллита золь-гель методом [10], а также режимов спекания и скоростей нагрева [11, 12] на его кинетику кристаллизации.

В настоящее время материаловедцами достаточно подробно изучены особенности микроструктуры муллита, образующегося при воздействии высоких температур в процессе получения муллитосодержащей керамики различными методами. Золь-гель метод представляет собой синтетический способ, который обеспечивает хорошее смешивание или однородность исходных материалов на наноуровне, что приводит к однородному распределению компонентов. Вследствие высокой степени однородности прекурсора температура, необходимая для образования муллита, относительно низкая (от ~1150 до 1350 °C). В научно-технической литературе также отмечаются следующие формы кристаллов муллита: призматические образования [11], равноосные структуры [12], кристаллы в форме игольчатых ежей [13], игольчатые и столбчатые структуры [14–16]. При этом утверждается, что муллит игольчатой морфологии способствует получению керамики с малой пористостью, низкой линейной усадкой и повышенной прочностью.

Цель данной работы – изучение особенностей микроструктуры керамического композиционного материала «муллит–диоксид циркония (ZrO_2)», полученного из композиционного порошка методом полусухого прессования, и их потенциального влияния на распространение трещин в материале.

Материалы и методы

Для эксперимента изготовлены образцы из керамического композиционного материала, содержащего муллитовую матрицу и частично стабилизированный диоксид циркония в количестве 10 % (по массе) в качестве второй фазы. Исходный муллитовый порошок получен золь-гель методом с введением диоксида циркония в виде микропорошка в исходный раствор перед его осаждением. Формование заготовки выполняли методом полусухого прессования. Исследование фазового состава полученных экспериментальных образцов проводили на рентгенофазовом анализаторе с компьютерной приставкой, а микроструктуру поверхности скола образцов и травленные микрошлифы изучали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

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

Эксперимент

Порошки для получения исследуемого материала синтезировали методом соосаждения с использованием (в качестве исходных компонентов) растворимых солей алюминия и частично гидролизованного тетраэтоксисилана с добавкой предварительно полученного микропорошка частично стабилизированного диоксида циркония. Осаждение производили аммиаком в виде водного раствора [17, 18].

После обжига и помола порошка-полуфабриката проведены полусухое прессование заготовки и ее обжиг [19]. Затем спеченную заготовку разрезали алмазным кругом на пластины толщиной 4–5 мм и шлифовали с помощью корундового микропорошка М7.

Традиционный метод изучения микроструктур путем исследования полированных шлифов при рассмотрении неокрашенных керамических материалов, состоящих из прозрачных или полупрозрачных кристаллов, затруднен из-за низкого контраста видимых структур. Использование традиционных методов контрастирования аншлифов (таких как травление границ зерен и избирательное окрашивание) при исследовании не склонных к адсорбции прозрачных материалов также нецелесообразно, поскольку не дает существенного увеличения контраста. Наиболее эффективными в таком случае становятся методы, превращающие структуру в рельеф поверхности: фрактография излома

(применяется для хрупких материалов, на изломе остается «отпечаток» структуры) и глубокое травление (при наличии подходящих высокоизбирательных травителей).

Таким образом, для микроскопических исследований использовали шлифы, подвергнутые глубокому травлению после тонкой шлифовки корундовым микропорошком. Ввиду того, что в данном случае травление вели на глубину, существенно превышающую размер зерна, полировку не проводили. Для травления, учитывая аномально высокую стойкость муллита к фторводородной кислоте и нестойкость к ней всех модификаций ZrO_2 , в качестве травящего реагента выбрана данная кислота. Исходя из узости щелей, заполненных в данном материале диоксидом циркония, и необходимости вскрытия поверхности на глубину, существенно больше, чем размер типичного муллитового кристалла, экспериментальным путем подобран режим травления шлифов – в 40%-ной фторводородной кислоте в течение 16 ч.

Результаты и обсуждение

Фазовый состав экспериментального образца «муллит–10 % (по массе) ZrO_2 », полученного золь-гель методом с последующим обжигом и прессованием порошковой смеси, представлен на рис. 1. Из данных диаграммы видно, что керамический композиционный материал содержит фазы муллита, диоксида циркония и отдельные фазы оксида алюминия.

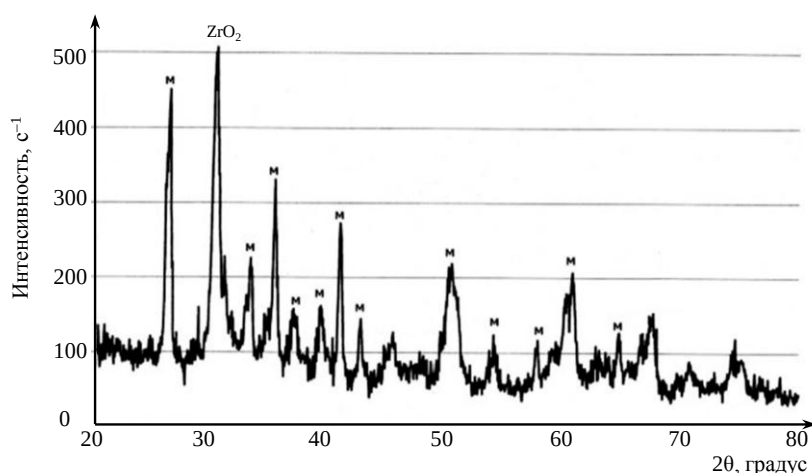


Рис. 1. Диаграмма экспериментального образца «муллит– ZrO_2 » (где М – муллит), полученная на рентгенофазовом анализаторе

Общее содержание всех обнаруживаемых методом рентгенофазового анализа фаз диоксида циркония, определенное при сравнении интенсивности рефлексов с эталоном, составило $\sim(4,5 \pm 1)$ % (по массе). При этом общее содержание ZrO_2 , определенное рентгенофлуоресцентным методом, соответствовало составу по синтезу с точностью до погрешности метода.

Разницу в содержании диоксида циркония в композиционной керамике можно объяснить тем, что существенная его часть находится в виде не фиксируемых при рентгенофазовом анализе тонких пленок на поверхностях зерен основной фазы муллита.

В работе [20] показано, что микроструктуру керамики «муллит–диоксид циркония» исследовали путем наблюдения изломов методами СЭМ и оптической микроскопии. На рис. 2 представлена поверхность излома образца «муллит– ZrO_2 ». На изломах можно наблюдать характерную для собирательной рекристаллизации бимодальную структуру, состоящую из крупных, весьма сильно вытянутых кристаллов муллита

и заполняющей пространство между ними мелкозернистой массы аналогичных по морфологии муллитовых кристаллов. Диоксид циркония как отдельная фаза наблюдается в виде достаточно редких мелких включений, что позволяет, опираясь на данные рентгенофазового анализа, которые свидетельствуют о присутствии существенного количества указанного соединения в рентгеноаморфном виде, сделать вывод о том, что данный оксид распределен по границам зерен муллитовых кристаллов. Поскольку практически все выходящие на скол кристаллы имели резко выраженную вытянутость и во многих случаях хотя бы одну острую грань, идущую вдоль кристалла, то можно констатировать следующее: структура состоит из пластинчатых кристаллов, расколотых при разрушении образца. В данном случае следует ориентироваться на то, что при сечении объемного образца плоскостью наблюдаемая структура имеет размерность $N - 1$, т. е. срезы стержней выглядят как изотропные частицы, а срезы пластин – как стержни. Данный подход при анализе объемных структур по их изображениям на плоских срезах изложен, например, в классической работе [21].

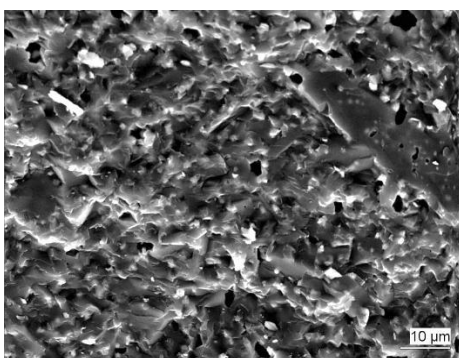


Рис. 2. Поверхность излома экспериментального образца «муллит– ZrO_2 »

Однако при учете того, что кристаллы муллита независимо от способа выращивания наблюдались в виде призматических стержней (это приведено как в классических руководствах по технологии керамических материалов, так и в современных работах по муллитосодержащим керамикам и композитам), принято решение – уточнить истинный габитус кристаллов в данном материале более прямыми методами.

*Микроструктура высокомуллитовой керамики,
наблюдаемая на шлифах, подвергнутых глубокому травлению*

На изображениях поверхности протравленных шлифов, полученных методом СЭМ, можно наблюдать «лес» из переплетающихся в трех плоскостях кристаллов муллита, имеющих форму вытянутых четырехгранных призм с наиболее типичным соотношением ширины и длины как 1:(5–8) (рис. 3).

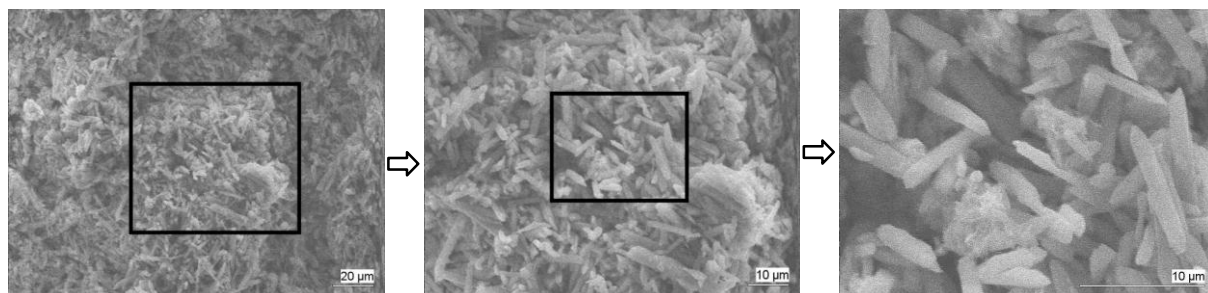


Рис. 3. Изображения поверхности протравленного шлифа экспериментального образца из материала «муллит– ZrO_2 » с разным увеличением (СЭМ)

С учетом того, что на полученных в результате травления структурах отсутствуют не только межфазные пленки диоксида циркония, но и некоторая часть мелкокристаллической цементирующей массы, можно сделать вывод о том, что в процессе травления наблюдается растворение не только ZrO_2 , но и слоя некоторой толщины на поверхности муллитовых кристаллов. Однако характер наблюдаемой структуры, в которой муллитовые стержни заполняют значительную часть объема материала, свидетельствует о разных скоростях травления муллита и высокоциркониевой цементирующей массы, отличающихся в десятки и даже в сотни раз. Дополнительным подтверждением того, что использованные параметры травления обеспечивали низкую скорость растворения муллитовой фазы, является факт образования на поверхности подвергнутых травлению образцов большого объема свободных муллитовых игл. Таким образом, при продвижении фронта травления по граничной фазе на глубину ~ 1 мм (1000 мкм) разрушение поверхности муллитовых кристаллов не превышало 1–2 мкм, что подтверждает вывод о высокой селективности использованного травителя.

Анализ полученных изображений

При сравнении изображений микроструктуры, полученных двумя использованными методами, возникла необходимость объяснения существенной разницы между наблюдаемой на изломе «псевдопластинчатой» структурой и трехмерным каркасом из игольчатых кристаллов, видимым на протравленном материале.

Вероятность того, что при травлении вследствие резкой анизотропии его скорости происходит разрезка пластин на пакеты призм, отвергнута на следующем основании: наблюдаемые призматические иглы муллита практически всегда развернуты под большими углами к соседям; а если еще учитывать, что рассматривались только те кристаллы, которые сохранили связь с материалом и, следовательно, свое первоначальное положение, то «нарезанные» иглы должны присутствовать тогда в виде параллельных пакетов.

Исходя из изложенного ранее, сделан вывод, что истинный габитус кристаллов муллита в данном материале – это удлинённая четырехгранная призма, а видимая на изломах «пластинчатоподобная» структура образовалась в процессе межзеренного (строго по границам зерен) разрушения материала. При этом ограниченные боковые поверхности удлинённых призматических кристаллов создают визуальное впечатление выходящих на поверхность разрушения сколотых пластин.

Подобное разрушение с высокой вероятностью возникает в оксидных материалах, содержащих диоксид циркония, вследствие низкой энергии взаимодействия поверхности зерен ZrO_2 как с другими фазами, так и с соседями того же состава, что обеспечивает типичный для таких материалов межзеренный характер разрушения.

При учете формы и расположения муллитовых зерен в объеме материала, обогащенного добавкой диоксида циркония, межзеренное разрушение сопровождается эффективным ветвлением трещин, а также резко увеличивает площадь скола и, как следствие, энергию разрушения. Данный вывод подтверждается чрезвычайно высокой устойчивостью исследуемого материала к технологическим сколам при механической обработке в сравнении с керамиками на основе оксида магния и немодифицированного оксида алюминия.

Заключения

Проведено изучение формы кристаллов муллита, образующихся при воздействии высоких температур в процессе получения композиционной керамики «муллит– ZrO_2 » и дана оценка влияния габитуса кристаллов муллита на ее свойства. В результате проведенных исследований подтверждено, что в керамических материалах на основе муллита, модифицированного диоксидом циркония, кристаллы муллита, как и в традиционных муллитовых керамиках, имеют габитус удлинённой четырехгранной призмы.

При этом кристаллическая структура композиционного материала была бимодальной и состояла из крупных вытянутых кристаллов муллита и заполняющей пространство между ними мелкозернистой массы муллитовых кристаллов аналогичной формы. Диоксид циркония как отдельная фаза наблюдался в виде редких мелких включений по границам зерен муллитовых кристаллов. Поскольку практически все выходящие на скол кристаллы имели резко выраженную вытянутость и в большинстве случаев хотя бы одну острую грань, идущую вдоль кристалла, сделан вывод о наличии структуры, состоящей из пластинчатых кристаллов, расколотых при разрушении образца.

Присутствие диоксида циркония в составе материала обеспечивает весьма эффективное его упрочнение по механизму разворота трещины на границу раздела, что в сочетании со специфическим габитусом кристаллов основной фазы приводит к образованию характерной высокоразвитой поверхности излома и явному улучшению стойкости материала к растрескиванию.

Для получения упрочняющего эффекта путем ослабления межфазных границ в муллитовой керамике, при принятии мер против образования самостоятельной фазы ZrO_2 , достаточно введения равномерно распределенной добавки диоксида циркония в количестве 5 % (по массе), что при высокой стоимости качественных цирконийсодержащих полуфабрикатов является очень существенным фактором.

Список источников

1. Каблов Е.Н., Евгенов А.Г., Петрушин Н.В., Базылева О.А., Мазалов И.С., Дынин Н.В. Материалы нового поколения и цифровые аддитивные технологии производства ресурсных деталей ФГУП «ВИАМ». Часть 3. Адаптация и создание материалов // *Электрометаллургия*. 2022. № 4. С. 15–25.
2. Каблов Е.Н. Маркетинг материаловедения, авиастроения и промышленности: настоящее и будущее // *Директор по маркетингу и сбыту*. 2017. № 5–6. С. 40–44.
3. Попов Р.Ю., Дятлова Е.М., Сергиевич О.А., Погребенков В.М. Влияние модифицирующих огнеупорных и высокопрочных добавок на физико-технические характеристики муллитокордиеритовой керамики // *Труды Кольского научного центра РАН*. 2018. № 2-2. С. 889–894. DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.889-894.
4. Sadik C., El Amranib I.-E., Albizane A. Recent advances in silica-alumina refractory: A review // *Journal of Asian Ceramic Societies*. 2014. Vol. 2. P. 83–96.
5. Лебедева Ю.Е., Щеголева Н.Е., Воронов В.А., Солнцев С.С. Керамические материалы на основе оксидов алюминия и циркония, полученные золь-гель методом // *Труды ВИАМ*. 2021. № 4 (98). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.07.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-4-61-73.
6. Лебедева Ю.Е., Щеголева Н.Е., Воронов В.А., Ковалева В.С., Чайникова А.С. Влияние модифицирующей добавки оксида циркония на свойства керамических материалов системы $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$, полученных золь-гель методом // *Труды ВИАМ*. 2021. № 10 (104). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.07.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-10-67-78.
7. Щеголева Н.Е., Чайникова А.С., Орлова Л.А. Исследование процесса спекания при получении стеклокерамики на основе стронцийалюмосиликатного стекла методом полусухого прессования // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 4 (53). С. 55–62. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-4-55-62.
8. Лавров А.В., Яковлев Н.О., Ерасов В.С. К вопросу разрушения керамики при воздействии высокоскоростного индентора // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 2 (51). С. 88–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-88-94.
9. Дятлова Е.М., Миненкова Г.Я., Колонтаева Т.В. Интенсификация спекания муллитокордиеритовой керамики с применением минерализаторов // *Стекло и керамика*. 2000. № 12. С. 21.
10. Osawa C.C., Bertran C.A. Mullite Formation from Mixtures of Alumina and Silica Sols: Mechanism and pH Effect // *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2005. Vol. 16. No. 2. P. 251–258.

11. Седмале Г., Граце Л., Залите И. и др. Микроструктура и свойства муллит– $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ – Si_3N_4 -керамики, спеченной различными методами // Новые огнеупоры. 2018. № 7. С. 49–54.
12. Orgaz F. Densification and crystalization kinetics of mullite diphasic gels from non-isothermal dilatometry experiments // Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 2008. Vol. 47. No. 6. P. 358–365.
13. Chen Yi, Lu Z., Wan W. et al. Effect of Urchin-Like Mullite Whiskers on the High-Temperature Performance of Porous SiO_2 -Based Ceramic Molds // Materials. 2019. No. 12. Art. 1181. DOI: 10.3390/ma12071181.
14. Barrientos-Hernandez F.R., Prerez-Labra M., Lobo-Guerrero A. et al. Effect of Particle Size and Sintering Temperature on the Formation of Mullite from Kyanite and Aluminum Mixtures // Advances in Materials Science and Engineering. 2021. Vol. 2021. Art. 6678297. DOI: 10.1155/2021/6678297.
15. Плетнев П.М., Тюлькин Д.С. Физико-химические принципы получения огнеупоров для производства технической керамики // Вестник Сибирского государственного университета путей сообщения. 2016. № 1. С. 21–26.
16. Lian J., Zhu B., Li X., Chen P. In-situ Synthesis of Column-like Mullite and SiC Whiskers and its Effect on Al_2O_3 –SiC–C Refractory Properties // Journal of the Chinese Ceramic Society. 2016. Vol. 44. No. 9. URL: <http://www.gxyb.cbpt.cnki.net> (дата обращения: 01.07.2022). DOI: 10.14062/j.issn.0454-5648.2016.09.21.
17. Способ получения порошка керамического композиционного материала: пат. 2292320 Рос. Федерация; заявл. 15.08.05; опубл. 27.01.07.
18. Варрик Н.М., Максимов В.Г. Синтез исходного порошка для получения муллитовой керамики, модифицированной диоксидом циркония // Огнеупоры и техническая керамика. 2021. № 5–6. С. 3.
19. Способ получения керамического изделия: пат. 2486159 Рос. Федерация; заявл. 22.06.11; опубл. 27.06.13.
20. Бабашов В.Г., Максимов В.Г., Варрик Н.М. К вопросу о кристаллизации муллита в керамическом композиционном материале // Стекло и керамика. 2021. № 12. С. 9–14.
21. Гуляев А.П., Гуляев А.А. Металловедение: учеб. для вузов. Изд. 7-е, перераб. и доп. М.: Альянс, 2011. 644 с.

References

1. Kablov E.N., Evgenov A.G., Petrushin N.V., Bazyleva O.A., Mazalov I.S., Dynin N.V. New generation materials and digital additive technologies for the production of resource parts FSUE "VIAM". Part 3. Adaptation and creation of materials. *Elektrometallurgiya*, 2022, no. 4, pp. 15–25.
2. Kablov E.N. Marketing of materials science, aircraft building and industry: present and future. *Direktor po marketingu i sbytu*, 2017, no. 5–6, pp. 40–44.
3. Popov R.Yu., Dyatlova E.M., Sergievich O.A., Pogrebenkov V.M. Influence of modifying refractory and high-strength additives on the physical and technical characteristics of mullite-cordierite ceramics. *Trudy Kolskogo nauchnogo tsentra RAN*, 2018, no. 2-2, pp. 889–894. DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.889-894.
4. Sadik C., El Amranib I.-E., Albizane A. Recent advances in silica-alumina refractory: A review. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2014, vol. 2, pp. 83–96.
5. Lebedeva Yu.E., Shchegoleva N.E., Voronov V.A., Solntcev S.S. Al_2O_3 and ZrO_2 ceramic materials obtained by sol-gel method. *Trudy VIAM*, 2021, no. 4 (98), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 1, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-4-61-73.
6. Lebedeva Yu.E., Shchegoleva N.E., Voronov V.A., Kovaleva V.S., Chainikova A.S. Effect of modifying zirconium oxide additive on the properties of ceramic materials of the Y_2O_3 – Al_2O_3 – SiO_2 system obtained by the sol-gel method. *Trudy VIAM*, 2021, no. 10 (104), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 07, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-10-67-78.
7. Shchegoleva N.E., Chainikova A.S., Orlova L.A. Sintering process analysis in the manufacture of strontiumaluminosilicate glass ceramics by power-pressed method. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 4 (53), pp. 55–62. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-4-55-62.

8. Lavrov A.V., Yakovlev N.O., Erasov V.S. Destruction of ceramic materials under the influence of high-speed indenter. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 2 (51), pp. 88–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-88-94.
9. Dyatlova E.M., Minenkova G.Ya., Kolontseva T.V. Intensification of sintering of mullite-cordierite ceramics using mineralizers. *Glass and Ceramics*, 2000, no. 12, p. 21.
10. Osawa C.C., Bertran C.A. Mullite Formation from Mixtures of Alumina and Silica Sols: Mechanism and pH Effect. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2005, vol. 16, no. 2, pp. 251–258.
11. Sedmale G., Grace L., Zalite I. et al. Microstructure and properties of mullite– $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ – Si_3N_4 ceramics sintered by various methods. *Novye ognepory*, 2018, no. 7, pp. 49–54.
12. Orgaz F. Densification and crystallization kinetics of mullite diphasic gels from non-isothermal dilatometry experiments. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 2008, vol. 47, no. 6, pp. 358–365.
13. Chen Yi, Lu Z., Wan W. et al. Effect of Urchin-Like Mullite Whiskers on the High-Temperature Performance of Porous SiO_2 -Based Ceramic Molds. *Materials*, 2019, no. 12, art. 1181. DOI: 10.3390/ma12071181.
14. Barrientos-Hernandez F.R., Prerez-Labra M., Lobo-Guerrero A. et al. Effect of Particle Size and Sintering Temperature on the Formation of Mullite from Kyanite and Aluminum Mixtures. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2021, vol. 2021, art. 6678297. DOI: 10.1155/2021/6678297.
15. Pletnev P.M., Tyulkin D.S. Physical and chemical principles of obtaining refractories for the production of technical ceramics. *Bulletin of the Siberian State University of Communications*, 2016, no. 1, pp. 21–26.
16. Lian J., Zhu B., Li X., Chen P. In-situ Synthesis of Column-like Mullite and SiC Whiskers and its Effect on Al_2O_3 –SiC–C Refractory Properties. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2016, vol. 44, no. 9. Available at: <http://www.gxyb.cbpt.cnki.net> (accessed: July 01, 2022). DOI: 10.14062/j.issn.0454-5648.2016.09.21.
17. *Method for obtaining a powder of a ceramic composite material*: pat. 2292320 Rus. Federation; filed 15.08.05; publ. 27.01.07.
18. Varrik N.M., Maksimov V.G. Synthesis of the initial powder for obtaining mullite ceramics modified with zirconium dioxide. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*, 2021, no. 5–6, p. 3.
19. *Method for producing a ceramic product*: pat. 2486159 Rus. Federation; filed 22.06.11; publ. 27.06.13.
20. Babashov V.G., Maksimov V.G., Varrik N.M. On the question of mullite crystallization in a ceramic composite material. *Steklo i keramika*, 2021, no. 12, pp. 9–14.
21. Gulyaev A.P., Gulyaev A.A. *Metallurgy*: textbook for universities. Ed. 7th, rev. and add. Moscow: Alliance, 2011, 644 p.

Информация об авторах

Максимов Вячеслав Геннадьевич, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Бабашов Владимир Георгиевич, начальник лаборатории, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Варрик Наталья Мироновна, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Люлюкина Галина Юрьевна, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Vyacheslav G. Maksimov, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Vladimir G. Babashov, Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Natalia M. Varrik, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Galina Yu. Lyulyukina, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 18.07.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 31.08.2022.

The article was submitted 18.07.2022; approved and accepted for publication after reviewing 31.08.2022.

Научная статья

УДК 621.763

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-1-128-138

СФЕРОИДИЗАЦИЯ ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ (обзор). Часть 1

Н.П. Бурковская¹, А.П. Бобровский¹, И.Ю. Ефимочкин¹, А.Н. Большакова¹

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

Аннотация. В настоящее время аддитивные технологии, в том числе технологии послойного синтеза, представляют одно из наиболее динамично развивающихся направлений современного материаловедения. Поскольку сырье для производства изделий по аддитивным технологиям – важная составляющая процесса, разработка способов сфероидизации порошковых композиций является актуальной задачей и имеет практическую значимость. Приоритетная цель аддитивных технологий – изготовление изделий из металлов и сплавов (в частности, из металлов и сплавов для высокотемпературных применений) с необходимыми физическими и механическими свойствами.

Ключевые слова: металлический композиционный материал, сфероидизация, тугоплавкий металл, термическая плазма, гранула, аддитивное производство, жаропрочный материал, ниобий, молибден

Для цитирования: Бурковская Н.П., Бобровский А.П., Ефимочкин И.Ю., Большакова А.Н. Сфероидизация порошковых композиций на основе тугоплавких металлов (обзор). Часть 1 // Труды ВИАМ. 2023. № 1 (119). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-1-128-138.

Scientific article

SPHEROIDIZATION OF POWDER COMPOSITIONS BASED ON REFRACTORY METALS (review). Part 1

N.P. Burkovskaya¹, A.P. Bobrovsky¹, I.Yu. Efimochkin¹, A.N. Bol'shakova¹

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

Abstract. At present, additive technologies, including layer-by-layer synthesis technologies, are currently one of the most dynamically developing areas of modern materials science. Since raw materials for the production of products by additive technologies are an important component of the process, the development of methods for spheroidizing powder compositions is relevant and has practical significance. The priority goal of additive technologies has always been the manufacture of products from metals with certain physical and mechanical properties, in particular, metals and alloys for high-temperature applications.

Keywords: metal composite material, spheroidization, refractory metal, thermal plasma, granule, additive manufacturing, refractory material, niobium, molybdenum

For citation: Burkovskaya N.P., Bobrovsky A.P., Efimochkin I.Yu., Bol'shakova A.N. Spheroidization of powder compositions based on refractory metals (review). Part 1. *Trudy VIAM*, 2023, no. 1 (119), paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-1-128-138.

Введение

В настоящее время аддитивные технологии, в том числе технологии послойного синтеза, являются одним из наиболее динамично развивающихся направлений

современного материаловедения, применение которых приводит к значительному снижению затрат при создании самых разнообразных видов продукции и имеет огромное экономическое и промышленное значение. Степень использования аддитивных технологий определяется уровнем развития промышленности конкретного государства [1–5].

Основные преимущества аддитивных технологий:

- высокий коэффициент использования исходного сырья;
- возможность изготавливать детали сложной геометрической формы (рис. 1);
- возможность быстрой корректировки конструкции синтезируемой детали [6, 7].

Суть аддитивных методов производства, по сравнению с традиционными методами изготовления деталей посредством механической обработки, при которых материал заготовки удаляют, заключается в послойном добавлении материала, «трехмерной печати» или «выращивании» и, таким образом, в придании формы изделию.

В многочисленных научно-технических литературных источниках описаны модификации процесса «трехмерной печати» для различных исходных материалов. Например, в зависимости от поставленных задач аддитивные технологии используются как для построения литейных моделей из полимеров, легкоплавких смол, воска, самих литейных форм [8], так и непосредственно для изготовления деталей сложной формы. На рис. 1 показаны примеры изделий сложных геометрических форм, изготовленных методом селективного лазерного спекания или селективного лазерного сплавления.

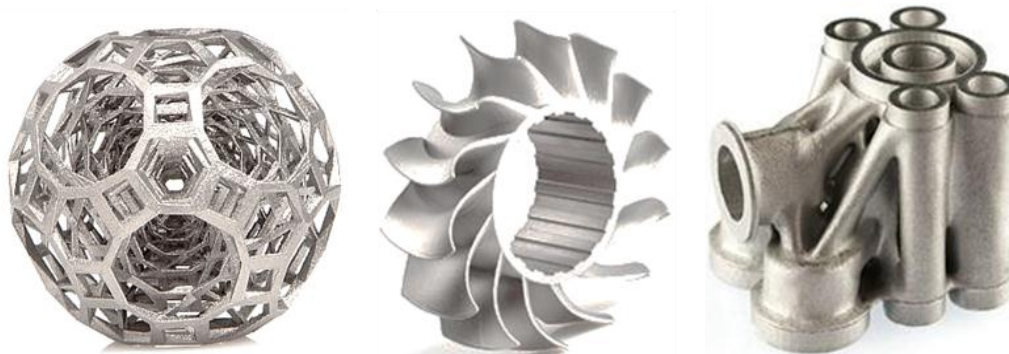


Рис. 1. Примеры деталей сложных геометрических форм, изготовленных методом селективного лазерного сплавления [9]

Известно, что для «трехмерной печати» требуются специальные порошки сферической формы и определенного гранулометрического состава. Особые требования к высокой чистоте, фракционному составу порошковых композиций и форме частиц, на поверхности которых не должно быть сателлитов, затрудняющих послойное нанесение материала при печати, предъявляются к порошкам, поскольку такое сырье будет иметь превосходные физические свойства, такие как повышенная текучесть, более низкие значения коэффициента трения между частицами, более высокая плотность упаковки и утряски. Несмотря на то, что все указанные характеристики определяют высокую стоимость исходного сырья, частицы сферической формы привлекают все большее внимание при литье порошков под давлением, 3D-печати, термическом напылении и т. д. [2–5]. Развитие аддитивных технологий ускорило и развитие технологий получения металлических порошков.

Металлические порошковые композиции для аддитивных технологий [10, 11] производят с помощью нескольких классических методов, таких как газовая, вакуумная и центробежная атомизация, которую проводят на специальных установках, называемых атомайзерами [5, 6, 12–16].

Разработка новых способов сфероидизации частиц порошковых композиций является актуальной задачей и имеет практическую значимость, поскольку сырье для производства изделий по аддитивным технологиям – важная составляющая процесса послойной печати.

По одному из способов получения сферических гранул частицы порошка с первоначально неправильной формой оплавливают в потоке термической плазмы электродугового разряда. При этом все неровности на поверхности частиц сглаживаются под действием сил поверхностного натяжения. В свободном падении при остывании формируются сферические гранулы [15]. Схема процесса сфероидизации порошка приведена на рис. 2.

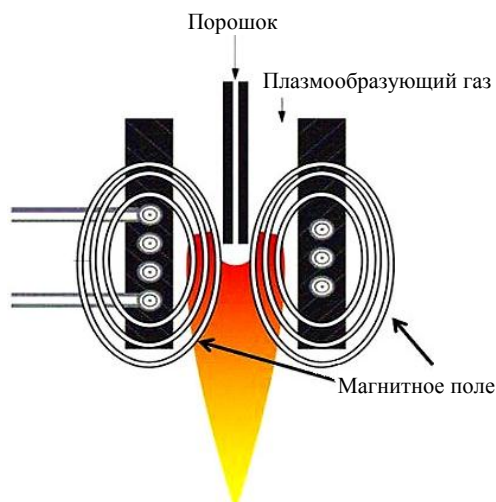


Рис. 2. Схема процесса плазменной обработки (или сфероидизации) порошка [17]

Цель данной работы – анализ научно-технической литературы в области сфероидизации порошковых композиций на основе тугоплавких металлов для разработки технологий получения сферических гранул для аддитивного производства.

Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексного научного направления 12. «Металломатричные и полиматричные композиционные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Сфероидизация металлических порошков

По мнению авторов работы [16], с появлением «трехмерной печати» дальнейшие исследования были направлены на расширение спектра используемых материалов для производства изделий. Однако приоритетной целью всегда являлось изготовление изделий из металлов, имеющих определенные физические и механические свойства – в частности, из металлов и сплавов для высокотемпературных применений. Традиционный способ подготовки порошковой композиции на основе простого смешивания порошков тугоплавких элементов часто приводит к неравномерному распределению химического состава и локальному недостаточному сплавлению. Поэтому эффективнее использовать порошки из сплава, а не просто смесь элементарных порошков.

В настоящее время композиционные материалы на основе тугоплавких металлов и их соединений применяются для изготовления деталей, работающих при высоких температурах и напряжениях.

Ввиду высокой температуры плавления тугоплавких металлов традиционными методами (например, путем литья или с использованием порошковой металлургии) получить из таких металлов и их сплавов изделия сложной формы, в частности, имеющих решетчатую структуру, невозможно. В настоящее время цифровые методы аддитивного производства – например, послойное лазерное сплавление – позволяют конструировать изделия, имеющие сложную геометрическую форму (изделия с ячеистой структурой), и контролировать долю пустот, что особенно важно для деталей ответственного назначения.

Для удовлетворения требований послойного синтеза разработаны различные способы получения металлических порошков для аддитивных лазерных технологий. Наиболее перспективной является технология плазменной обработки металлических порошков.

Ниобий и его сплавы

Принципиальная возможность процесса плазменной сфероидизации порошковых композиций из сплавов на основе системы Nb–Si, полученных механическим легированием элементарных порошков Nb, Si, Al, Ti и Cr в планетарной мельнице, показана в работе [11].

Индукционную плазменную сфероидизацию проводили с использованием установки – высокочастотного индуктора.

Результаты исследования показали, что вследствие широкого распределения частиц по размерам в исходном сырье и их низкой механической прочности, приводящей к разрушению частиц на мелкие фрагменты, в процессе плазменной сфероидизации возможно испарение наиболее мелких фрагментов с последующей конденсацией паров в виде мелкодисперсных и субмикронных частиц. Поверхность полученных частиц неровная и отображает литую структуру материала (рис. 3).

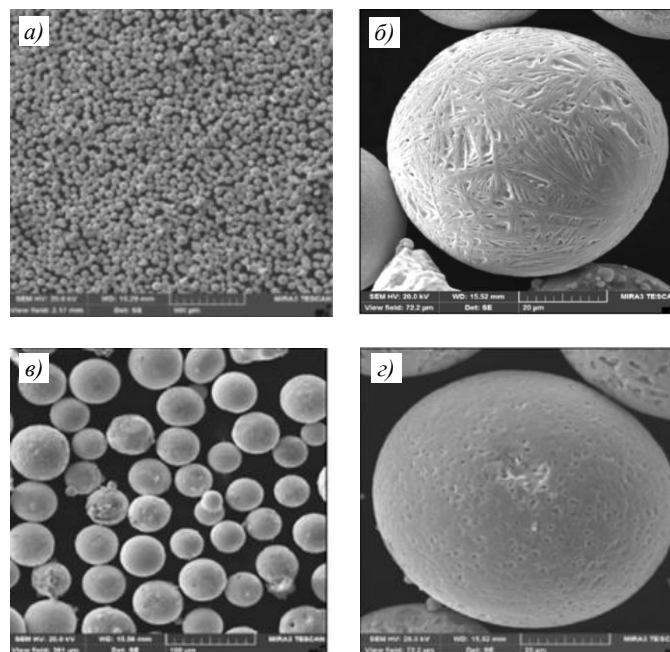


Рис. 3. Морфология частиц порошковой композиции из сплавов составов Nb–25Ti–2Al–2Cr–16Si (а, б) и Nb–24Ti–2Al–10Cr–16Si (в, г) после плазменной сфероидизации

Данные рентгенофазового анализа порошков указывают на наличие пиков твердого раствора ниобия ($Nb_{\text{тв.р-р}}$), а также на присутствие силицидов ниобия – Nb_5Si_3 и

Nb_3Si . При проведении дальнейших работ в данном направлении возникают вопросы (требующие особого внимания), касающиеся элементного и фазового составов исходного сырья, присутствия примесей, фракционного состава исходного сырья и механической прочности гранул ниобиевого сплава.

Аналогичные исследования по получению порошка сплава состава (% (атомн.)) $\text{Nb-25Ti-2Cr-2Al-16Si}$ путем механического легирования в атриторе с последующей плазменной сфероидизацией представлены в работе [17] (рис. 4). После плазменной сфероидизации порошок имеет микроструктуру с равномерно распределенными фазами Nb_5Si_3 , Nb_3Si и Nb_{ss} . Процесс плавления и быстрой закалки во время плазменной сфероидизации приводит к измельчению фаз и стабилизации силицидов Nb.

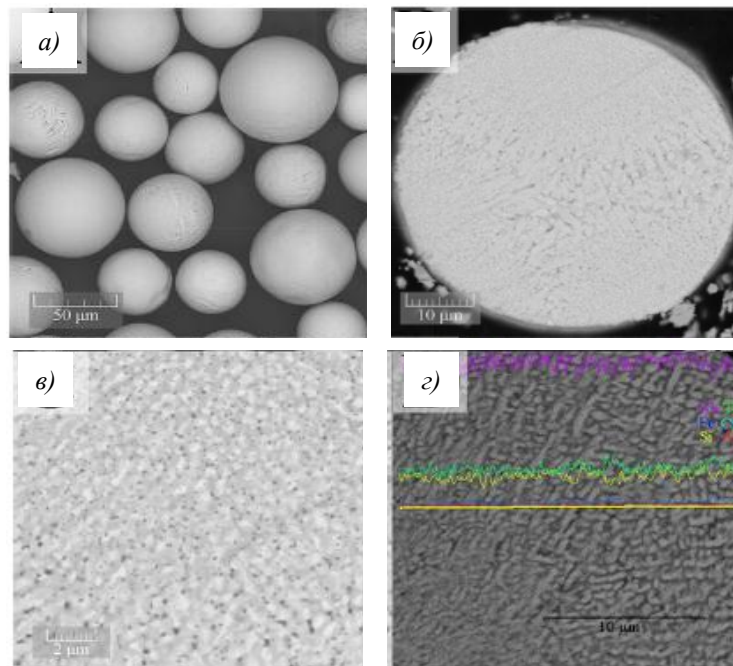


Рис. 4. Порошок из сплава состава (% (атомн.)) $\text{Nb-25Ti-2Cr-2Al-16Si}$ после плазменной обработки: а – общий вид; б, в – микроструктура в обратно-отраженных электронах; г – линейное распределение элементов, полученное методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

В работе [10] рассмотрена сфероидизация порошков из ниобиевых сплавов марки НБП-2 и системы Ti-Nb на электродуговом плазмотроне постоянного тока с секционированной межэлектродной вставкой (рис. 5). Плазмотрон укомплектован узлом ввода порошка, обеспечивающим равномерную его подачу в поток термической плазмы, что существенно повышает эффективность обработки порошка и, соответственно, производительность плазмотрона.



Рис. 5. Внешний вид установки для сфероидизации порошков ниобия

В работе [18] описан процесс изготовления тонкодисперсных сферических порошков из сплава на основе системы TiAl–Nb путем комбинации реакционного синтеза и плазменной сфероидизации. Сначала порошки TiH₂, Al и Nb смешивали в высокоэнергетической шаровой мельнице, а затем смесь нагревали при различных температурах (от 600 до 1200 °C) в течение 2 ч, позволяя протекать реакции синтеза. В конечном итоге синтезированные порошки плавилась в радиочастотной (RF) плазме аргона и быстро затвердевали в мелкодисперсные сферические порошки из сплава на основе системы TiAl–Nb. Полученные сферические порошки имеют однородную микроструктуру с равноосными зернами, в которой преобладает пересыщенная фаза α_2 -Ti₃Al. Средний размер микрочастиц данного порошка составил 9,6 мкм с уровнем однородности распределения 0,622.

Молибден и его сплавы

Высокочастотная тепловая плазма является эффективным методом получения сферических порошков с высокой насыпной плотностью и широко используется для сфероидизации керамики и порошков тугоплавких металлов [19–24].

В статье [25] рассмотрена оптимизация параметров плазменной сфероидизации порошка молибдена с целью контроля морфологии и размеров частиц. Интерес к тепловой плазменной технологии в последние несколько десятилетий можно объяснить широким диапазоном рабочих условий и различных промышленных применений [26–29]. Данную технологию успешно использовали для сфероидизации порошков тантала и вольфрама. Однако информации об использовании высокочастотной плазмы для сфероидизации порошка молибдена существует немного.

В работе [25] представлено исследование влияния расхода газа-носителя и скорости подачи порошка молибдена на форму и размер конечных продуктов. Оптимальные параметры процесса для получения сферического порошка молибдена установлены при следующих показателях: скорость подачи порошка 50 г/мин, скорость газа-носителя 0,6 м³/ч. Кроме того, чистый сферический порошок молибдена можно получить из частиц неправильной формы, а плотность утряски увеличивается после плазменной обработки. Таким образом, сфероидизация порошка молибдена по указанной технологии способствует уменьшению среднего размера частиц с 72 до 62 мкм и увеличению плотности утряски с 2,7 до 6,2 г/см³. Контроль атмосферы внутри плазменной горелки позволяет получать плотный сферический порошок молибдена высокой чистоты. Весь технологический цикл имеет небольшую продолжительность и обладает высоким потенциалом промышленного применения. Рассматриваемый метод также можно использовать для сфероидизации и уплотнения других тугоплавких металлов или керамики [30–34].

Высокая температура плавления и низкая температура вязко-хрупкого перехода чистого молибдена объясняют многие трудности традиционных методов по его переработке. Например, штамповка и перфорация чрезвычайно легко инициируют плоские трещины в формованном листе, которые представляют собой межкристаллитные трещины, при прокатке распространяющиеся вдоль плоскости границ зерен. В процессе сварки молибдена происходит его рекристаллизация, что приводит к охрупчиванию паяного соединения и молибдена [35]. Традиционная технология порошковой металлургии не позволяет изготавливать детали сложных геометрических форм. Сложность при механической обработке молибдена приводит к увеличению стоимости изделий из него и ограничивает их геометрическую сложность и характеристики.

В работе [36] рассмотрено получение сферического порошка молибдена. Показан технологический процесс плазменного распыления под действием центробежной

силы вращающегося электрода со скоростью 17000 об/мин в атмосфере аргона. Сферичность гранул молибдена составила >90 %, гранулометрический состав имеет равномерное распределение, средний размер частиц равен 85 мкм. Доля частиц диаметром от 60 до 100 мкм составила более 80 %, диаметром <60 мкм – менее 4 %, а диаметром >150 мкм – менее 3 мкм (рис. 6).

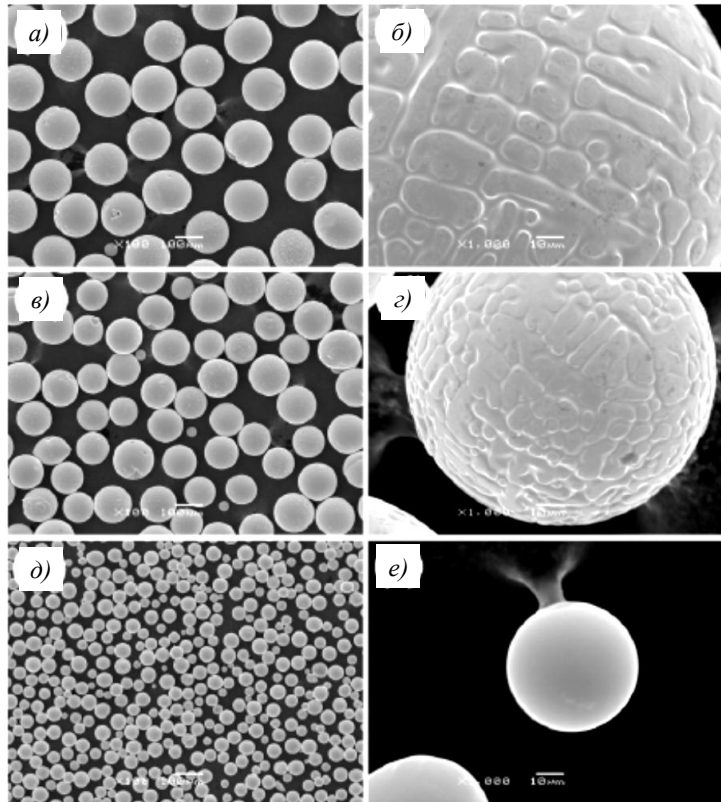


Рис. 6. Морфология поверхности частиц порошка молибдена диаметром ≥ 150 (а, б), 45–150 (в, г) и ≤ 45 мкм (д, е), полученных путем плазменного распыления под действием центробежной силы вращающегося электрода в плазме [36]

Содержание кислорода увеличивается с уменьшением диаметра частиц порошка. Когда частицы имеют диаметр 45–150 или >150 мкм, микроструктура порошка молибдена представляет собой смешанную структуру дендритов и ячеистых кристаллов. При диаметре частиц <45 мкм, имеющих гладкую поверхность, порошок молибдена не обладает видимой кристаллической структурой. Приготовленный порошок молибдена имеет текучесть $10,2\text{--}11,2 \text{ с } (50 \text{ г})^{-1}$, насыпную плотность $5,94\text{--}6,07 \text{ г/см}^3$ и плотность после утряски $6,2\text{--}6,4 \text{ г/см}^3$.

Заключения

Анализ научно-технической литературы показал, что сфероидизацией порошков тугоплавких металлов (молибдена и ниобия) занимаются в таких странах, как США, Китай, Япония, Франция, Германия.

Поскольку сырье для производства изделий по аддитивным технологиям – важная составляющая процесса, разработка способов сфероидизации порошковых композиций является актуальной задачей и имеет практическую значимость. Наиболее эффективный метод получения сферических порошков – распыление в высокочастотной тепловой плазме тугоплавких металлов. Данный метод позволяет получать порошок сферической формы с высокой насыпной плотностью и широко используется для

сфероидизации керамики и порошков тугоплавких металлов. Традиционный способ подготовки порошковой композиции на основе простого смешивания порошков тугоплавких элементов часто приводит к неравномерному распределению химического состава и локальному недостаточному сплавлению, поэтому использование порошков из сплава (а не просто смеси элементарных порошков) более эффективно. Ввиду высокой температуры плавления тугоплавких металлов традиционными методами (например, путем литья или с использованием порошковой металлургии) получить изделия сложной формы из тугоплавких металлов и их сплавов, в частности, имеющих решетчатую структуру, невозможно. В зависимости от особенностей технологии плазменной обработки металлических порошков возможно получение сферического порошка с размером частиц: ~50 мкм – для ниобия и композиций на его основе и 45–150 мкм – для молибдена.

Во второй части статьи будет рассмотрена сфероидизация порошков вольфрама и высокоэнтропийных сплавов на его основе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Соглашение № 075-11-2021-085 от 22.12.2021).

Список источников

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // *Интеллект и технологии*. 2016. № 2 (14). С. 16–21.
3. Каблов Е.Н. Настоящее и будущее аддитивных технологий // *Металлы Евразии*. 2017. № 1. С. 2–6.
4. Wohlers T. Wohlers Report 2014: Additive Manufacturing and 3D Printing State of the Industry // *Annual Worldwide Progress Report*. Wohlers Associates Inc., 2014. 275 p.
5. Uriondo A., Esperon-Miguez M., Perinpanayagam S. The present and future of additive manufacturing in the aerospace sector: A review of important aspects: Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part G // *Journal of Aerospace Engineering*. 2015. Vol. 229. No. 11. P. 2132–2147.
6. Зленко М.А., Попович А.А., Мутылина И.Н. Аддитивные технологии в машиностроении. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2013. 222 с.
7. Frazier W.E. Metal Additive Manufacturing: A Review // *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2014. Vol. 23. No. 6. P. 1917–1928.
8. Лопатин А.Н., Зверков И.Д. Изготовление формообразующей оснастки аддитивными методами для композитных деталей // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 2 (55). С. 53–59. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-53-59.
9. Чехович А. Технология селективного лазерного плавления // *iQB Technologies*. URL: <https://blog.iqb.ru/slm-technology> (дата обращения: 27.08.2021).
10. Дудихин Д.В. Плазменная сфероидизация металлических порошков для аддитивных технологий. Томск: Нац. иссл. Томск. политехн. ун-т, 2018. 53 с.
11. Григорьев А.В., Разумов Н.Г., Попович А.А., Самохин А.В. Плазменная сфероидизация порошков на основе сплавов Nb–Si, полученных механическим легированием // *Научно-технические ведомости СПбГПУ*. 2017. Т. 23. № 1. С. 247–255. DOI: 10.18721/JEST.230125.
12. Gao W., Zhang Y., Ramanujan D. et al. The status, challenges, and future of additive manufacturing in engineering // *Computer-Aided Design*. 2015. Vol. 69. P. 65–89.
13. Довбыш В.М., Забеднов П.В., Зленко М.А. Аддитивные технологии и изделия из металла. URL: https://nami.ru/uploads/docs/centr_technology_docs/55a62fc89524bAT_metall.pdf (дата обращения: 27.08.2021).
14. Baskoro A.S., Supriadi S., Dharmanto. Review on Plasma Atomizer Technology for Metal Powder // *MATEC Web of Conferences*. 2019. Vol. 269. P. 1–9. DOI: 10.1051/mateconf/201926905004.
15. Родионов А.И., Ефимочкин И.Ю., Буякина А.А., Летников М.Н. Сфероидизация металлических порошков (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. № S1 (43). С. 60–64. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S1-60-64.

16. Дудихин Д.В., Сапрыкин А.А. Способы получения сферических порошков для аддитивных лазерных технологий // *Master's Journal*. 2016. No. 1. P. 51–55.
17. Goncharov I.S., Razumov N.G., Silin A.O. et al. Synthesis of Nb-based powder alloy by mechanical alloying and plasma spheroidization processes for additive manufacturing // *Materials Letters*. 2019. Vol. 245. P. 188–191.
18. Tong J.B., Lu X., Liu C.C. et al. Fabrication of Micro-fine Spherical High Nb Containing Plasma Spheroidization TiAl Alloy Powder Based on Reaction Synthesis and RF // *Powder Technology*. 2015. Vol. 283. P. 9–15. DOI: 10.1016/j.powtec.2015.04.062.
19. Sheng Y.W., Guo Z.M., Hao J.J. et al. Preparation of micro-spherical titanium powder by RF plasma // *Rare metal materials and engineering*. 2013. Vol. 42. No. 6. P. 1291–1297.
20. Zhang H.B., Bai L.Y., Hu P. et al. Single-step pathway for the synthesis of tungsten nanosized powders by RF induction thermal plasma // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2012. Vol. 31. P. 33–38.
21. Bai L.Y., Fan J.M., Hu P. et al. RF plasma synthesis of nickel nanopowders via hydrogen reduction of nickel hydroxide/carbonate // *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 481. No. 1–2. P. 563–568.
22. Hu P., Yan S.K., Yuan F.L. et al. Effect of plasma spheroidization process on the microstructure and crystallographic phases of silica, alumina and nickel particles // *Plasma Science and Technology*. 2007. Vol. 9. No. 5. P. 611–617.
23. Пескова А.В., Сухов Д.И., Мазалов П.Б. Исследование формирования структуры материала титанового сплава ВТ6, полученного методами аддитивных технологий // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 1 (58). С. 38–44. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-38-44.
24. Князев А.Е., Востриков А.В. Рассев порошков в аддитивном и гранульном производствах (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2020. № 11 (93). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 22.11.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-11-20.
25. Liu X., Wang K., Hu P. et al. Spheroidization of molybdenum powder by radio frequency thermal plasma // *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2015. Vol. 22. No. 11. P. 1212–1218. DOI: 10.1007/s12613-015-1187-7.
26. Saheb N. Spark plasma and microwave sintering of Al6061 and Al2124 alloys // *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2013. Vol. 20. No. 2. P. 152–159.
27. Lu X., Sun B., Zhao T.F. et al. Microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered Ti-Mo alloys for dental applications // *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2014. Vol. 21. No. 5. P. 479–486.
28. Kersten H., Rohde D., Berndt J. et al. Investigations on the energy influx at plasma processes by means of a simple thermal probe // *Thin Solid Films*. 2000. Vol. 377–378. P. 585–591.
29. Belmonte M., Osendi M.I., Miranzo P. Modeling the effect of pulsing on the spark plasma sintering of silicon nitride materials // *Scripta Materialia*. 2011. Vol. 65. No. 3. P. 273–276.
30. Ryu T., Sohn H.Y., Hwang K.S. et al. Chemical vapor synthesis (CVS) of tungsten nanopowder in a thermal plasma reactor // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2009. Vol. 27. No. 1. P. 149–154.
31. Boulos M. Plasma power can make better powders // *Metal Powder Report*. 2004. Vol. 59. No. 5. P. 16–21.
32. Ko T.S., Yang S., Hsu H.C. et al. ZnO nanopowders fabricated by dc thermal plasma synthesis // *Materials Science and Engineering B*. 2006. Vol. 134. No. 1. P. 54–58.
33. Kumar S., Selvarajan V., Padmanabhan P.V.A. et al. Spheroidization of metal and ceramic powders in thermal plasma jet: comparison between experimental results and theoretical estimation // *Journal of Materials Processing Technology*. 2006. Vol. 176. No. 1–3. P. 87–94.
34. Jiang X.L., Boulos M. Induction plasma spheroidization of tungsten and molybdenum powders // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2000. Vol. 16. No. 1. P. 13–17.
35. Peiquan Z. Application and Processing Method of Molybdenum and Molybdenum Alloy // *China Molybdenum Industry*. 2000. Vol. 24. No. 5. P. 15–16.
36. Qiua S., Chen B., Xiang C. Preparation and Properties of Spherical Mo Powders by Plasma Rotating Electrode Process for Additive Manufacturing // *Materials Science Forum*. 2019. Vol. 993. P. 391–397. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.993.391.

References

1. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Kablov E.N. Materials of the new generation – the basis of innovation, technological leadership and national security of Russia. *Intellekt i tekhnologii*, 2016, no. 2 (14), pp. 16–21.
3. Kablov E.N. Present and future of additive technologies. *Metally Evrazii*, 2017, no. 1, pp. 2–6.
4. Wohlers T. Wohlers Report 2014: Additive Manufacturing and 3D Printing State of the Industry. *Annual Worldwide Progress Report*. Wohlers Associates Inc., 2014, 275 p.
5. Uriondo A., Esperon-Miguez M., Perinpanayagam S. The present and future of additive manufacturing in the aerospace sector: A review of important aspects: Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part G. *Journal of Aerospace Engineering*, 2015, vol. 229, no. 11, pp. 2132–2147.
6. Zlenko M.A., Popovich A.A., Mutylyna I.N. *Additive technologies in mechanical engineering*. St. Petersburg: Polytech. Univ., 2013, 222 p.
7. Frazier W.E. Metal Additive Manufacturing: A Review. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2014, vol. 23, no. 6, pp. 1917–1928.
8. Lopatin A.N., Zverkov I.D. Shaping molding tools production for composite parts by means of additive technologies. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 2 (55). pp. 53–59. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-53-59.
9. Chekhovich A. Technology of selective laser melting. Available at: <https://blog.iqb.ru/slm-technology> (accessed: August 27, 2021).
10. Dudikhin D.V. *Plasma spheroidization of metal powders for additive technologies*. Tomsk: National Research Tomsk Polytech. Univ., 2018, 53 p.
11. Grigoriev A.V., Razumov N.G., Popovich A.A., Samokhin A.V. Plasma spheroidization of powders based on Nb–Si alloys obtained by mechanical alloying. *Nauchno-tekhnicheskie vedomosti SpbGPU*, 2017, vol. 23, no. 1, pp. 247–255. DOI: 10.18721/JEST.230125.
12. Gao W., Zhang Y., Ramanujan D. et al. The status, challenges, and future of additive manufacturing in engineering. *Computer-Aided Design*, 2015, vol. 69, pp. 65–89.
13. Dovbysh V.M., Zabednov P.V., Zlenko M.A. *Additive technologies and metal products*. Available at: https://nami.ru/uploads/docs/centr_technology_docs/55a62fc89524bAT_metall.pdf (accessed: August 27, 2021).
14. Baskoro A.S., Supriadi S., Dharmanto. Review on Plasma Atomizer Technology for Metal Powder. *MATEC Web of Conferences*, 2019, vol. 269, pp. 1–9. DOI: 10.1051/mateconf/201926905004.
15. Rodionov A.I., Efimochkin I.Ju., Bujakina A.A., Letnikov M.N. Sphereidizatsiya of metal powders (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2016, no. S1, pp. 60–64. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S1-60-64.
16. Dudikhin D.V., Saprykin A.A. Methods for obtaining spherical powders for additive laser technologies. *Master's Journal*, 2016, no. 1, pp. 51–55.
17. Tong J.B., Lu X., Liu C.C. et al. Fabrication of Micro-fine Spherical High Nb Containing Plasma Spheroidization TiAl Alloy Powder Based on Reaction Synthesis and RF. *Powder Technology*, 2015, vol. 283, pp. 9–15. DOI: 10.1016/j.powtec.2015.04.062.
18. Goncharov I.S., Razumov N.G., Silin A.O. et al. Synthesis of Nb-based powder alloy by mechanical alloying and plasma spheroidization processes for additive manufacturing. *Materials Letters*, 2019, vol. 245, pp. 188–191.
19. Sheng Y.W., Guo Z.M., Hao J.J. et al. Preparation of micro-spherical titanium powder by RF plasma. *Rare metal materials and engineering*, 2013, vol. 42, no. 6, pp. 1291–1297.
20. Zhang H.B., Bai L.Y., Hu P. et al. Single-step pathway for the synthesis of tungsten nanosized powders by RF induction thermal plasma. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2012, vol. 31, pp. 33–38.
21. Bai L.Y., Fan J.M., Hu P. et al. RF plasma synthesis of nickel nanopowders via hydrogen reduction of nickel hydroxide/carbonate. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, vol. 481, no. 1–2, pp. 563–568.

22. Hu P., Yan S.K., Yuan F.L. et al. Effect of plasma spheroidization process on the microstructure and crystallographic phases of silica, alumina and nickel particles. *Plasma Science and Technology*, 2007, vol. 9, no. 5, pp. 611–617.
23. Peskova A.V., Sukhov D.I., Mazalov P.B. Examination of the formation of the titanium alloy VT6 structure obtained by additive manufacturing. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 38–44. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-38-44.
24. Knyazev A.E., Vostrikov A.V. Sieving of powders additive and powder manufacturings (review). *Trudy VIAM*, 2020, no. 11 (93), paper no. 2. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 22, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-11-20.
25. Liu X., Wang K., Hu P. et al. Spheroidization of molybdenum powder by radio frequency thermal plasma. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2015, vol. 22, no. 11, pp. 1212–1218. DOI: 10.1007/s12613-015-1187-7.
26. Saheb N. Spark plasma and microwave sintering of Al6061 and Al2124 alloys. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2013, vol. 20, no. 2, pp. 152–159.
27. Lu X., Sun B., Zhao T.F. et al. Microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered Ti-Mo alloys for dental applications. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2014, vol. 21, no. 5, pp. 479–486.
28. Kersten H., Rohde D., Berndt J. et al. Investigations on the energy influx at plasma processes by means of a simple thermal probe. *Thin Solid Films*, 2000, vol. 377–378, pp. 585–591.
29. Belmonte M., Osendi M.I., Miranzo P. Modeling the effect of pulsing on the spark plasma sintering of silicon nitride materials. *Scripta Materialia*, 2011, vol. 65, no. 3, pp. 273–276.
30. Ryu T., Sohn H.Y., Hwang K.S. et al. Chemical vapor synthesis (CVS) of tungsten nanopowder in a thermal plasma reactor. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2009, vol. 27, no. 1, pp. 149–154.
31. Boulos M. Plasma power can make better powders. *Metal Powder Report*, 2004, vol. 59, no. 5, pp. 16–21.
32. Ko T.S., Yang S., Hsu H.C. et al. ZnO nanopowders fabricated by dc thermal plasma synthesis. *Materials Science and Engineering B*, 2006, vol. 134, no. 1, pp. 54–58.
33. Kumar S., Selvarajan V., Padmanabhan P.V.A. et al. Spheroidization of metal and ceramic powders in thermal plasma jet: comparison between experimental results and theoretical estimation. *Journal of Materials Processing Technology*, 2006, vol. 176, no. 1–3, pp. 87–94.
34. Jiang X.L., Boulos M. Induction plasma spheroidization of tungsten and molybdenum powders. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2000, vol. 16, no. 1, pp. 13–17.
35. Peiquan Z. Application and Processing Method of Molybdenum and Molybdenum Alloy. *China Molybdenum Industry*, 2000, vol. 24, no. 5, pp. 15–16.
36. Qiu S., Chen B., Xiang C. Preparation and Properties of Spherical Mo Powders by Plasma Rotating Electrode Process for Additive Manufacturing. *Materials Science Forum*, 2019, vol. 993, pp. 391–397. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.993.391.

Информация об авторах

Бурковская Наталия Петровна, научный сотрудник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Бобровский Андрей Павлович, начальник сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Ефимочкин Иван Юрьевич, заместитель начальника лаборатории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Большакова Александра Николаевна, начальник лаборатории, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Natalya P. Burkovskaya, Researcher, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Andrey P. Bobrovsky, Head of Sector, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Ivan Yu. Efimochkin, Deputy Head of Laboratory, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Статья поступила в редакцию 04.04.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 01.09.2022.

The article was submitted 04.04.2022; approved and accepted for publication after reviewing 01.09.2022.

Научная статья

УДК 547-31/-39,547.874+62-03

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-1-139-156

ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЦИАНОВЫХ ЭФИРОВ (обзор) Часть 2. Микроэлектроника, 3D-печать, защита от ионизирующего излучения*

Е.В. Долгова¹

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

Аннотация. Публикация является продолжением обзора направлений применения материалов на основе смол циановых эфиров. В данной статье представлена информация о внедрении и перспективах использования смол циановых эфиров в микроэлектронике, а также в относительно новых для данных смол областях применения, таких как изоляция сверхпроводящих магнитов и аддитивные технологии. Описаны основные преимущества полимеризованных циановых эфиров (политриазинов) и приведены примеры коммерческих материалов, представленных на зарубежных рынках.

Ключевые слова: циановые эфиры, политриазины, термостойкие полимеры, радиационная устойчивость, размеростабильность, низкая диэлектрическая постоянная, печатные платы, клеи для монтажа кристаллов, микроэлектроника, аддитивные технологии, 3D-печать

Для цитирования: Долгова Е.В. Применение материалов на основе циановых эфиров (обзор). Часть 2. Микроэлектроника, 3D-печать, защита от ионизирующего излучения // Труды ВИАМ. 2023. № 1 (119). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-1-139-156.

Scientific article

APPLICATION OF CYANATE ESTER MATERIALS Part 2. Microelectronics, 3D printing, radiation protection

E.V. Dolgova¹

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

Abstract. The publication is a continuation of the review of application of cyanate ester materials. This article provides information about prospects for the using of cyanate ester resins in microelectronics, as well as in relatively new applications for these resins, such as the insulation of superconducting magnets and additive technologies. The main advantages of cyanate esters polymers (polytriazines) are described and examples of commercial foreign materials are given.

Keywords: cyanate esters, polytriazines, thermosets, radiation resistance, dimensional stability, low dielectric constant, printed circuit boards, die attach adhesives, microelectronics, additive manufacturing, 3D printing

For citation: Dolgova E.V. Application of cyanate ester materials. Part 2. Microelectronics, 3D printing, radiation protection. *Trudy VIAM*, 2023, no. 1 (119), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-1-139-156.

* Часть 1 – см. «Труды ВИАМ», № 4 (98), 2021.

Введение

Смолы циановых эфиров – важный класс термореактивных соединений, интерес к которым не ослабевает с 1970-х гг. Наиболее широко они используются в качестве матриц полимерных композиционных материалов (ПКМ) в аэрокосмической отрасли [1–6], а также при создании различных материалов для электроники [1, 5, 7, 8].

Мономеры и олигомеры циановых эфиров содержат в молекулах реакционно-способные $-O-C\equiv N$ -группы, которые тримеризуются с образованием термостойких гетероциклических структур, называемых политриазинами или полициануратами (рис. 1) [1, 4, 5].

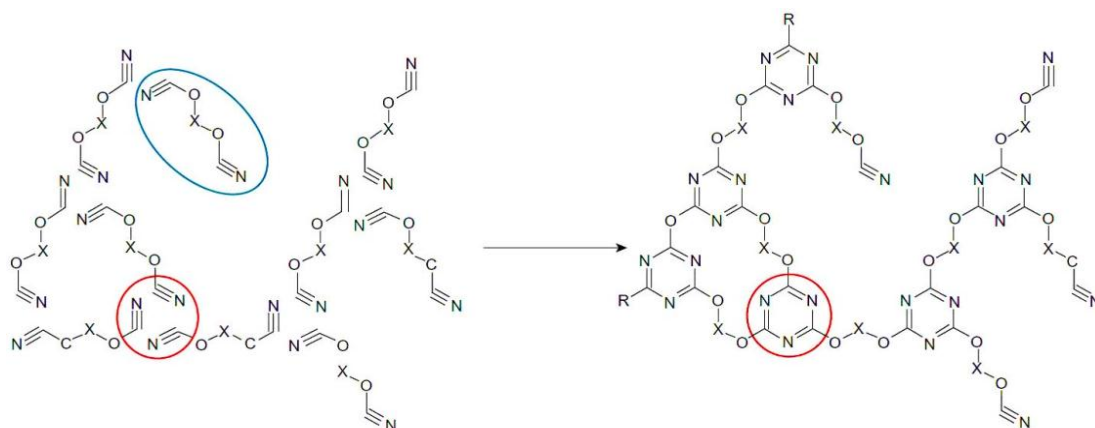


Рис. 1. Тримеризация циановых эфиров [1]

Политриазины обладают уникальным набором свойств [4], обеспечивающих материалам на их основе высокую тепло- и термостойкость, низкое влагопоглощение, радиационную устойчивость, отличные диэлектрические характеристики, размеростабильность и т. д. [4, 5, 8], что обуславливает их использование для изготовления изделий, эксплуатируемых в экстремальных условиях [9–11].

Данная статья является продолжением обзора областей применения материалов на основе циановых эфиров в мировой практике. В первой части были представлены примеры внедрения таких материалов в авиации и космической технике [6]. В этой публикации рассмотрено применение циановых эфиров в микроэлектронике, которая за рубежом наряду с аэрокосмической отраслью является основной областью потребления смол и связующих на их основе. Помимо этого, представлена информация о разработке радиационностойких материалов, нашедших применение в изоляции сверхпроводящих магнитов для реакторов термоядерного синтеза, а также данные о связующих для аддитивных технологий.

Материалы для электроники и микроэлектроники

За рубежом наиболее коммерчески реализуемыми материалами на основе циановых эфиров и их смесей с другими термореактивными смолами являются материалы, изготавливаемые для электронных и полупроводниковых устройств.

Начиная с 1970-х гг. и в настоящее время в электронике широко распространено применение однослойных или двухслойных печатных плат. Базовым материалом для них служит монтажная подложка (диэлектрическое основание), ламинированная с одной или двух сторон медной фольгой. В качестве подложки в основном используются ПКМ на основе эпоксидных смол и стеклянных наполнителей. В частности, стандартным материалом является фольгированный эпоксидный стеклотекстолит марки FR-4

с температурой стеклования до 170 °С [12, 13]. На рис. 2 представлена схема многослойной печатной платы (МПП) [12]. Наиболее распространенными материалами для подложек МПП являются стеклотекстолиты на основе термореактивных смол, также могут применяться армированные листы с керамическим наполнением, термопласты и ламинаты на основе металлов. Используемые в электронике базовые материалы должны характеризоваться низкими значениями диэлектрической проницаемости D_k и тангенса угла диэлектрических потерь D_f для улучшения скорости передачи сигнала и уменьшения потерь его мощности. При этом сорбция влаги диэлектрической подложкой должна быть минимальной, поскольку ее присутствие может приводить к возрастанию значений D_k и D_f .



Рис. 2. Схема многослойной печатной платы [12]

Необходимость увеличения скорости передачи сигнала и, как следствие, обработки высокочастотных сигналов повысило требования к используемым материалам подложки, что стимулировало разработку материалов для СВЧ-печатных плат. Монтажные подложки для таких плат должны иметь значение D_k менее 3, а также обладать низкими значениями D_f . Помимо этого, следовало увеличить размеростабильность, а также снизить тепловыделение при передаче сигнала. С увеличением количества проводящих слоев и слоев заземления в платах требовалось повышение температуры стеклования используемых подложек (до значений >180 °С) для предотвращения короткого замыкания проводников из разных слоев цепи, которое может быть вызвано разрывом покрытия на сквозных отверстиях из-за расширения плат по оси Z в процессе наплавки припоя. Соответствие данным требованиям и делает возможным применение связующего на основе циановых эфиров в сочетании со стеклянными или кварцевыми наполнителями в качестве подложки для высокоскоростных МПП в промышленной микроэлектронике. Причем использование таких материалов за рубежом в 1980-е гг. достигало 70 % [2, 13].

Пример использования циановых эфиров в составе базовых материалов для МПП представлен в патенте одного из основных зарубежных производителей материалов для микроэлектроники – фирмы Rogers Corp. [14]. Разработка предложена для применения в изделиях беспроводной и сотовой связи. В патенте дано описание многослойного материала, который состоит из нетканого стекловолокна, пропитанного связующим на основе цианового эфира, заполненным керамическим наполнителем с низкой диэлектрической проницаемостью (например, диоксид кремния, оксид титана). Предлагаемая разработка отличается огнестойкостью и коэффициентом D_f со значением <0,008, что свидетельствует о возможности использования материала в изделиях двойного назначения.

В последние два десятилетия в патентной литературе циановые эфиры упоминаются в составе связующих для подложек в сочетании с термопластами [15–17], низкомолекулярными эфирами [18], эпоксидными смолами [19–21] и прочими добавками, как правило, в присутствии ускорителей полимеризации. Исследования направлены на получение негорючих базовых материалов для печатных плат с низкими значениями D_k и D_f при сохранении технологичности препрегов. Существуют тенденции и к разработке связующих, которые не содержат галогены в своем составе [16, 17, 20]. Следует отметить, что в России в качестве материалов для СВЧ-печатных плат в основном используются армированные керамические материалы, а также термопластичные полимеры [22].

При этом одним из ключевых факторов выбора материалов для подложки, безусловно, является обоснованность финансовых затрат для достижения заданных характеристик. В настоящее время МПП на основе связующих, имеющих в составе смолы циановых эфиров, используются для обработки сигнала с частотой 12 ГГц и более. Такие платы актуальны в системах беспроводной связи (в частности, 5G), системах глобального геопозиционирования, спутникового вещания и радиолокационных системах слежения.

В научно-технической литературе также представлена информация о применении циановых эфиров при изготовлении подложек и покрытий для монокристалльных модулей [2, 23, 24], созданных по технологиям MCM-D (многослойная тонкопленочная структура, сформированная на керамической или эмалированной металлической подложке) и MCM-L (технология «кристалл на плате»). В частности, в патенте фирмы Rogers Corp. [24] в качестве диэлектрического покрытия в монокристалльных модулях, изготовленных по технологии MCM-D, предлагается использование связующего, содержащего циановый эфир и наполненного диоксидом кремния.

При изготовлении гибких печатных плат в качестве базового материала часто применяются термопласты, в частности полиимид. Подобные печатные платы используются в устройствах, где электрическая схема должна соответствовать геометрическим формам компактного пространства (например, на приборной панели самолета). Для плат этого типа разрабатываются клеи на основе циановых эфиров для приклеивания медной фольги к полиимидным пленкам [2]. Преимуществами таких клеев по сравнению с наиболее распространенными акриловыми или эпоксидными клеями являются высокая адгезия в сквозных отверстиях печатных плат вследствие сокращения на 50 % их расширения по оси Z; более высокая скорость передачи сигнала, связанная с уменьшением значений D_k с 4,0 до 3,1; значительное снижение величины D_f ; уменьшение абсорбированной влаги с 3,0–6,0 до 2,1 %, а также значительное улучшение термической стабильности и прочности при отслаивании при повышенной температуре. В то же время к недостаткам клеев можно отнести уменьшение удлинения при разрыве с 40 до 24 %, что недостаточно при применении для динамической гибкости, и снижение прочности при отслаивании при комнатной температуре.

В электронике также нашли применение содержащие циановые эфиры клеи для монтажа кристаллов [1, 2, 8, 25–28]. По сравнению с эпоксидными, такие клеи имеют более высокую тепло- и термостойкость и обладают улучшенными диэлектрическими свойствами. Ряд клеев, содержащих в составе серебро, пригодны для эксплуатации при температурах >200 °C. При этом для достижения требуемых свойств температура отверждения клея может составлять 175 °C в течение 1–2 ч, а при последующей термообработке >200 °C. Это делает клеи данного химического класса более пригодными для монтажа кристаллов к керамическим подложкам, чем к термопластичным ламинатам.

В работе [28] представлена аттестация наполненного серебром клея для монтажа кристаллов (клей марки Loctate Ablebond JM7000), содержащего в составе циановый

эфир, для использования в радиационнотойких электронных модулях памяти – в частности, для монтажа кристаллов силиконовых чипов, производимых компанией Lockheed Martin Federal Systems (LMFS). Такие чипы содержат защитный внешний слой из полиимида, поэтому перед выбором материала клея для крепления кристалла требовалось учитывать химическую совместимость и абсорбционные свойства полиимида. Результаты проведенных исследований показали, что клей марки Ablebond JM7000 выбран в качестве материала для монтажа кристаллов для всех монокристаллических модулей, производимых фирмой LMFS. Компания Golden Altos Corp., производящая печатные платы и модули памяти, также использует в своем производстве клей Ablebond JM7000 [29]. Кроме того, примером материалов для монтажа кристаллов, содержащих в составе циановый эфир, является наполненный серебром клей марки Henkel QMI301, применяемый для приклеивания интегральных схем к керамическим корпусам [30].

При рассмотрении марок коммерческих смол циановых эфиров, предлагаемых для электроники и микроэлектроники, безусловно, следует сказать о компании Lonza Specialty Ingredients – LSI (бывшее химическое подразделение фирмы Lonza AG, Базель, Швейцария), в 2021 г. выделившейся в отдельный бизнес под названием Arxada AG [31, 32]. В настоящее время именно компания Arxada AG помимо прочих продуктов производит линейку смол Primaset® Cyanate Ester Resins [33], применяемых для аэрокосмической отрасли, автомобилестроения и электроники, и ряд высокотемпературных отвердителей Lonzacure®. Вторым, но не менее значимым разработчиком и производителем на данном рынке химических соединений является американская компания Novoset LLC [34]. Данные организации продолжают многолетнее сотрудничество в области разработки и производства циановых эфиров для современных передовых технологий [35, 36].

Так, в 2014 г. компании анонсировали новые продукты в ряду смол Primaset® [35]. Полимерный продукт Primaset ULL-950 предлагается для решения таких высокотехнологичных задач, как разработка материалов для усилителей мощности для 4G LTE и передовых базовых станций 4G LTE для смартфонов, интернет-инфраструктуры и высокоуровневых серверов подсчета для «облачных вычислений». Низкие диэлектрические свойства полимерного продукта Primaset HTL-300 в сочетании с высокой температурой стеклования являются ключевыми факторами для изготовления подложек современных интегральных схем полупроводниковых упаковочных материалов и прикладных процессов следующего поколения для мобильных чипов. Способность ламинатов работать при высоких температурах, а также повышенные показатели их ударной вязкости имеют важное значение при бессвинцовой сборке печатных плат и пленок для наплавки. Разработка этих материалов позволяет проектировать и производить МПП со сверхнизкой диэлектрической проницаемостью без использования тефлона. Низкое поглощение влаги и сохранение температуры стеклования во влажном состоянии в сочетании с высокими значениями ударной вязкости также могут служить хорошей рекомендацией для применения марок продуктов на основе циановых эфиров в конструкциях аэрокосмической техники.

В 2022 г. между организациями подписано соглашение о разработке технологии и производстве на мощностях компании Arxada AG современного полимерного материала, созданного в лабораториях фирмы Novoset LLC [36]. Данный полимерный продукт будет востребован в нескольких отраслях промышленности, включая растущий телекоммуникационный сегмент 5G, и добавлен в линейку высокоэффективных термоактивных смол Primaset® компании Arxada AG для телекоммуникационной инфраструктуры и передовой индустрии упаковки полупроводников на таких же правах, как и успешно используемые продукты для электронных приложений 3G и 4G.

Следует отметить, что компания Novoset LLC разрабатывает материалы на основе циановых эфиров для полупроводниковых подложек IC и HDI для iPhone и iPad, подложек 5G для приложений IOT и M2M, высокопроизводительных маршрутизаторов и серверов для телекоммуникаций. В каталоге продуктов Novoset, помимо прочего, присутствуют катализаторы NovoCure®, представляющие собой растворы солей металлов в реактивном разбавителе и предназначенные для отверждения смол циановых эфиров, в том числе катализатор отверждения для 3D-печати (марка Novocure-205) [34].

Материалы для защиты от ионизирующего излучения

Одним из преимуществ политриазинов является стойкость к ионизирующему излучению с дозами не менее 10^9 рад [2], что позволяет применять связующие на основе циановых эфиров в изоляции сверхпроводящих магнитов.

Сверхпроводящие или резистивные магниты являются важным элементом конструкции большинства современных термоядерных устройств. Слабым звеном при проектировании магнитов такого типа считают изоляционные материалы по причине их чувствительности к высоким дозам облучения, охрупчивания при криогенных температурах, что, соответственно, может ограничивать возможность эксплуатации материалов. В конструкциях магнитов, спроектированных в XX в., широко распространено использование композитной изоляции на основе стекловолокна, пропитанного эпоксидными связующими [37]. Данные ПКМ обеспечивают достаточный уровень электроизоляционных и механических свойств при рабочей температуре магнита с учетом относительно невысокой их стоимости. Однако эпоксидные композиты не выдерживают воздействия высоких температур и уровня доз излучения, которыми характеризуются современные установки термоядерного синтеза.

Ввиду конструкционной сложности катушек сверхпроводящих магнитов оптимальным процессом изготовления изоляции является вакуумная пропитка под давлением. Для этого в процессе намотки катушки или до этого проводник обворачивается сухой стеклотканью, а после сборки катушку пропитывают жидким связующим. Следует отметить, что связующие, применяемые для изготовления композитной изоляции электромагнитных катушек, должны отвечать следующим требованиям: обладать низкой вязкостью ($<0,2$ Па·с), жизнеспособностью в течение не менее 8 ч при температуре переработки, необходимыми показателями смачивания и текучести, а также достаточно низкой температурой отверждения.

Так, для конструирования токамака проекта Fusion Ignition Research Experiment (FIRE) была необходима изоляция электромагнитных катушек, которая будет выдерживать дозу нейтронов до $1,5 \cdot 10^{10}$ рад, механическую нагрузку до 520 МПа при сжатии и 50–60 МПа при сдвиге, а также обеспечивать сохранение работоспособности как при криогенных, так и при повышенных температурах (до 100 °C) [37]. Результаты проведенных исследований показали, что композиционные материалы на основе эпоксидных связующих выдерживали комбинированное нейтронное и гамма-излучение мощностью не более $2,3 \cdot 10^9$ рад, а ПКМ на основе полиимидов и бисмалеинимидов оказались стойкими к дозам до $1 \cdot 10^{10}$ рад с незначительной потерей прочности при сдвиге [37]. Однако широкое применение последних ограничивалось сложностью переработки и ее высокой стоимостью, при этом исходные механические свойства композитов такого типа были ниже, чем у эпоксидных полимеров.

Компания Composite Technology Development (CTD) в 2000-х гг. первой начала разработку и использование радиационностойких связующих на основе смол циановых эфиров для изоляции сверхпроводящих магнитов для термоядерного синтеза [37–39]. Проведены исследования, направленные на создание композиций для пропитки под

давлением на основе циановых эфиров в сочетании с эпоксидами, полиимидами и бисмалеинимидами, как для повышения способности изоляционной системы выдерживать высокие уровни радиации, так и для улучшения общей технологичности связующих. Показано [37], что свойства связующих на основе смол циановых эфиров и их смесей с термореактивными сомономерами очень выгодно отличаются от существующих систем на основе эпоксидных смол. Смесей циановых эфиров с полиимидами и бисмалеинимидами обладали меньшей жизнеспособностью при пропитке, однако приемлемы для изготовления изоляции большинства сверхпроводников. Касательно температуры отверждения и механических свойств (прочность при сжатии и сдвиге), даже после облучения высокими дозами нейтронов и гамма-излучения композиты на основе смол циановых эфиров и их смесей с полиимидами и бисмалеинимидами были равными или превосходили (по свойствам) эпоксидные композиционные материалы.

В результате проведенных в 2002–2003 гг. работ компанией CTD представлено связующее марки CTD-403, полностью состоящее из смеси смол циановых эфиров, и связующее марки CTD-422 – из смеси эпоксидной смолы и цианового эфира. С учетом обширных исследований [37–41] данные составы нашли применение в исследовательских, медицинских и коммерческих магнитах, а также в качестве высокотемпературных клеев для автомобильной промышленности. Показано, что изоляционные материалы такого типа демонстрируют очень хорошую радиационную стойкость, отличные механические свойства и обладают требуемыми технологическими характеристиками при переработке.

В 2006 г. с использованием связующего марки CTD-403 изготовлена изоляция тестовой катушки для модернизации сферического токамака Mega Amp Spherical Tokamak (MAST). После проведения испытаний катушки показано, что изготовленная изоляция обеспечивает необходимую для данного устройства производительность в заданных условиях эксплуатации [42].

Разработанный компанией CTD состав марки CTD-425 на основе цианового эфира и эпоксидной смолы квалифицирован для изготовления композитной изоляции катушки тороидального поля проекта International Thermonuclear Experimental Reactor (ITER). Данный продукт также выбрали для использования при обновлении центральной консоли проекта National Spherical Torus Experiment (NSTX), при построении магнитов для стелларатора Wendelstein 7-X в Германии и рассматривали для использования в токамаке Mega Amp Spherical Tokamak Upgrade (MAST-U), сконструированного в Великобритании [43].

В 2011 г. для использования в проекте ITER квалифицировали связующее марки CTD-435, также состоящее из смеси эпоксидной смолы и цианового эфира. Причиной этому являлись исключительно длительная жизнеспособность связующего в сочетании с оптимальным профилем отверждения, который способствует успешному и безопасному отверждению даже больших объемов чистого (неармированного) связующего – например, в элементах большой катушки тороидального поля в пределах заданных максимальной температуры и продолжительности работоспособности [41]. В результате три производителя катушек для проекта ITER (в Европе и Японии) в качестве связующего для изоляции выбрали продукт марки CTD-435.

Материалы для аддитивных технологий

Поскольку 3D-печать – один из самых перспективных способов изготовления высокоэффективных композитов нового поколения [44–48], в последнее десятилетие в публикациях стала появляться информация о применении циановых эфиров в качестве материалов для аддитивных технологий [49–51]. Основным преимуществом 3D-печати

является возможность точного контроля структуры печатного материала, что приводит к получению деталей с новыми или улучшенными свойствами по сравнению с характеристиками деталей, изготовленных традиционными методами [52]. Кроме того, аддитивные технологии имеют ряд и других преимуществ по сравнению с традиционными методами изготовления деталей, таких как снижение энергопотребления, уменьшение продолжительности производства и расхода материалов [51]. Однако применение терморезактивных материалов, к которым относятся смолы циановых эфиров, в аддитивных технологиях достаточно ограничено по причине их необратимого отверждения с высокой плотностью сшивки, что несколько осложняет совмещение процесса высокоскоростной печати с процессом отверждения и, как следствие, получение изделий требуемого качества.

В настоящее время сообщается об исследованиях и создании терморезактивных связующих на основе смол циановых эфиров для переработки такими видами 3D-печати, как технология Direct Ink Writing (DIW) [49, 53], представляющая собой послойную 3D-печать образца путем экструзии «чернил» через формирующее отверстие головки 3D-принтера, 3D-печать связующих, состав которых подходит для процесса двойного отверждения (dual cure) [54, 55], и технология непрерывного производства жидкостной поверхности раздела (Continuous Liquid Interface Production – CLIP, компания Carbon Inc.), которая является частным случаем полимеризации в ванне (VAT-полимеризации) [50, 56, 57].

Технология DIW является перспективным методом быстрого изготовления сложных 3D-структур с уникальными свойствами из различных материалов – например, суспензий оксида графена, термопластов и даже полимеров, наполненных углеродным волокном [49]. Одна из основных проблем при использовании данной технологии заключается в разработке рецептуры сырьевых «чернил», которые должны быть реологически адаптированы для формирования нитевидных слоев, необходимых для успешной печати деталей [53, 58]. Исходное полимерное сырье, используемое для технологии DIW, должно соответствовать определенным требованиям – в частности, иметь фиксированные реологические характеристики, а в отвержденном виде – долговременную механическую стабильность. Несмотря на тот факт, что по данной технологии широко освоена печать изделий из термопластов и фотоотверждаемых смол, существует лишь ограниченное количество примеров 3D-печати композитов из терморезактивных материалов с высокой температурой стеклования, требующихся для применения в конструкциях с высокими эксплуатационными характеристиками, механически прочных и способных выдерживать более высокие рабочие температуры в течение длительного времени.

В работе [49] продемонстрированы разработанные для технологии DIW «чернила» на основе связующего марки CE280 от компании Novoset, содержащего циановый эфир и катализируемого раствором ацетилацетоната меди (II) в хлороформе. Добавление в «чернила» наночастиц кремнезема обеспечивает материалу тиксотропные свойства. Послойно напечатан простой кубический узор (рис. 3, а), в котором каждый последующий слой ортогонально ориентирован на предыдущий слой. Узор печатали на предметном стекле, покрытом политетрафторэтиленом, после чего его подвергали термическому отверждению (рис. 3, б).

«Чернила» отверждались термически с образованием политриазиновой сетки, циклотримеризацию проводили на воздухе при температурах 180 °С в течение 2 ч и 220 °С в течение 2 ч с доотверждением в атмосфере азота при повышенной температуре (до 250 °С) для завершения процесса образования полимерных структур. Температура стеклования напечатанного образца после доотверждения достигала 280 °С,

а термоокислительная стабильность сохранялась до 428 °С. «Чернила» демонстрируют высокую латентность отверждения при комнатной температуре и длительную жизнеспособность при хранении в герметичной таре. Отвержденный образец имел свойственное изделиям из политриазинов низкое влагопоглощение.

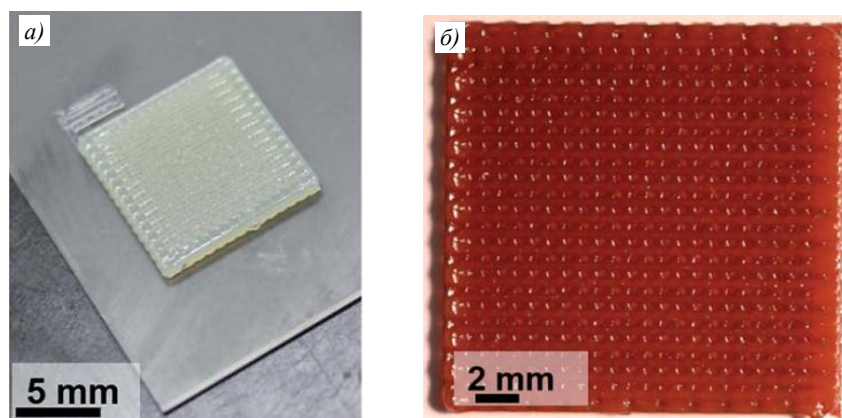


Рис. 3. Образец, напечатанный с помощью «чернил» на основе связующего, содержащего циановый эфир, по технологии DIW (а), и образец после полного цикла термического отверждения (б) [49]

Смолы циановых эфиров не нашли широкого применения в 3D-печати с ультрафиолетовым отверждением по причине того, что к цепям таких смол достаточно трудно привить фотополимеризуемые реакционные группы. Однако альтернативным способом переработки связующих с циановым эфиром в составе по 3D-технологии является двойное отверждение (dual cure), для которого в состав связующего вводится по меньшей мере один компонент с фотоотверждаемыми реакционноспособными группами (как правило, акрилатными). Вторым обязательным компонентом служит смесь цианового эфира с каталитической системой, которая впоследствии отверждается термически. В патенте [54] фирмы Carbon Inc. описан способ формирования трехмерных объектов из связующих подобного типа.

В работе [55] показана возможность использования для 3D-печати смеси, состоящей из трифункционального мономера трис(2-гидроксиэтил)изоцианураттриакрилата (THEICTA) и дицианата бисфенола Е (BESu). Несмотря на тот факт, что гомополимер THEICTA характеризуется температурой стеклования ~247 °С, мономерный THEICTA не может использоваться при изготовлении термостойких деталей, напечатанных на 3D-принтере, поскольку он кристаллический, а добавление разбавителей снижает термическую стабильность печатных объектов. При совмещении кристаллического THEICTA с низковязким при комнатной температуре (~100 мПа·с при 25 °С) BESu образуется гомогенная стабильная смесь.

Процесс изготовления детали состоял из нескольких этапов. Печать на 3D-принтере осуществляли при ультрафиолетовом облучении источником света с длиной волны 405 нм в течение 4,5 с слоя (толщиной 50 мкм) сгенерированной структуры (фотоотверждение THEICTA – фотоинициатором). Затем проводили термическую обработку изделия при температуре 100 °С в течение 2 ч в атмосфере воздуха и промывку ультразвуком в изопропиловом спирте. Вторичное термическое отверждение выполняли в печи в атмосфере азота при температурах от 90 до 220 °С в течение 5,5 ч, что способствовало формированию регулярной триазиновой структуры. В качестве катализатора полициклотримеризации использовали раствор оксалата кобальта (II) в нонилфеноле. В результате полученная полимерная структура представляла собой систему

взаимопроникающих сеток, что позволило отвержденному материалу сохранить преимущества политриaziнов: хорошие механические свойства, низкие диэлектрическую проницаемость и диэлектрический коэффициент потерь, а также пониженное влагопоглощение и высокую термостойкость.

Термин «VAT-полимеризация» является обобщенным термином, который обозначает технологию, включающую стереолитографию и связанные с ней процессы [50]. Фотоотверждаемые связующие для VAT-полимеризации в основном состоят из мономеров/олигомеров, фотоинициаторов и добавок (стабилизаторы, пластификаторы, реактивные разбавители и растворители). Свободнорадикальная фотополимеризация хорошо зарекомендовала себя при использовании в качестве исходных материалов полимеров на акрилатной основе [47, 50]. Технологии VAT-полимеризации отличаются по типу источника света, используемого для процесса. В частности, в технологии CLIP в качестве источника света применяется цифровое микрозеркальное устройство для полимеризации фотоотверждаемого состава через проницаемое для кислорода окно из фторполимера [57], которое создает «мертвую зону», в результате чего полимеризация между окном и полимеризуемой частью подавляется. Следует отметить, что при технологии CLIP трехмерный объект создается непрерывно, а не поэтапно, тем самым продолжительность производственного процесса сокращается.

Поскольку 3D-печать для циановых эфиров – новая область применения, информации о внедрении изделий, произведенных по аддитивным технологиям, достаточно мало. В первую очередь следует отметить успехи компании Carbon Inc. (США), разработавшей материал марки Carbon Cyanate Ester 221 (CE 221) на основе цианового эфира для собственных моделей 3D-принтеров Carbon3D и технологии печати CLIP [49, 59]. Благодаря таким свойствам политриaziнов, как высокая термостойкость, повышенные прочность и жесткость, изделия, полученные из материала на основе циановых эфиров методом 3D-печати, могут быть пригодны для различных промышленных применений, в том числе для электроники [50].

В качестве примера использования материала CE 221 можно назвать изготовление методом 3D-печати винтов компрессора (рис. 4, а) и жидкостных коллекторов (рис. 4, б) [59]. В частности, по требованиям к жидкостным коллекторам материал должен обладать особой химической стойкостью, стабильностью характеристик в течение всего срока службы и изотропными свойствами. Связующее CE 221 компании Carbon для 3D-печати было первым материалом, который отвечал этим требованиям благодаря температуре деформации 230 °С, долговременной термической стабильности и необходимой химической стойкости. Использование технологии CLIP позволило специалистам оптимизировать и масштабировать печать детали сложной геометрической формы. В настоящее время исследуется окончательный дизайн коллектора для возможного прямого производства сотен тысяч деталей [56].

Исследователи Калифорнийского университета Беркли применили 3D-печать по технологии Carbon Digital Light Synthesis (Carbon DLS) материала марки CE 221 для изготовления индивидуальной катушки (рис. 4, в) для проведения магнитно-резонансной томографии (МРТ) [60]. Данная полимерная конструкция используется для фиксации положения части тела пациента (в конкретном случае – для фиксации шейного отдела позвоночника) при выполнении исследования или проведения операции под контролем МРТ. Разработанные катушки улучшают значение показателя «отношение сигнал/шум» благодаря размещению антенны близко к пациенту, что позволяет получать изображения с более высоким разрешением. Поверхностные катушки МРТ представляют собой радиочастотные антенны, которые улавливают сигнал для создания изображения. Материал для катушки не должен генерировать ложные сигналы

МРТ, обладать низким поглощением радиочастот для минимизации их затухания, быть биосовместимым, а также выдерживать нагрев, необходимый после сборки для изготовления проводников на поверхности печатной детали. Материал SE 221 полностью удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к подложке катушки, что позволяет при помощи 3D-печати и технологии Carbon DLS создавать персонализированные катушки для МРТ. Последние, в свою очередь, способствуют получению более четкого изображения исследуемой части тела пациента и, как следствие, существенному улучшению диагностики заболеваний и постановки диагнозов.

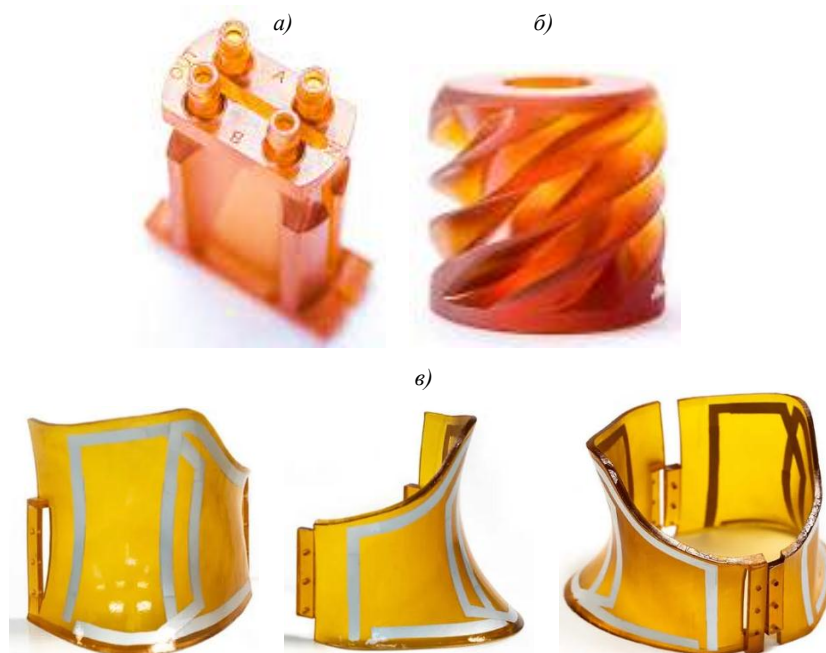


Рис. 4. Винт компрессора (а), жидкостный коллектор (б) и катушка для проведения магнитно-резонансной томографии (в) [59, 60]

Следует также отметить коммерческие марки связующих, разработанных для 3D-печати путем двойного отверждения. Компания EnvisionTec реализует связующее марки E-SE, предлагаемое для печати корпусов электроники и деталей автомобилей [61], а компания Novoset LLS – продукты на основе циановых эфиров для двойного отверждения, разрабатываемые и изготавливаемые специально под задачи клиентов [34].

Заключения

Рассмотрено применение материалов на основе смол циановых эфиров в микроэлектронике, которая с 1970-х гг. за рубежом наряду с аэрокосмической отраслью является основным их потребителем. Представлены также относительно новые для циановых эфиров области применения – в атомной энергетике и аддитивных технологиях.

Использование циановых эфиров в микроэлектронике актуально при изготовлении базовых материалов для печатных плат, покрытий для монокристаллических модулей и клеев для монтажа кристаллов. В настоящее время конечная цель их применения – создание элементов систем беспроводной связи (в частности, 5G), систем глобального геопозиционирования, спутникового вещания и радиолокационных систем слежения. За рубежом, начиная с 2000-х гг., с учетом стойкости политриазинов к ионизирующему излучению связующие на основе циановых эфиров используются для изоляции сверхпроводящих магнитов в реакторах термоядерного синтеза. Все более широкое

освоение аддитивных технологий и создание современных 3D-принтеров способствует разработке материалов на основе термореактивных циановых эфиров для переработки различными методами 3D-печати, такими как технологии CLIP и DIW, а также технология «двойного отверждения».

На зарубежном рынке представлен целый ряд коммерческих марок связующих и других материалов на основе циановых эфиров, разработанных для различного применения, что свидетельствует об актуальности создания подобных материалов для отечественных технологий.

Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Благодарности

Автор выражает благодарность И.В. Бабчуку и К.С. Лавровой за помощь в подборе и обработке литературы.

Список источников

1. Kandelbauer A. Cyanate Esters // Handbook of Thermoset Plastics / ed. H. Dodiuk, S.H. Goodman. 3 ed. Amsterdam: William Andrew, 2014. P. 425–457. DOI: 10.1016/B978-1-4557-3107-7.00011-7.
2. Fang T., Shimp D.A. Polycyanate Esters: Science and Applications // Progress in Polymer Science. 1995. Vol. 20. P. 61–118.
3. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 3 (56). С. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.
4. The Chemistry and Technology of Cyanate Esters / ed. I.A. Hamerton. Glasgow; London: Blackie Academic & Professional UK, 1994. 357 p.
5. Fink J.K. Cyanate Ester Resins // Reactive Polymers: Fundamentals and Applications. 2018. P. 345–366. DOI: 10.1016/B978-0-12-814509-8.00010-5.
6. Долгова Е.В., Лаврова К.С. Применение материалов на основе циановых эфиров (обзор). Часть 1. Авиационная и космическая техника // Труды ВИАМ. 2021. № 4 (98). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 19.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-4-48-60.
7. Licari J.J., Swanson D.W. Applications // Adhesives Technology for Electronic Applications. 2011. P. 217–288. DOI: 10.1016/b978-1-4377-7889-2.10005-1.
8. Reghunadhan Nair C.P., Mathew D., Ninan K.N. Cyanate Ester Resins, Recent Developments // Advances in Polymer Science. 2001. Vol. 155. P. 1–99.
9. Ajaja J., Barthelat F. Damage accumulation in a carbon fiber fabric reinforced cyanate ester composite subjected to mechanical loading and thermal cycling // Composites. Part B. 2016. Vol. 90. P. 523–529. DOI: 10.1016/j.compositesb.2015.09.054.
10. Toldy A., Szlancsik A., Szolnoki B. Reactive flame retardancy of cyanate ester/epoxy resin blends and their carbon fibre reinforced composites // Polymer Degradation and Stability. 2016. Vol. 128. P. 29–38. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.02.015.
11. Ren P., Liang G., Zhang Z. Epoxy-modified cyanate ester resin and its high-modulus carbon-fiber composites // Polymer Composites. 2006. Vol. 27. P. 402–409. DOI: 10.1002/pc.20207.
12. Многослойные печатные платы: сквозная металлизация // Компания Резонит. URL: <https://rezonit.ru/directory/baza-znaniy/tekhnologiya-izgotovleniya-pechatnykh-plat-v-kartinkakh/mnogosloynnye-pechatnye-platy-skvoznaya-metallizatsiya/> (дата обращения: 16.06.2022).
13. Rogers J.K., Gabriele M.C. Composite Resins, Fibers Machinery Debut at SAMPE. Conference // Plastics Technology. 1989. P. 25–31.
14. Cyanate ester microwave circuit material: pat. WO9317860 (A1); filed 13.03.92; publ. 16.09.93.

15. Ultra low loss dielectric thermosetting resin compositions and high performance laminates manufactured therefrom: pat. US 9,332,637 B2; filed 04.11.13; publ. 03.05.16.
16. Low dielectric halogen-free resin composition and circuit board using the same: pat. US 9,428,646 B2; filed 23.07.13; publ. 30.08.16.
17. Halogen-free resin composition, and copper clad laminate and printed circuit board using same: pat. US 2013/0115472 (A1); filed 19.11.12; publ. 09.05.13.
18. Thermoset resin composition, and prepreg and laminate for printed circuit board manufactured therefrom: pat. US 0159016 (A1); filed 29.12.11; publ. 11.06.15.
19. Thermosetting resin composition and application thereof in millimeter wave circuit substrate: pat. CN 111454539 (A); filed 17.04.20; publ. 28.07.20.
20. Cyanate ester resin composition, and a prepreg, a laminated material and a metal clad laminated material made therefrom: pat. US 2014/113151 (A1); filed 15.03.13; publ. 24.04.14.
21. Resin composition and preparation methods of prepreg, composite substrate and PCB (printed circuit board) substrate: pat. CN 104559054 (A); filed 25.10.13; publ. 29.04.15.
22. Мылов Г.В. Печатные платы: выбор базовых материалов. М.: Горячая линия – Телеком, 2015. 176 с.
23. Shiao J., Nguyen D. Performance modeling of a cache system with three interconnect technologies: cyanate ester PCB, chip-on-board and Cu/PI MCM // Proceedings. IEEE Multi-Chip Module Conference MCMC-92. 1992. DOI: 10.1109/mcmc.1992.201467.
24. Method of manufacture multichip module substrate: pat. US 5287619 (A); filed 09.03.92; publ. 22.02.94.
25. Licari J.J., Swanson D.W. Chemistry, Formulation, and Properties of Adhesives // Adhesives Technology for Electronic Applications. Published by Elsevier Inc., 2011. DOI: 10.1016/B978-1-4377-7889-2.10003-8.
26. Rabilloud G. Adhesives in Electronic // Handbook of Adhesives and Surface Preparation / ed. Sina Ebnesajjad. Elsevier Inc., 2011. P. 259–299. DOI: 10.1016/B978-1-4377-4461-3.10012-4.
27. Silicone-based cyanate-ester cross-linkable die attach adhesive: pat. US 2005/0159573 (A1); filed 25.06.03; publ. 21.07.05.
28. Shah T., Danziger S., Moores K., Joshi Y. (n.d.). Cyanate ester die attach material for radiation hardened electronic packages // Proceedings of 3rd International Conference on Adhesive Joining and Coating Technology in Electronics Manufacturing. 1998. Cat. No. 98EX180. DOI: 10.1109/adhes.1998.742002.
29. Die Attach Process // Golden Altos Corporation. URL: <https://www.goldenaltos.com/assembly-services/die-attach-process> (дата обращения: 19.04.2022).
30. Description for Henkel QMI301 // Gluespec. URL: <https://www.gluespec.com/Materials/adhesive/henkel/qmi301> (дата обращения: 19.04.2022).
31. Former Lonza business LSI rebrands as Arxada // Cosmetic business. URL: https://www.cosmeticsbusiness.com/news/article_page/Formal_Lonza_business_LSI_rebrands_as_Arxada/179472 (дата обращения: 16.04.2022).
32. Lonza Specialty Ingredients rebrands as Arxada // Chemical engineering. URL: <https://www.chemengonline.com/lonza-specialty-ingredients-rebrands-as-arxada/?printmode=1> (дата обращения: 16.04.2022).
33. Our products // Arxada Ltd. URL: <https://agro.arxada.com/composite-materials> (дата обращения: 16.04.2022).
34. Our products // Novoset, LLC. URL: <https://www.novoset.com/copy-of-our-market> (дата обращения: 16.04.2022).
35. Novoset, LLC and Lonza introduce new, ultra-low dielectric loss and high temperature materials // Semiconductor-digest. URL: <https://sst.semiconductor-digest.com/2014/01/novoset-llc-and-lonza-introduce-new-ultra-low-dielectric-loss-and-high-temperature-materials/#> (дата обращения: 16.04.2022).
36. Arxada and Novoset Agree Global License to Develop Next Generation Composite Materials // Arxada. URL: <https://www.arxada.com/en/media/2022/May-03.html> (дата обращения: 18.06.2022).

37. Fabian P.E., Munshi N.A., Denis R.J. Highly radiation-resistant vacuum impregnation resin systems for fusion magnet insulation // *Advances in Cryogenic Engineering-Materials*. 2002. Vol. 48. P. 295–302. DOI: 10.1063/1.1472555.
38. Fabian P.E., Rice J.A., Munshi N.A. et al. Novel radiation-resistant insulation systems for fusion magnets // *Fusion Engineering and Design*. 2002. Vol. 61–62. P. 795–799.
39. Hooker M.W., Arzberger S.A., Grandlienard S.D. et al. Industrialization of Radiation-Resistant Cyanate Ester Magnet Insulation // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. 2009. Vol. 19. No. 3. P. 2367–2370.
40. Hooker M.W., Walsh J.K., Haynes M.W., Munshi N.A. Design and Testing of ITER TF Coil Insulations // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. 2011. Vol. 21. No. 3. P. 3127–3131.
41. Hill J., Munshi N., Tupper M. et al. Risk Mitigation for Cyanate Ester Insulation of Large Magnets Through Cure Optimization // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. 2015. Vol. 25. No. 3. P. 7700105.
42. Davis S.R., Voss G.M. Manufacture and test of a prototype cyanate ester coil // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. 2010. Vol. 20. No. 3. P. 1479–1483.
43. Fabian P., Haynes M., Babcock H. Characterization and Qualification of Cyanate Ester/Epoxy Insulation for NSTX-U Fusion Magnets // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. 2013. Vol. 23. No. 3. P. 7700204.
44. Каблов Е.Н. Роль фундаментальных исследований при создании материалов нового поколения // Тез. докл. XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 6 т. СПб., 2019. Т. 4. С. 24.
45. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
46. Лопатин А.Н., Зверков И.Д. Изготовление формообразующей оснастки аддитивными методами для композитных деталей // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 2 (55). С. 53–59. DOI: 10.18577/2071-2019-0-2-53-59.
47. Внук В.В., Камаев С.В., Марков М.А., Чербыло С.А. Особенности изготовления моделей из многокомпонентных фотополимеров методом лазерной стереолитографии // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 4 (53). С. 31–36. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-4-31-36.
48. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В. Мельников А.А., Щур П.А. Применение функциональных и адаптивных материалов, полученных способом 3D-печати (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2022. № 2 (108). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.04.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-2-32-51.
49. Chandrasekaran S., Duoss E.B., Worsley M.A., Lewicki J.P. 3D printing of high performance cyanate ester thermoset polymers // *Journal of Materials Chemistry. A*. 2018. Vol. 6 (3). P. 853–858. DOI: 10.1039/C7TA09466C.
50. Lee J.-Y., An J., Chua Ch.K. Fundamentals and applications of 3D printing for novel materials // *Applied Materials Today*. 2017. Vol. 7. P. 120–133. DOI: 10.1016/j.apmt.2017.02.004.
51. Wang B., Zhang Z., Pei Zh. et al. Current progress on the 3D printing of thermosets // *Advanced Composites and Hybrid Materials*. 2020. Vol. 3. P. 462–472. DOI: 10.1007/s42114-020-00183-z.
52. Quan Z., Wu A., Keefe M. et al. Additive manufacturing of multi-directional preforms for composites: opportunities and challenges // *Materials Today*. 2015. Vol. 18. P. 503–512. DOI: 10.1016/j.mattod.2015.05.001.
53. Lewis J.A. Direct Ink Writing of 3D Functional Materials // *Advanced Functional Materials*. 2006. Vol. 16. P. 2193–2204. DOI: 10.1002/adfm.200600434.
54. Cyanate ester dual cure resins for additive manufacturing: pat. WO 2017/040883 (A1); filed 02.09.16, publ. 09.03.17.
55. Zhou Zh.-X., Li Y., Zhong J. et al. High-Performance Cyanate Ester Resins with Interpenetration Networks for 3D Printing // *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2020. Vol. 12. P. 38682–38689. DOI: 10.1021/acsami.0c10909.

56. Carbon uses DLSTTM technology to optimize fluid manifold designs // Carbon. URL: https://www.carbon3d.com/resources/whitepaper/carbon-dls-optimizes-fluid-manifold-designs?utm_referrer=https%3A%2F%2Fwww.google.com%2F (дата обращения: 16.04.2022).
57. What is Carbon Digital Light SynthesisTM? // Carbon. URL: https://www.carbon3d.com/carbon-dls-technology?utm_referrer=https%3A%2F%2Fwww.google.com%2F (дата обращения: 16.04.2022).
58. Duoss E.B., Weisgraber T.H., Hearon K. et al. Three-Dimensional Printing of Elastomeric, Cellular Architectures with Negative Stiffness // *Advanced Functional Materials*. 2014. Vol. 24. P. 4905–4913. DOI: 10.1002/adfm.201400451.
59. CE 221. High temperature resistance, stiff, and proven chemical resistance // Carbon. URL: <https://www.carbon3d.com/materials/ce-221> (дата обращения: 16.04.2022).
60. Improving MRI Diagnostics with Custom Patient Guides at UC Berkeley // Carbon. URL: <https://www.carbon3d.com/resources/case-study/improving-mri-diagnostics-with-custom-patient-guides-at-uc-berkeley> (дата обращения: 16.04.2022).
61. Envisiontec E-CE (Cyan Ester) // Vektorus. URL: <https://vektorus.ru/materiali/envisiontec-e-ce-cyan-ester.html> (дата обращения: 22.04.2022).

References

1. Kandelbauer A. Cyanate Esters. *Handbook of Thermoset Plastics*. Ed. H. Dodiuk, S.H. Goodman. 3 ed. Amsterdam: William Andrew, 2014, pp. 425–457. DOI: 10.1016/B978-1-4557-3107-7.00011-7.
2. Fang T., Shimp D.A. Polycyanate Esters: Science and Applications. *Progress in Polymer Science*, 1995, vol. 20, pp. 61–118.
3. Mukhametov R.R., Petrova A.P. Thermosetting binders for polymer composites (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 3 (56), pp. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.
4. *The Chemistry and Technology of Cyanate Esters*. Ed. I.A. Hamerton. Glasgow; London: Blackie Academic & Professional UK, 1994, 357 p.
5. Fink J.K. Cyanate Ester Resins. *Reactive Polymers: Fundamentals and Applications*, 2018, pp. 345–366. DOI: 10.1016/B978-0-12-814509-8.00010-5.
6. Dolgova E.V., Lavrova K.S. Application of cyanate ester materials (review). Part 1. Aviation and space structures. *Trudy VIAM*, 2021, no. 4 (98), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 19, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-4-48-60.
7. Licari J.J., Swanson D.W. Applications. *Adhesives Technology for Electronic Applications*, 2011, pp. 217–288. DOI: 10.1016/b978-1-4377-7889-2.10005-1.
8. Reghunadhan Nair C.P., Mathew D., Ninan K.N. Cyanate Ester Resins, Recent Developments. *Advances in Polymer Science*, 2001, vol. 155, pp. 1–99.
9. Ajaja J., Barthelat F. Damage accumulation in a carbon fiber fabric reinforced cyanate ester composite subjected to mechanical loading and thermal cycling. *Composites. Part B*, 2016, vol. 90, pp. 523–529. DOI: 10.1016/j.compositesb.2015.09.054.
10. Toldy A., Szlancsik A., Szolnoki B. Reactive flame retardancy of cyanate ester/epoxy resin blends and their carbon fibre reinforced composites. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, vol. 128, pp. 29–38. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.02.015.
11. Ren P., Liang G., Zhang Z. Epoxy-modified cyanate ester resin and its high-modulus carbon-fiber composites. *Polymer Composites*, 2006, vol. 27, pp. 402–409. DOI: 10.1002/pc.20207.
12. *Multilayer printed circuit boards: through metallization*. Available at: <https://rezonit.ru/directory/baza-znaniy/tekhnologiya-izgotovleniya-pechatnykh-plat-v-kartinkakh/mnogosloynnye-pechatnye-platy-skvoznaya-metallizatsiya/> (accessed: June 16, 2022).
13. Rogers J.K., Gabriele M.C. Composite Resins, Fibers Machinery Debut at SAMPE. Conference. *Plastics Technology*, 1989, pp. 25–31.
14. *Cyanate ester microwave circuit material*: pat. WO9317860 (A1); filed 13.03.92; publ. 16.09.93.
15. *Ultra low loss dielectric thermosetting resin compositions and high performance laminates manufactured therefrom*: pat. US 9,332,637 B2; filed 04.11.13; publ. 03.05.16.

16. *Low dielectric halogen-free resin composition and circuit board using the same*: pat. US 9,428,646 B2; filed 23.07.13; publ. 30.08.16.
17. *Halogen-free resin composition, and copper clad laminate and printed circuit board using same*: pat. US 2013/0115472 (A1); filed 19.11.12; publ. 09.05.13.
18. *Thermoset resin composition, and prepreg and laminate for printed circuit board manufactured therefrom*: pat. US 0159016 (A1); filed 29.12.11; publ. 11.06.15.
19. *Thermosetting resin composition and application thereof in millimeter wave circuit substrate*: pat. CN 111454539 (A); filed 17.04.20; publ. 28.07.20.
20. *Cyanate ester resin composition, and a prepreg, a laminated material and a metal clad laminated material made therefrom*: pat. US 2014/113151 (A1); filed 15.03.13; publ. 24.04.14.
21. *Resin composition and preparation methods of prepreg, composite substrate and PCB (printed circuit board) substrate*: pat. CN 104559054 (A); filed 25.10.13; publ. 29.04.15.
22. Mylov G.V. *Printed circuit boards: selection of base materials*. Moscow: Goryachaya liniya – Telecom, 2015, 176 p.
23. Shiao J., Nguyen D. Performance modeling of a cache system with three interconnect technologies: cyanate ester PCB, chip-on-board and Cu/PI MCM. *Proceedings. IEEE Multi-Chip Module Conference MCMC-92*. 1992. DOI: 10.1109/mcmc.1992.201467.
24. *Method of manufacture multichip module substrate*: pat. US 5287619 (A); filed 09.03.92; publ. 22.02.94.
25. Licari J.J., Swanson D.W. Chemistry, Formulation, and Properties of Adhesives. *Adhesives Technology for Electronic Applications*. Published by Elsevier Inc., 2011. DOI: 10.1016/B978-1-4377-7889-2.10003-8.
26. Rabilloud G. Adhesives in Electronic. *Handbook of Adhesives and Surface Preparation*. Ed. S. Ebnesajjad. Elsevier Inc., 2011, pp. 259–299. DOI: 10.1016/B978-1-4377-4461-3.10012-4.
27. *Silicone-based cyanate-ester cross-linkable die attach adhesive*: pat. US 2005/0159573 (A1); filed 25.06.03; publ. 21.07.05.
28. Shah T., Danziger S., Moores K., Joshi Y. (n.d.). Cyanate ester die attach material for radiation hardened electronic packages. *Proceedings of 3rd International Conference on Adhesive Joining and Coating Technology in Electronics Manufacturing*. 1998, cat, no. 98EX180. DOI: 10.1109/adhes.1998.742002.
29. *Die Attach Process*. Available at: <https://www.goldenaltos.com/assembly-services/die-attach-process> (accessed: April 19, 2022).
30. *Description for Henkel QMI301*. Available at: <https://www.gluespec.com/Materials/adhesive/henkel/qmi301> (accessed: April 19, 2022).
31. *Former Lonza business LSI rebrands as Arxada*. Available at: https://www.cosmeticsbusiness.com/news/article_page/Former_Lonza_business_LSI_rebrands_as_Arxada/179472 (accessed: April 16, 2022).
32. *Lonza Specialty Ingredients rebrands as Arxada*. Available at: <https://www.chemengonline.com/lonza-specialty-ingredients-rebrands-as-arxada/?printmode=1> (accessed: April 16, 2022).
33. Our products. *Arxada Ltd*. Available at: <https://agro.arxada.com/composite-materials> (accessed: April 16, 2022).
34. Our products. *Novoset, LLC*. Available at: <https://www.novoset.com/copy-of-our-market> (accessed: April 16, 2022).
35. Novoset, LLC and Lonza introduce new, ultra-low dielectric loss and high temperature materials. *Semiconductor-digest*. Available at: <https://sst.semiconductor-digest.com/2014/01/novoset-llc-and-lonza-introduce-new-ultra-low-dielectric-loss-and-high-temperature-materials/#> (accessed: April 16, 2022).
36. *Arxada and Novoset Agree Global License to Develop Next Generation Composite Materials*. Available at: <https://www.arxada.com/en/media/2022/May-03.html> (accessed: June 18, 2022).
37. Fabian P.E., Munshi N.A., Denis R.J. Highly radiation-resistant vacuum impregnation resin systems for fusion magnet insulation. *Advances in Cryogenic Engineering-Materials*, 2002, vol. 48, pp. 295–302. DOI: 10.1063/1.1472555.

38. Fabian P.E., Rice J.A., Munshi N.A. et al. Novel radiation-resistant insulation systems for fusion magnets. *Fusion Engineering and Design*, 2002, vol. 61–62, pp. 795–799.
39. Hooker M.W., Arzberger S.A., Grandlienard S.D. et al. Industrialization of Radiation-Resistant Cyanate Ester Magnet Insulation. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2009, vol. 19, no. 3, pp. 2367–2370.
40. Hooker M.W., Walsh J.K., Haynes M.W., Munshi N.A. Design and Testing of ITER TF Coil Insulations. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2011, vol. 21, no. 3, pp. 3127–3131.
41. Hill J., Munshi N., Tupper M. et al. Risk Mitigation for Cyanate Ester Insulation of Large Magnets Through Cure Optimization. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2015, vol. 25, no. 3, p. 7700105.
42. Davis S.R., Voss G.M. Manufacture and test of a prototype cyanate ester coil. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2010, vol. 20, no. 3, pp. 1479–1483.
43. Fabian P., Haynes M., Babcock H. Characterization and Qualification of Cyanate Ester/Epoxy Insulation for NSTX-U Fusion Magnets. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2013, vol. 23, no. 3, p. 7700204.
44. Kablov E.N. The role of fundamental research in the creation of new generation materials. *Reports of XXI Mendeleviev Congress on General and Applied Chemistry*: in 6 vols. St. Petersburg, 2019, vol. 4, p. 24.
45. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
46. Lopatin A.N., Zverkov I.D. Shaping molding tools production for composite parts by means of additive technologies. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 2 (55), pp. 53–59. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-53-59.
47. Vnuk V.V., Kamayev S.V., Markov M.A., Cherebylo S.A. Features of parts fabrication by using multicomponent resins by laser stereolithography. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 4 (53), pp. 31–36. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-4-31-36.
48. Kablov E.N., Kondrashov S.V., Melnikov A.A., Schur P.A. Application of functional and adaptive materials obtained by 3D printing (review). *Trudy VIAM*, 2022, no. 2 (108). paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 16, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-2-32-51.
49. Chandrasekaran S., Duoss E.B., Worsley M.A., Lewicki J.P. 3D printing of high performance cyanate ester thermoset polymers. *Journal of Materials Chemistry. A*, 2018, vol. 6 (3), pp. 853–858. DOI: 10.1039/C7TA09466C.
50. Lee J.-Y., An J., Chua Ch.K. Fundamentals and applications of 3D printing for novel materials. *Applied Materials Today*, 2017, vol. 7, pp. 120–133. DOI: 10.1016/j.apmt.2017.02.004.
51. Wang B., Zhang Z., Pei Zh. et al. Current progress on the 3D printing of thermosets. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2020, vol. 3, pp. 462–472. DOI: 10.1007/s42114-020-00183-z.
52. Quan Z., Wu A., Keefe M. et al. Additive manufacturing of multi-directional preforms for composites: opportunities and challenges. *Materials Today*, 2015, vol. 18, pp. 503–512. DOI: 10.1016/j.mattod.2015.05.001.
53. Lewis J.A. Direct Ink Writing of 3D Functional Materials. *Advanced Functional Materials*, 2006, vol. 16, pp. 2193–2204. DOI: 10.1002/adfm.200600434.
54. *Cyanate ester dual cure resins for additive manufacturing*: pat. WO 2017/040883 (A1); filed 02.09.16, publ. 09.03.17.
55. Zhou Zh.-X., Li Y., Zhong J. et al. High-Performance Cyanate Ester Resins with Interpenetration Networks for 3D Printing. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2020, vol. 12, pp. 38682–38689. DOI: 10.1021/acsami.0c10909.
56. *Carbon uses DLS™ technology to optimize fluid manifold designs*. Available at: https://www.carbon3d.com/resources/whitepaper/carbon-dls-optimizes-fluid-manifold-designs?utm_referrer=https%3A%2F%2Fwww.google.com%2F (accessed: April 16, 2022).

57. *What is Carbon Digital Light Synthesis™?* Available at: https://www.carbon3d.com/carbon-dls-technology?utm_referrer=https%3A%2F%2Fwww.google.com%2F (accessed: April 16, 2022).
58. Duoss E.B., Weisgraber T.H., Hearon K. et al. Three-Dimensional Printing of Elastomeric, Cellular Architectures with Negative Stiffness. *Advanced Functional Materials*, 2014, vol. 24, pp. 4905–4913. DOI: 10.1002/adfm.201400451.
59. *CE 221. High temperature resistance, stiff, and proven chemical resistance.* Available at: <https://www.carbon3d.com/materials/ce-221> (accessed: April 16, 2022).
60. *Improving MRI Diagnostics with Custom Patient Guides at UC Berkeley.* Available at: <https://www.carbon3d.com/resources/case-study/improving-mri-diagnostics-with-custom-patient-guides-at-uc-berkeley> (accessed: April 16, 2022).
61. *Envisiontec E-CE (Cyan Ester).* Available at: <https://vektorus.ru/materiali/envisiontec-e-ce-cyan-ester.html> (accessed: April 22, 2022).

Информация об авторах

Долгова Елена Владимировна, заместитель начальника лаборатории по науке, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Elena V. Dolgova, Deputy Head of Laboratory of Science, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 07.07.2022; получена после доработки 03.10.2022;
одобрена и принята к публикации после рецензирования 04.10.2022.
The article was submitted 07.07.2022; received in revised form 03.10.2022;
approved and accepted for publication after reviewing 04.10.2022.



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

Всероссийский научно-исследовательский институт
авиационных материалов



НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ» – ВИАМ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
НАУЧНЫЙ ЦЕНТР



- Реализует полный инновационный цикл – от фундаментальных и прикладных исследований до создания высокотехнологичных наукоемких производств по выпуску материалов нового поколения, полуфабрикатов и уникального технологического оборудования.
- Разрабатывает и поставляет широкую номенклатуру металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов и средств защиты от коррозионных поражений и биоповреждений с возможностью осуществления поставки продукции под контролем ВП МО РФ.

На основании одобренного Президентом Российской Федерации В.В. Путиным принципа создания отрасли малотоннажных производств в материаловедческих НИИ и ГНЦ в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ создано:

25 высокотехнологичных
наукоемких производств по выпуску
253 наименований материалов
и полуфабрикатов

ИСПЫТАТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР

- Включает 19 комплексов уникальной стендовой и испытательной базы.
- Проводит более 1000 видов исследований и испытаний на 1100 единицах исследовательского и испытательного оборудования.
- Аккредитован в качестве технически компетентного центра Росавиацией, Росаккредитацией, Российским морским регистром судоходства, Филиалом ФГБУ «46 ЦНИИ» Минобороны России, признан компанией Snecma группы SAFRAN.
- Включен в международную сеть станций климатических испытаний Atlas Material Testing Technology LLC.



национальная
система
аккредитации
инфраструктура
доверия



Ульяновский научно-технологический центр ВИАМ –
НИЦ «Курчатовский институт»



Разработка технологий и производство
полуфабрикатов и изделий из ПКМ.

Геленджикский центр климатических
испытаний ВИАМ им. Г.В. Акимова –
НИЦ «Курчатовский институт»



Единственный в России соответствующий международным
стандартам центр климатических испытаний материалов,
средств защиты от коррозии, старения и биоповреждений
при одновременном воздействии нагрузок и коррозионной среды.

Воскресенский экспериментально-технологический
центр по специальным материалам ВИАМ –
НИЦ «Курчатовский институт»



Разработка технологий и производство бериллийсодержащих
сплавов, полимерных связующих, препрегов, материалов
для безэховых камер.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.ru

на правах рекламы



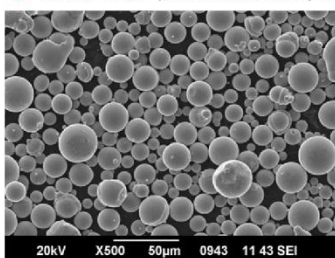
ПАЙКА КОНСТРУКЦИОННЫХ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ



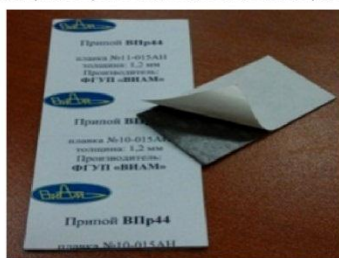
**РАЗРАБОТКА ПРИПОВ И ТЕХНОЛОГИЙ ПАЙКИ
НИКЕЛЕВЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ, ТИТАНОВЫХ,
МЕДНЫХ СПЛАВОВ И СТАЛЕЙ
В ОДНОИМЕННОМ И РАЗНОИМЕННОМ
СОЧЕТАНИЯХ, ТЕХНОЛОГИЙ ПАЙКИ
РАЗЛИЧНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
МАТЕРИАЛОВ И СЛОЖНЫХ
КОНСТРУКЦИЙ.**

НИКЕЛЕВЫЕ ЖАРОПРОЧНЫЕ И ТИТАНОВЫЕ ПРИПОИ:

- прочность паяных соединений на уровне 0,7–0,95 от прочности соединяемых материалов;
- совмещение режима пайки с режимом термообработки основного материала.

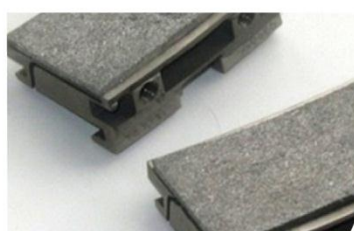


- сферическая форма гранул;
- низкое содержание кислорода (менее 0,010%).



Припои на органическом связующем в виде самоклеящихся лент:

- срок хранения 12 месяцев;
- толщина – от 0,5 до 5 мм;
- надежная фиксация на изделии.



НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРИПОИ:

- прочность паяных соединений в 1,5–2,5 раза выше по сравнению с оловянно-свинцовыми припоями;
- коррозионная стойкость в 2–4 раза выше по сравнению с оловянно-свинцовыми припоями.

СЕРИЙНО ПРОИЗВОДЯТСЯ И ПОСТАВЛЯЮТСЯ ПРИПОИ МАРОК:

- титановые – ВПр16, ВПр28;
- никелевые – ВПр11, ВПр24, ВПр27, ВПр36, ВПр42, ВПр44, ВПр50;
- низкотемпературные – ВПр35, ВПр40.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

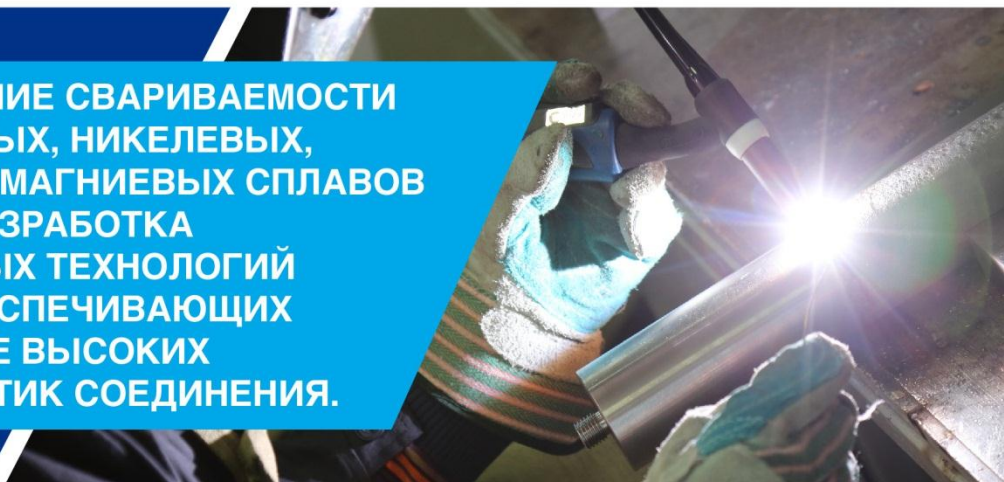
E-mail: admin@viam.ru
www.viam.ppf; www.viam.ru



СВАРКА КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ



ИССЛЕДОВАНИЕ СВАРИВАЕМОСТИ
АЛЮМИНИЕВЫХ, НИКЕЛЕВЫХ,
ТИТАНОВЫХ, МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ
И СТАЛЕЙ, РАЗРАБОТКА
СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
СВАРКИ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩИХ
ДОСТИЖЕНИЕ ВЫСОКИХ
ХАРАКТЕРИСТИК СОЕДИНЕНИЯ.



Комплекс электронно-лучевой
сварки на базе установки
АЭЛТК-11-486

до 1 500 образцов
в год
до 1 000 валов
в год



до 5 000
типовых образцов
в год

Роботизированный технологический
комплекс лазерной гибридной
сварки Laser Weld 8R60

Комплекс дуговой сварки
на базе EWM415

до 2 000 образцов
в год



до 1 500 образцов
в год

Ротационная сварка
трением

МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- разработку технологий сварки плавлением (автоматическая аргоно-дуговая сварка (ААрдЭС), лазерная сварка (ЛС), электронно-лучевая сварка (ЭЛС), гибридная сварка (ГС) и др.) современных конструкционных материалов;
- разработку технологий сварки в твердой фазе: сварка трением с перемешиванием (СТП), ротационная сварка трением (РСТ), полуфабрикатов из алюминиевых, никелевых, титановых сплавов и сталей.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.pf; www.viam.ru



ТИТАНОВЫЕ СПЛАВЫ ДЛЯ КОНСТРУКЦИЙ ПЛАНЕРА И ДВИГАТЕЛЯ САМОЛЕТА



РЕШЕНИЕ НАУЧНЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ
ЗАДАЧ В ОБЛАСТИ ВЫСОКОПРОЧНЫХ,
ЖАРОПРОЧНЫХ, ЛИТЕЙНЫХ
И ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ ТИТАНОВЫХ
СПЛАВОВ, РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ
ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ОБРАБОТКИ
ПОЛУФАБРИКАТОВ И ДЕТАЛЕЙ
ИЗ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

Производственные
мощности

до **150** шт. фасонных отливок
в год

до **500** шт. штамповок
в год

Рентгенодифракционный анализ титановых сплавов

до **200** шт. образцов
в год

Термическая обработка малогабаритных
полуфабрикатов и деталей из титановых сплавов

до **3000** кг в год

Металлографический анализ структуры титановых сплавов.
Определение твердости по Бринеллю, Роквеллу, Виккерсу

до **1000** шт. образцов
в год



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

■ отливки из литейных титановых сплавов;

■ штамповки дисков и лопаток из жаропрочных титановых сплавов.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.ppf; www.viam.ru



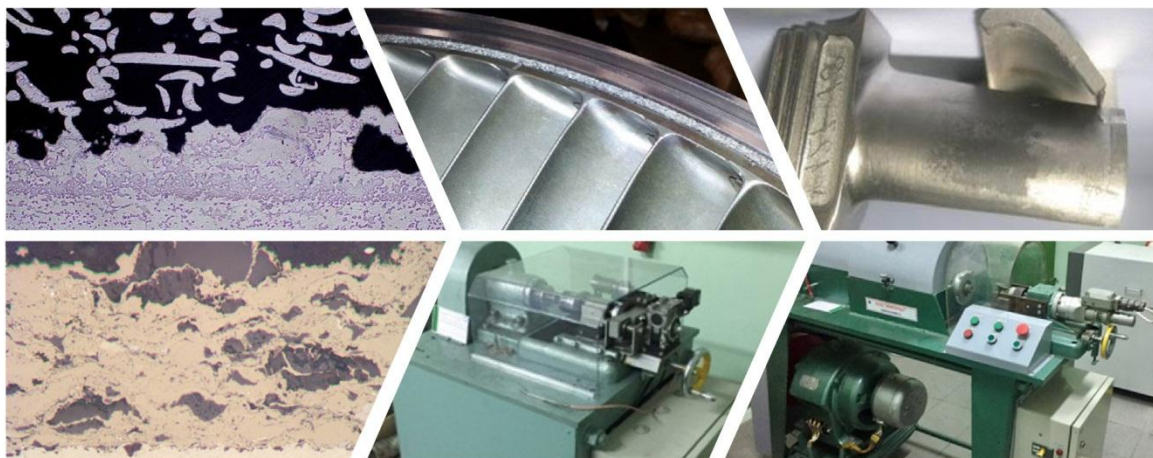
УПЛОТНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ПРОТОЧНОЙ ЧАСТИ ГТД



РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ УПЛОТНИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРОТОЧНОЙ ЧАСТИ ГТД – ИСТИРАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СТАТОРНЫХ ДЕТАЛЕЙ КОМПРЕССОРА И ТУРБИНЫ, АБРАЗИВНО-ИЗНОСОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ТОРЦОВ РАБОЧИХ ЛОПАТОК. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ УПЛОТНИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ДЕТАЛЕЙ ТРЕНИЯ.



- разработка и исследование эксплуатационных свойств уплотнительных материалов проточной части ГТД – истираемых материалов для статорных деталей компрессора и турбины, абразивно-износостойких материалов для торцов рабочих лопаток;
- разработка уплотнительных материалов и технологий их нанесения на детали ГТД;
- изготовление опытных партий истираемых уплотнительных элементов на основе металлических волокон;
- исследование эксплуатационных характеристик уплотнительных материалов проточной части (проведение комплекса исследований и испытаний, позволяющих дать оценку эффективности применения истираемых и абразивно-износостойких материалов турбины и компрессора ГТД).



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- разработку уплотнительных материалов по техническому заданию;
- проведение исследований эксплуатационных характеристик уплотнительных материалов с выдачей заключения;
- совместные работы по опробованию новых уплотнительных материалов в изделиях заказчика.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.pф; www.viam.ru



УНТЦ ВИАМ – НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»



ОДНО ИЗ ВЕДУЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ УЛЬЯНОВСКОЙ ОБЛАСТИ ПО РАЗРАБОТКЕ ИННОВАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ.

ПРОИЗВОДИТ ПОЛУФАБРИКАТЫ И ИЗДЕЛИЯ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ.



Производственные
мощности:

20 000

листов стекло- и
органоластиков
в год

33 000

пог.м препрегов и
семипрепрегов
в год

3500

кг полимерных
связующих
в год

50

м² композитной
оснастки
в год

238

единиц технологического
и исследовательского
оборудования

УНТЦ выпускает широкую номенклатуру материалов, полуфабрикатов и изделий из ПКМ на высоком научно-техническом уровне.



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- препреги на основе стеклотканей и полимерных связующих (эпоксидных, фенольных и др.);
- заготовки листового конструкционного стеклопластика ВПС-53К;
- препреги на основе углеродных тканей;
- полимерное связующее (ЭДТ-69Н, ВФТ, УП-2227Н и др.);
- листовой органоластик ВКО-19;
- формообразующая оснастка из ПКМ (с рабочей температурой до 180°C);
- листовой органоластик Органит 11ТЛ;
- изделия из ПКМ по согласованию с заказчиком.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.pф; www.viam.ru; untc.viam.ru



ВЭТЦ ВИАМ – НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»



УНИКАЛЬНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЦЕНТР ПО ОБРАБОТКЕ БЕРИЛЛИЯ И БЕРИЛЛИЙСОДЕРЖАЩИХ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ, С ЗАМКНУТЫМ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМ ЦИКЛОМ ПРОИЗВОДСТВА.

НА ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ПЛОЩАДЯХ ВЭТЦ ВИАМ ТАКЖЕ СОЗДАНЫ УЧАСТКИ ПО ИЗГОТОВЛЕНИЮ СПЕЦИАЛЬНЫХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ.

Производственные
мощности:

29 тонн/год бериллийсодержащие стали и сплавы

209 единиц технологического и исследовательского оборудования

10 тонн/год препреги ПКМ

7700 м²

площадь производственных помещений

13 производственных участков



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- изготовление пластин и дисков бериллиевых герметичных, фольги бериллиевой вакуум-плотной радиационно-прозрачной повышенной чистоты толщиной от 10 мкм; паяных бериллиевых окон для рентгеновской техники; полуфабрикатов и изделий из бериллия по чертежам заказчика;
- нанесение гальванических и комплексных защитных покрытий на изделия из бериллия;
- выплавку сплавов ВНС-32 и 97НЛ-ВИ, алюминий-бериллиевой лигатуры АБ-1 и АБ-2, медно-бериллиевой лигатуры МБ-1 и МБ-2;
- изготовление прутков диаметром 12–60 мм из жаропрочной бериллийсодержащей коррозионностойкой стали марки ВНС-32-ВИ, ленты из бериллийсодержащего сплава 97НЛ-ВИ;
- изготовление клеев и клеевых связующих: ВСЭ-1212, ВСП-3М, ВСК-14-2МР, ВСК-14-2М, ВСВ-43, ВСЭ-34, ВСЭ-37, ВСЭ-33, ВПБ-45, ВСЭ-39, РСФ-250, ВСК-14-3, ВСК-14-4М;
- изготовление препрегов ПКМ шириной 300 мм и 1000 мм: ПУ-4э-2м, СТ-ВПС-33, ЭНФБ-2М, СТП-97с, СТ-69Н, СТ-69Н-14;
- изготовление углеродных тканых наполнителей полотняного и саржевого переплетения шириной 1000 мм для ПКМ: ВТкУ-2.200, ВТкУ-2.280, ВТкУ-3, ВТкУ-2.200Т;
- изготовление котонизированного льняного волокна, целлюлозного волокна, химическая модификация целлюлозы, формирование сверхлегких смесевых материалов на основе кварцевого и базальтового волокон с применением котонизированного льняного волокна, приготовление и иглопробивная обработка смеси высокотемпературных оксидных волокон и котонизированного льняного волокна, изготовление прекурсоров оксида циркония ОХЦ-В, оксида алюминия.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.pф; www.viam.ru; vetc.viam.ru



ГЦКИ ВИАМ
ИМ. Г.В. АКИМОВА –
НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»



ЕДИНСТВЕННЫЙ В РОССИИ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
КЛИМАТИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ, ПОЗВОЛЯЮЩИЙ
В УСЛОВИЯХ МОРСКОГО КЛИМАТА ПРОВОДИТЬ
КОМПЛЕКСНЫЕ ИСПЫТАНИЯ МАТЕРИАЛОВ,
ЭЛЕМЕНТОВ КОНСТРУКЦИЙ И ИЗДЕЛИЙ,
А ТАКЖЕ ОТРАБОТКУ СИСТЕМ ЗАЩИТЫ
ОТ КОРРОЗИИ, СТАРЕНИЯ
И БИОПОВРЕЖДЕНИЙ.



**Основные
показатели:**

2118 м²

площадь лабораторно-
исследовательского
корпуса

>100

единиц высокоточного
измерительного и испыта-
тельного оборудования

1100 м²

площадь атмосферного
испытательного полигона

200 м²

площадь
силового пола

По климатическим признакам центр расположен в зоне умеренно теплого климата с мягкой зимой (ГОСТ 16350) и повышенной коррозионной агрессивностью атмосферы (9 баллов по ГОСТ 9.039, С3 по ISO 9223).

Лабораторные исследования:

	Прочностные испытания	
	Методы неразрушающего контроля	
	Металлография	
	Электрохимия и исследование покрытий	
	Искусственный климат	
	Испытания при отрица- тельных температурах и тепловом ударе	
	Температурные испытания	
	Аналитическая лаборатория	

Атмосферный испытательный полигон:

	Открытая площадка – до 10000 образцов одновременно	
	Площадка под навесом – до 1000 образцов одновременно	
	Силовой пол с нагрузкой до 500 МПа	
	Площадка для испытаний узлов и конструкций – 288 м²	
	Испытания при одновременном воздействии климатических факторов и статических, динамических, в том числе циклических, нагрузок	
	Метеостанция СКМП-2, работающая в непрерывном автоматическом режиме	

МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- комплексные испытания на коррозию, старение и биоповреждения металлических и полимерных материалов и конструкций в условиях атмосферы приморского климата, в том числе при воздействии статических и динамических нагрузок, а также в морской среде;
- изучение, отработку способов и средств защиты от коррозии и старения, определение стойкости конструкций и изделий из металлических и неметаллических материалов к воздействию коррозии, старения – для обоснования возможности использования их в изделиях перспективной техники;
- исследования по установлению обоснованных сроков службы с учетом климатических районов эксплуатации изделий.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.pф; www.viam.ru; gcki.viam.ru

ТРЕБОВАНИЯ К РУКОПИСИ СТАТЬИ ПРИ ПОДГОТОВКЕ К ИЗДАНИЮ

1. Рукопись предоставляется в Редакционно-издательский отдел НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ на бумажном и электронном носителях (программное обеспечение не ниже Windows'2003).

2. На рукопись должно быть оформлено Экспертное заключение о возможности опубликования в открытой печати.

3. Рукопись должна быть подписана всеми авторами статьи.

4. К каждой рукописи на отдельной странице на русском и английском языках предоставляется реферат (объемом 500–600 знаков, включая пробелы), в котором кратко излагается основное содержание работы, и ключевые слова.

5. Фамилии авторов и название статьи должны иметь перевод на английский язык.

6. К рукописи должен быть приложен список авторов с указанием фамилии, имени, отчества (полностью), должности, номера телефона и адреса электронной почты.

7. Рекомендуются следующая структура рукописи:

- заголовок статьи;
- сведения об авторах;
- реферат;
- ключевые слова;
- введение;
- материалы и методы;
- результаты;
- обсуждение и заключения;
- благодарности (при необходимости);
- список литературы.

8. Рекомендуемый объем рукописи от – 15 000 до 30 000 знаков, включая пробелы.

9. Основные технические параметры рукописи:

- шрифт – Times New Roman;
- размер шрифта – 12;
- интервал – 1,5;
- поля: верхнее – 2; нижнее – 2,5; левое – 2,5; правое – 2,5;
- автоматическая расстановка переносов;
- набор формул в Microsoft Equation 3.0;
- штриховые рисунки должны быть выполнены в программе Microsoft Power Point или Microsoft Excel. На каждый рисунок должна быть ссылка в тексте;
- микроструктуры, фотографии приборов, оборудования должны быть представлены в электронном виде в программе Photoshop JPEG;
- размер иллюстраций не должен превышать формат А4;
- таблицы должны быть выполнены в программе Microsoft Word, пронумерованы и иметь тематические заголовки. На каждую таблицу должна быть ссылка в тексте;
- единицы измерения физических величин должны быть приведены в системе СИ.

10. Форма подачи рукописи:

- текст на бумажном носителе и в электронном виде отдельным файлом;
- пронумерованные рисунки на бумажном носителе и в электронном виде отдельными файлами;
- пронумерованные подписи к рисункам на бумажном носителе и в электронном виде отдельным файлом.

11. Список литературы, завершающий рукопись, должен быть тщательно выверен и унифицирован в соответствии с ГОСТ 7.0.5–2008.

Список литературы должен включать не менее 15 источников.

Последовательность ссылок в тексте должна строго соответствовать последовательности приведенного списка литературы.

Ссылки на неопубликованные работы (отчеты научно-исследовательских учреждений и заводов, стандарты предприятия и т. п.) не допускаются.

Допускается не более одной ссылки на работы, принятые к печати, с указанием номера издания, в котором планируется публикация.

Соблюдение данных правил облегчает работу научного редактора, рецензента и редактора, ускоряет подготовку статьи к печати.

По рекомендации научного редактора или рецензента статья может быть направлена авторам на доработку. После доработки авторы должны представить в редакцию первоначальный и доработанный варианты статьи с ответами на все вопросы и замечания научного редактора или рецензента.

Статья, находящаяся на доработке у авторов более одного месяца, рассматривается и принимается к публикации как вновь поступившая.

ТРУДЫ ВИАМ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09
E-mail: admin@viam.ru
www.ВИАМ.РФ; www.viam.ru