

## Материаловедение

УДК 621.762

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ ВЫСОКОСКОРОСТНЫМ ПОТОКОМ ДИСКРЕТНЫХ ЧАСТИЦ, РАЗОГНАННЫХ ЭНЕРГИЕЙ ВЗРЫВА КАНАЛЬНЫХ ЗАРЯДОВ, И ДРУГИМИ ДИНАМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ**

***С.Е. Алексеенцева, А.Л. Кривченко***

Самарский государственный технический университет  
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

*Исследованы различные ударно-волновые схемы динамической обработки металлов высокоскоростным потоком дискретных частиц. Исследована микроструктура и прочностные характеристики матрицы. Сделана оценка проникающей способности частиц при различных динамических режимах нагружения металлов и сплавов. Выявлено влияние значений параметров динамического нагружения и ударно-волновых схем на возможность аномально глубокого проникания в материалы порошковых частиц, метаемых за счет энергии взрыва. Даны сравнительные оценки однородности обработки материалов частицами при различных схемах динамического нагружения.*

***Ключевые слова:*** поток дискретных частиц, динамическое микролегирование, высокоскоростное метание, давление соударения, ударные волны, деформация.

Одним из перспективных инновационных направлений является аномально глубокое проникание в материалы дискретных частиц, приобретающих энергетический импульс за счет воздействия плазмы, ударной волны, электрических и магнитных полей и др. [1]. Среди данных методов эффект сверхглубокого проникания частиц (СГПч), разогнанных ударной волной, дает максимально большие глубины проникания частиц – до 1000 диаметров ударников при условии, что обработка ведется потоком частиц, а максимально глубокое проникание обеспечивается в интервале дисперсности частиц от десятка до сотен микрометров и скоростей метания от ~1 до 3 км/с при давлении соударения около 15 ГПа [2].

Эффект СГПч реализуется путем метания частиц по двум основным ударно-волновым схемам: расположение порошковой навески частиц в кумулятивной выемке заряда взрывчатого вещества (ВВ) [2] и торцевое метание частиц [3].

В данной работе авторами выявлено также аномально глубокое проникание дискретных частиц, разогнанных энергией взрыва канальных зарядов ВВ, и другие особенности методов обработки металлов и сплавов высокоскоростным потоком частиц.

---

*Светлана Евгеньевна Алексеенцева (к.ф.-м.н.), доцент кафедры «Технология твердых химических веществ».*

*Александр Львович Кривченко (д.т.н., доц.), профессор кафедры «Защита в чрезвычайных ситуациях».*

## Методика исследования

Изучение структуры и свойств материалов, подвергнутых ударно-волновой обработке высокоскоростным потоком дискретных частиц, разогнанных канальным зарядом ВВ, проводилось на модельном материале – техническом железе.

В качестве материала частиц использованы порошки высокопрочных соединений и элементов  $TiB_2$ ,  $TiC+Ni$  средней дисперсностью от 10 до 160 мкм, позволяющих внести упрочняющий эффект для исходной матрицы.

Концентрация проникающих частиц была определена на рентгеновском микроанализаторе Superprobe JСХА – 733, чувствительность которого достигает 0.0001 % концентрации элементов по массе, что позволяет определять частицы дисперсностью до 0.5 мкм.

Элементный химический состав участков матрицы железа осуществлялся методом микрорентгеноспектрального анализа на растровом электронном микроскопе Jeol JSM-6390A с приставкой Jeol JED-2200. Концентрацию компонентов определяли как среднее значение из 4 ÷ 5 локальных измерений на различных участках матрицы послойно.

Микротвердость матрицы железа после обработки и в исходном состоянии определялась на микротвердомере ПМТ-3.

Подготовка шлифов матрицы для исследований включает операции шлифования и полирования, обеспечивая микротвердость  $Ra \leq 0.32$  мкм. Для выявления микроструктуры матрицы проведено травление шлифов в 3%-м водном растворе  $HNO_3$ . Исследование микроструктуры проведено с использованием оптического микроскопа.

## Результаты исследований

Метод упрочняющей обработки металлов и сплавов потоком порошковых частиц, разогнанных энергией взрыва канальных зарядов ВВ, с целью упрочнения и повышения износостойкости поверхности изделий достаточно известен. В данной работе проведены исследования проникающей способности частиц и объемного микролегирования матрицы, ее микроструктуры и свойств.

Схема установки, реализующей данный метод, показана на рис. 1.

Заряд ВВ имеет канальную конструкцию с соотношением диаметра канала к диаметру заряда порядка 0.3. Обеспечивает скорость потока 3 – 3.5 км/с при давлении соударения 28 – 30 ГПа.

Для упрочнения были использованы образцы армкожелеза толщиной 6 и 7 мм диаметром 24 мм. Отжиг исходного образца не проводился, так как неоднородные структуры матрицы благоприятствуют аномально глубокому прониканию частиц [2]. Частицы, метаемые по данной схеме, порошкообразные  $TiC$ , плакированный  $Ni$ , и  $TiB_2$  дисперсностью соответственно 160 и 10 мкм.

Проникание частиц в объеме матрицы при обработке  $TiC+Ni$  очень незначительно, отдельные следы наблюдаются с концентрацией до 0.01 %  $Ti$  на глубине 3-4 мм.

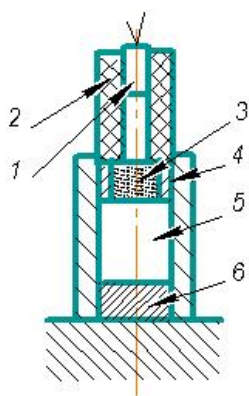


Рис. 1. Схема установки обработки материалов высокоскоростным потоком дискретных частиц, разогнанных энергией взрыва канальных зарядов ВВ:

1 – детонатор; 2 – канальный заряд; 3 – навеска порошковых частиц; 4 – капсула-демпфер навески частиц; 5 – ограничивающий канал; 6 – металлическая матрица

Исследование проникающей способности  $TiB_2$  показало наличие данных элементов на глубине 4-6 мм с концентрацией 0.05 - 0.1 % Ti. На поверхности образца концентрация титана составляет 10-18 %.

После обработки потоком частиц наблюдается значительное измельчение ферритовых зерен с исходного 50-100 мкм до 30-40 мкм в верхних слоях (на глубине 1-2 мм). В направлении от поверхности к тыльной стороне образцов идет уменьшение размеров зерна в среднем на 5 мкм (рис. 2).

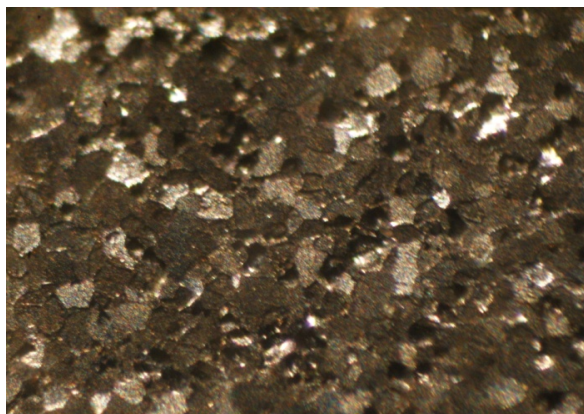


Рис. 2. Микроструктура технического железа, обработанного потоком частиц  $TiB_2$ , которые разогнаны энергией взрыва канальных зарядов ВВ

Прочностные характеристики при данном методе обработки в 3 и более раз увеличивают свои значения по сравнению с исходным состоянием, как видно из рис. 3. Так, микротвердость в приповерхностных слоях составляет 630 МПа и увеличивается на глубине от 4 мм и далее к тыльной поверхности образца.

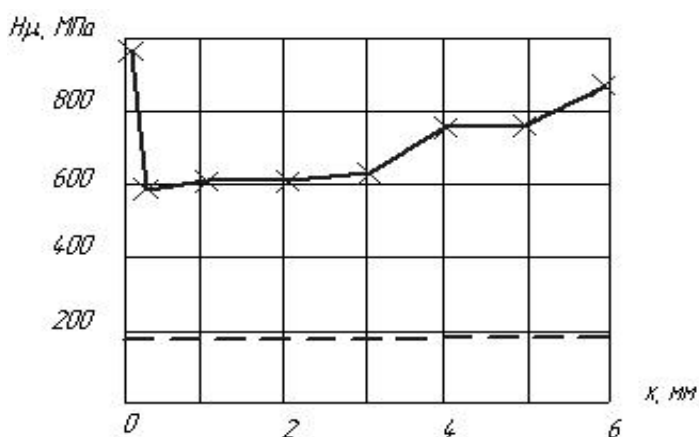


Рис. 3. Изменение микротвердости по глубине образца технического железа, обработанного потоком частиц диборида титана, которые разогнаны энергией взрыва канальных зарядов ВВ

Как видно из рис. 3, показатели микротвердости хорошо коррелируют с данными о наличии проникающих частиц в области повышенной микротвердости. Распространение же только ударной волны в материалах показывает лишь монотонное ос-

лабление действия ударной волны от поверхности вглубь материала и как следствие снижение упрочняющего действия, степени измельчения зерна, значений твердости и прочности [5].

Проведены эксперименты по обработке материалов высокоскоростным потоком дискретных частиц, разогнанных энергией взрыва канальных зарядов ВВ, по двум вариантам: с одинарной и удвоенной массой навески порошков TiC+Ni и TiB<sub>2</sub>. Обработка по 1-му варианту обеспечивает более высокую равномерность плотности распределения микрократеров по поверхности образца, что косвенно характеризует однородность микролегирования (рис. 4, 5).

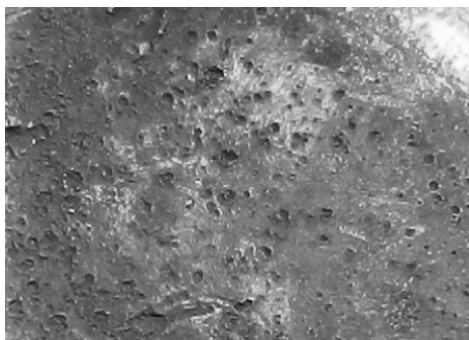


Рис. 4. Поверхность образца технического железа, обработанного потоком частиц диборида титана, которые разогнаны энергией взрыва канальных зарядов ВВ

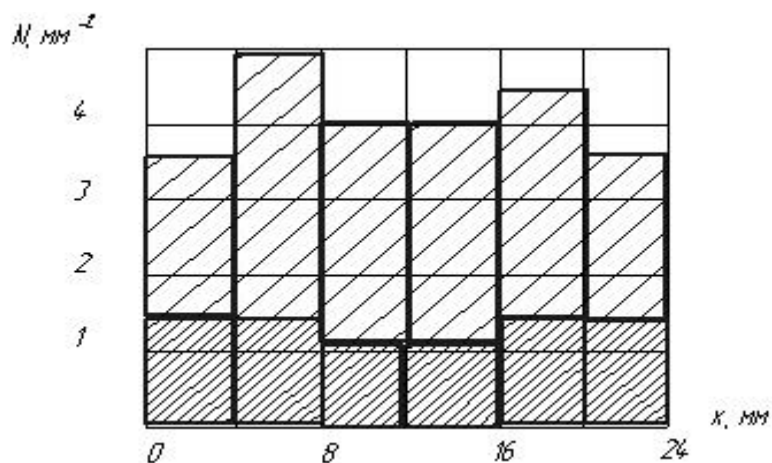


Рис. 5. Распределение микрократеров на поверхности образца железа, обработанного потоком частиц диборида титана, которые разогнаны энергией взрыва канальных зарядов ВВ:

 кратеры размером ~100 мкм; 
  кратеры размером ~200-300 мкм

Таким образом, обработка материалов высокоскоростным потоком порошковых частиц, разогнанных энергией канальных ВВ, обеспечивает аномально глубокое проникание частиц и может быть использована для разработки композиционных дисперсноупрочненных материалов.



Кроме того, распределение микрократеров на поверхности материалов, обработанных высокоскоростным потоком частиц, мало изучено в других динамических схемах, хотя значительно влияет на качество обработки. Так, имеется сверхглубокое проникание частиц по ударно-волновой схеме торцевого метания частиц через воздушный зазор [3]. Данная схема реализуется в рамках указанных выше режимов СГПч (рис. 6).

Проведены исследования возможности реализации эффекта аномально глубокого проникания частиц под различными углами обстрела дискретными частицами углеродистой стали (0.8 % С). Углы обстрела – это направление обстрела соосно оси образца ( $0^\circ$ ) и под углом между направлением обстрела и осью образца  $30^\circ$  и  $45^\circ$  [4].

Произведено метание частиц вольфрама дисперсностью около 10 мкм и нитридом титана средней дисперсностью 40 мкм. Проникающая способность частиц вольфрама составляет около 17 мм при всех углах обстрела, а нитрида титана – 15 мм.

Основное отличие в микроструктуре и свойствах, которые наблюдаются при различных углах обстрела, – это наличие значительных максимумов микротвердости в центральной части образцов для углов метания  $0^\circ$  и  $30^\circ$  и выравнивание значений микротвердости по всей площади поперечного сечения матрицы при углах метания  $45^\circ$ . Максимальный размах в увеличении микротвердости в центре наблюдается на глубине 4 мм (табл. 1).

Данные изменения объясняются жестким ударным взаимодействием высокоскоростных элементов при нормальном соударении (или небольших углах обстрела) и формировании боковых отраженных волн разрежения, которые снижают эффект упрочнения у боковой поверхности.

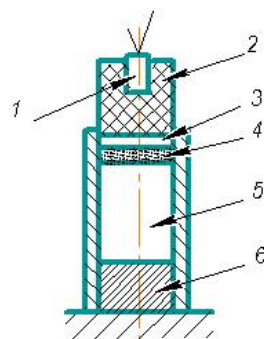


Рис. 6. Схема установки обработки материалов высокоскоростным потоком дискретных частиц, метаемых торцевой поверхностью заряда ВВ через воздушный зазор: 1 – детонатор; 2 – заряд; 3 – воздушный зазор; 4 – навеска порошковых частиц; 5 – ограничивающий канал; 6 – металлическая матрица

Таблица 1

**Изменение микротвердости стальной матрицы в зависимости от угла метания высокоскоростным потоком дискретных частиц**

Углы метания частиц	Метание частиц вольфрама			Метание частиц нитрида титана		
	max $H_{\mu}$ , МПа, в центре среза	min $H_{\mu}$ , МПа, у боковой поверхности	$\Delta H_{\mu}$ , МПа	max $H_{\mu}$ , МПа, в центре среза	min $H_{\mu}$ , МПа, у боковой поверхности	$\Delta H_{\mu}$ , МПа
$0^\circ$	2300	2150	150	2500	1950	550
$30^\circ$	2400	2250	150	2950	2000	950
$45^\circ$	2350	2250	100	2600	2250	350

\*Исходная микротвердость составляет  $H_{\mu} = 1800$  МПа.

При метании с большими углами обстрела реализуется удар по касательной, который при значениях более  $45^\circ$  может приводить даже к рикошету, скольжению отдельных частиц по поверхности. При больших углах метания частиц имеет место также сглаживающее действие интерференции падающей ударной волны и боковой отраженной волны, которое выравнивает прочностные свойства материала по всему

поперечному сечению образцов.

Объемное микролегирование металлов и сплавов по ударно-волновой схеме торцевого метания частиц через воздушный промежуток [3] реализует эффект СГПч и обеспечивает достаточно однородное поле кратерообразования, особенно мелких кратеров (рис. 7), которое характеризует поле распределения проникающих частиц при метании по нормали.

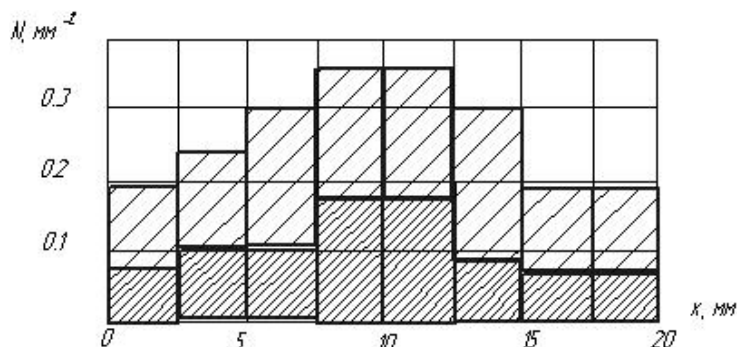


Рис. 7. Распределение микрократеров на поверхности образцов железа, обработанного путем торцевого метания через воздушный промежуток потока частиц вольфрама:

 кратеры размером ~200 мкм;
  кратеры размером ~500 мкм

Не изучалось распределение микрократеров при метании порошковых частиц в металлические матрицы по первой схеме СГПч-зарядом взрывчатого вещества, в нижнем срезе которого располагается навеска порошка в кумулятивной выемке [2]. Но изучен процесс формирования кумулятивной струи в ускорителе порошковых частиц, изначально используемый С.М. Ушеренко с сотрудниками (рис. 8).



Рис. 8. Ускоритель порошковых частиц для реализации эффекта СГПч:  
 а – конструкция ускорителя, б – формирование потока частиц

Экспериментально рентгеноимпульсной фотосъемкой определено развитие потока частиц [6]. Через 30 мкс после инициирования заряда ВВ четко видно формирование всех составляющих кумулятивной струи – это струя, пест и основная масса частиц (воронка). При этом скорость струи ~1600 м/с, скорость основной массы ~800 м/с. В данном временном диапазоне 10-30 мкс проводится обработка металлов и сплавов для достижения СГПч.

В целом разработка технологий динамического объемного микролегирования металлов и сплавов за счет аномально глубокого проникания дискретных порошковых частиц опирается на возможности различных ударно-волновых схем по режимам метания частиц, давлению и времени соударения частиц с матрицей, равномерности плотности распределения частиц при взаимодействии с поверхностью матрицы (кратерообразования) и распределении концентрации проникших частиц. Обработка материалов с использованием канальных зарядов находит свое место среди данных методов (табл. 2).

Из табл. 2 видно, что действительно активное проникание материала метаемых в потоке порошковых частиц идет в интервале скоростей 1-3 км/с и давлений соударения 10-15 ГПа. В верхней скоростной границе имеем небольшую концентрацию проникших частиц, но хороший эффект упрочнения (см. рис. 3).

Таблица 2

**Характеристики ударно-волновых схем обработки матрицы технического железа высокоскоростным потоком порошковых частиц**

Ударно-волновая схема нагружения матрицы	Скорость частиц, км/с	Давление соударения потока частиц с матрицей, ГПа	Скорость деформирования матрицы, с <sup>-1</sup>	Концентрация проникающих частиц, % масс.	Коэффициент увеличения микротвердости матрицы
Метание частиц кумулятивной струей (СГПЧ)	1 – 3	10 – 15	10 <sup>6</sup>	1.3 – 1.7*	1.2 – 1.4
Торцевое метание через воздушный зазор	1 – 2.5	10 – 12	10 <sup>6</sup>	0.8 – 0.9	1.2 – 1.3
Метание частиц канальными зарядами ВВ	3 – 3.5	28 – 30	10 <sup>7</sup>	0.05 – 0.1	3 – 4

\*Максимальные значения по данным [2].

Данный интервал динамических режимов нагружения материалов около 10 – 30 ГПа обоснованно выделяется в большом объеме исследовательских работ, проводимых разными авторами по высокоскоростному динамическому нагружению металлов. Так, зафиксировано, что давление ударной волны порядка 30 ГПа и более является некоторой границей – это максимум микротвердости или незначительное уменьшение для ряда металлов [7]. Воздействие ударной волны на металлы в интервале 30 – 50 ГПа для многих металлов уже не повышает упрочнения. В данном интервале давлений также идет «замораживание» коэффициента массопереноса [7].

Таким образом, целостная задача дисперсионного упрочнения материалов может решаться формированием оптимальных условий по совокупности необходимой доли объемного микролегирования материалов и в целом упрочнения за счет использования той или иной динамической схемы нагружения.

### Выводы по работе

1. Выявлено аномально глубокое проникание порошковых частиц на глубину 400 – 600 диаметров частиц при обработке технического железа потоком дискретных частиц TiV<sub>2</sub> при скорости метания 3 – 3.5 км/с, давлении соударения ~30 ГПа путем метания частиц энергией взрыва канальных зарядов ВВ.

2. Исследования микроструктуры и прочностных свойств технического железа показали увеличение микротвердости в 3 и более раз от исходного значения, измельчение зерна до – 10 – 20 мкм.

3. Проведена оценка ударно-волновых систем обработки металлов и сплавов потоком порошковых дискретных частиц, показывающая проникающую способность частиц в данных схемах обработки и некоторые технологические преимущества по однородности воздействия потока на матрицы.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Физическая мезомеханика деформируемого твердого тела как многоуровневой системы. II. Явление взаимного проникания частиц разнородных твердых тел без нарушения сплошности под воздействием концентрированных потоков энергии / В.Е. Панин, А.В. Панин, Д.Д. Моисеенко, А.Д. Шаляпин, Ю.С. Авраамов, В.И. Кошкин // Физическая мезомеханика. – 2006. – Т. 9. – № 4.
2. Ушеренко С.М. Сверхглубокое проникание частиц в преграды и создание композиционных материалов / С.М. Ушеренко. – Минск: НИИ импульсных процессов, 1998. – 210 с.
3. Aleksentseva S.E., Krivchenko A.L. Materials for the biomedicine, received by processing metals the high-speed stream of the discrete the particles, generated by the shock wave // Shock Waves in Condensed Matter: Proc. of Int. Conf. – Kiev, Ukraine, 16-21 September, 2012, p. 435-438.
4. Петров Е.В., Кривченко А.Л., Кирсанов Р.Г. Особенности взаимодействия потока частиц с металлической преградой при различных углах падения // XI Харитоновские тематические научные чтения: тез. докл. межд. конф. «Экстремальные состояния вещества. Детонация. Ударные волны», 16-20 марта, Саров, 2009. – С. 272-275.
5. Дерибас А.А. Физика упрочнения и сварки взрывом. – Новосибирск: Наука, 1980. – 222 с.
6. Роман О.В., Андилевко С.К., Дыбов О.А. Осесимметричный взрывной ускоритель с конической выемкой, заполненной порошком // Инженерно-физический журнал. – 2000. – Т. 73. – № 4.
7. Бекренёв А.Н., Эштейн Г.Н. Последеформационные процессы высокоскоростного нагружения. – М.: Металлургия, 1992. – 159 с.

*Статья поступила в редакцию 2 марта 2013 г.*

## ANALYSIS OF CHARACTERISTICS OF METALS AND ALLOYS PROCESSING WITH THE HIGH-SPEED STREAM OF DISCRETE PARTICLES DISPERSED BY EXPLOSION ENERGY OF THE CHANNEL CHARGES AND OTHER DYNAMIC METHODS

**S.E. Aleksentseva, A.L. Krivchenko**

Samara State Technical University  
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100

*The paper deals with the problems related to various shock-wave schemes of dynamic processing of metals with a high-speed stream of discrete particles. The microstructure and durability of a matrix has been investigated. The estimation of penetrating ability of particles has been made at various dynamic modes of metals and alloys processing. The study shows the influence of parameters of dynamic loading and shock-wave schemes on possibility of anomalously deep penetration of powdered particles dispersed by explosion energy. The paper also gives comparative estimations of uniformity of materials processing with particles at various dynamic schemes.*

**Keywords:** *Stream of discrete particles, dynamic processing, high-speed throwing, pressure of impact, shock waves, deformation*

---

*Svetlana E. Aleksentseva (Ph.D. (Phys.& Math.)), Associate professor.  
Alexander L. Krivchenko (Dr. Sci. (Techn.)), Professor.*

## **ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ СМЕШИВАНИЯ ПОРОШКОВ НА СТРУКТУРУ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО СПЛАВА ВК10С**

*Д.А. Захаров<sup>1</sup>, А.В. Сальников<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Самарский государственный технический университет  
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

<sup>2</sup> ОАО «Волгабурмаш»  
443004, г. Самара, ул. Грозненская, 1  
E-mail: zaharov.Dmi@yandex.ru, zaharof\_@mail.ru

*Исследовано влияние времени смешивания шихты исходных порошков карбида вольфрама и кобальта на свойства и структуру спеченного твердого сплава ВК10С. Установлено оптимальное время смешивания шихты для бурового сплава ВК10С на основе высокотемпературного карбида вольфрама.*

**Ключевые слова:** процесс смешивания-размола, аттритор, высокотемпературный карбид вольфрама, лабораторный помол, спекание, микроструктура.

Одной из основных операций в изготовлении твердосплавных изделий, существенно влияющей на их качественные характеристики, является операция смешивания порошков карбида и металла-связки. Эту операцию часто называют размолом, что не совсем правильно, так как ее основным назначением является получение однородной смеси порошков в пределах микрообъемов за счет тонкого смешивания компонентов, сопровождающегося измельчением составляющих. Это достигается истирающим действием шаров при их движении внутри вращающегося барабана. В качестве размольных тел применяют твердосплавные шары различных размеров. Традиционным способом приготовления твердосплавных смесей группы ВК является смешивание в жидкой среде порошков карбида вольфрама и кобальта в течение длительного времени в шаровых мельницах, футерованных твердым сплавом [1-2]. В качестве жидкой среды обычно используются спирт, ацетон и изогексан. Есть примеры использования воды в качестве жидкой среды при изготовлении твердосплавных смесей. Для получения твердосплавной смеси хорошего качества в шаровых мельницах необходимо производить операцию смешивания в течение 12-48 часов. При смешивании в аттриторах оптимальный набор свойств достигается менее чем через 8-10 часов. Последнее объясняется тем, что, во-первых, в конструкции аттритора имеется вал с твердосплавными лопастями, который приводит в движение массу шаров и пульпы; во-вторых, пульпа с помощью насоса постоянно циркулирует по объему аттритора. Все это позволяет значительно интенсифицировать процесс смешивания по сравнению с шаровыми мельницами.

Цель данной работы – изучение зависимости однородности структуры и физико-механических свойств твердых сплавов WC-Co от времени смешивания-размола в условиях производства ОАО «Волгабурмаш».

Для проведения данной опытной работы была выбрана промышленная партия твердосплавной смеси сплава ВК10С на основе высокотемпературного карбида вольфрама (с температурой карбидизации свыше 1800 °С) марки WC7 (средний размер зерна карбида 6-8 мкм) партия 31 производства ЗАО «Вольфрам» (Брянск) [3].

---

*Дмитрий Александрович Захаров, аспирант.*

*Александр Владимирович Сальников, главный металлург ОАО «Волгабурмаш».*

Основные свойства карбида вольфрама данной партии: содержание общего углерода  $C_{\text{общ}} = 6,09\%$  (масс.), средний размер частиц по Фишеру – 7,9 мкм.

Дополнительно проводился анализ среднего размера частиц по Фишеру после 1 часа лабораторного помола – 5,2 мкм. Методика лабораторного помола: образец порошка карбида вольфрама массой 100 г. загружается в стеклянную лабораторную банку вместе с вольфрамовыми стержнями. Затем банка с загруженным в нее порошком и стержнями помещается на валки лабораторной установки и вращается со скоростью 100 об/мин. После обработки в течение часа процесс останавливается, содержимое банки выгружается на сетку, где порошок отделяется от стержней. Затем выполняется анализ порошка на средний размер частиц по Фишеру. Уменьшение среднего размера по сравнению с исходным позволяет судить о прочности зерен порошка карбида вольфрама. На основе этого результаты лабораторного помола вводятся в технические условия на поставку порошка карбида вольфрама.

Исследование влияния времени размола проводилось на четырех партиях исходной смеси 10 % кобальта с 90 % карбида вольфрама массой 200 кг каждая. Подготовленные смеси последовательно загружались в один и тот же атритор фирмы Tisoma мод. RМК-250 с разным временем размола-смешивания. Полученным смесям с разным временем смешивания присваивались свои номера партии. После распыления смесей в установке сушки распылением отбирались образцы смесей для получения данных о свойствах и однородности структуры твердого сплава после спекания. Партии смесей ВК10С № 146, 148, 150 и 152 отличались только по времени размола: 4, 5, 6 и 7 часов соответственно.

Из этих смесей прессовались и затем спекались в вакуумно-компрессионных печах фирмы ALD как зубки для вооружения буровых шарошечных долот, так и образцы для исследования свойств твердого сплава. Режим спекания: спекание в вакууме с пониженным давлением аргона  $10^3$  Па при температуре 1420 °С с последующей подачей высокого давления аргона 3 МПа.

Исследование проводилось на материале зубков и образцов. Результаты исследования свойств и микроструктуры показаны в табл. 1

Из приведенных в таблице результатов видно, что физико-механические свойства минимально соответствуют техническим требованиям уже с 4 часов размола, но они, в частности значения твердости и предела прочности на изгиб, заметно возрастают с увеличением времени размола. В то же время требования по микроструктуре для сплава ВК10С начинают выполняться только с 7 часов размола.

Анализ микроструктуры выполнялся на подготовленных образцах с помощью аппаратного комплекса системы анализа изображения, состоящего из металлографического микроскопа фирмы «Цейс», цифровой камеры и компьютера с программным обеспечением СИАМС-700.

При времени размола 4 часа полученная структура твердого сплава имеет довольно неоднородный характер с неравномерным распределением зерна. В образце сплава ВК10С-146 в зубке R4757 при увеличении  $\times 800$  обнаружился участок компандирования (скопления кобальтовой фазы) размером 18 мкм.

В образце сплава ВК10С-150 с 6-ти часовым временем размола при увеличении  $\times 800$  в структуре присутствовало довольно большое количество отдельных крупных зерен карбида вольфрама и их скоплений.

В образце сплава ВК10С-152 (7 часов размола) в зубке R6195 при увеличениях  $\times 800$  и  $\times 1600$  наблюдалась наиболее однородная структура твердого сплава с достаточно ровным набором зерен карбида вольфрама.

Аналогичная работа проводилась и для твердосплавной смеси из высокотемпературного карбида вольфрама WC7 партии 144 производства ОАО «Победит».

Таблица 1

**Физико-механические свойства (ФМС) и микроструктура твердосплавных изделий из сплава ВК10С**

Марка сплава – № партии (время размола)	Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Твердость HRA	Коэрцитивность $H_c$ , Эрстед	Магнитное насыщение $M_s$ , Г/ГСо	Отклонения по структуре	Предел прочности на изгиб $\sigma_{изг}$ , кгс/мм <sup>2</sup>
ВК10С-146 (4 часа)	14,52	86,9-87,8	85	148	Компаундирование размером до 16 мкм	246
ВК10С-148 (5 часов)	14,51	87,1-87,7	85	148	Компаундирование размером до 10 мкм	271
ВК10С-150 (6 часов)	14,52	87,2-88,0	81	147	Скопление крупных кристаллов размером 64×48 (25) мкм	257
ВК10С-152 (7 часов)	14,51	87,8-88,1	87	149	Отсутствуют	279
Тех. треб-я по ФМС для сплава ВК10С*	14,43-14,63	87,6-88,4	70-90	140-160		>245
Тех. треб-я по микроструктуре для сплава ВК10С*	Не допускается наличие в микроструктуре компаундирования, сегрегации, а также $\eta$ -фазы по ГОСТ 9391-80. Допускается скопление крупных кристаллов с размером наибольшего кристалла в скоплении (указан в скобках после размера скопления) $\leq 20$ мкм. Допускается наличие больших кристаллов размером $\leq 40$ мкм.					

\*Технические требования для сплава ВК10С приведены согласно стандарту предприятия.

Основные свойства карбида вольфрама данной партии: содержание общего углерода  $C_{общ} = 6,08$  % (масс.), средний размер частиц по Фишеру – 7,16 мкм, средний размер частиц по Фишеру после 1 часа лабораторного помола – 4,6 мкм.

Здесь проводилось прессование и затем спекание как зубков, так и образцов для определения физико-механических свойств в вакуумно-компрессионной печи ALD по режимам, приведенным выше.

Физико-механические свойства и микроструктура зубков и образцов представлены в табл. 2.

На изображениях микроструктуры образцов со временем размола 5 и 6 часов соответственно при увеличениях  $\times 800$  наблюдалось присутствие большого количества отдельных крупных зерен карбида вольфрама и их скоплений, т. е. не совсем однородная структура. А для времени размола 7 часов получается однородная структура твердого сплава с достаточно ровным набором зерен карбида вольфрама.

Полученные результаты работы показывают, что за оптимальное время размола для твердосплавной смеси ВК10С следует принять 7 часов, при котором свойства и структура изученного сплава получаются наилучшими. Это можно объяснить тем, что в процессе мокрого размола до определенного момента зерна карбида вольфрама измельчаются, а в последующее время происходит в основном смеси-



вание порошков карбида и кобальта. За счет этого образуется более однородная структура.

Таблица 2

**Физико-механические свойства и микроструктура зубков и образцов из сплава ВК10С**

Марка сплава – № партии (время размола)	Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Твердость HRA	Коэффициент $H_c$ , Эрстед	Магнитное насыщение $M_s$ , Г/ГСо	Отклонения по структуре	Предел прочности на изгиб $\sigma_{изг}$ , кгс/мм <sup>2</sup>
ВК10С-84 (5 часов)	14,47	87,9	84	146	Большой кристалл размером 41 мкм	204
ВК10С-84.01 (6 часов)	14,51	87,9-88,0	83	147	Скопление крупных кристаллов размером 58×39 (26) мкм	256
ВК10С-84.02 (7 часов)	14,51	87,8-88,1	78	148	Отсутствуют	275
Тех. треб-я по ФМС для сплава ВК10С	14,43-14,63	87,6-88,4	70-90	140-160		>245
Тех. треб-я по микроструктуре для сплава ВК10С	Не допускается наличие в микроструктуре компаундирования, сегрегации, а также $\eta$ -фазы по ГОСТ 9391-80. Допускается скопление крупных кристаллов с размером наибольшего кристалла в скоплении (указан в скобках после размера скопления) $\leq 20$ мкм. Допускается наличие больших кристаллов размером $\leq 40$ мкм.					

Увеличение времени смешивания в сочетании со спеканием в вакуумно-компрессионных печах приводит в конечном итоге к получению практически беспористого сплава. Проведение работ по увеличению времени размола до 8 часов и выше не привело к какому-либо значительному повышению качества сплава, а лишь дало увеличение себестоимости готовых твердосплавных изделий.

**Выводы**

1. Исследовано влияние времени смешивания шихты исходных порошков карбида вольфрама и кобальта на свойства и структуру спеченного твердого сплава ВК10С.
2. Установлено, что за оптимальное время смешивания шихты для сплава ВК10С следует принять 7 часов.

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. *Третьяков В.И.* Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов: 2-е изд. – М: Металлургия, 1976. – 527 с.
2. *Панов В.С., Чувиллин А.М., Фальковский В.А.* Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них: Уч. пособие. – 2-е изд., доп. и перераб. – М: МИСИС, 2004. – 464 с.
3. *Сальников М.А.* Разработка буровых твердых сплавов с повышенными характеристиками пластичности и трещиностойкости на основе высокотемпературных карбидов вольфрама: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Самара: СамГТУ, 2009. – 22 с.

Статья поступила в редакцию 2 марта 2013 г.

## PHYSICOMECHANICAL PROPERTIES OF HARD ALLOY WC-CO10%

***D.A. Zaharov<sup>1</sup>, A.V. Salnikov<sup>2</sup>***

<sup>1</sup> Samara State Technical University  
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100

<sup>2</sup> Open Societies «Volgaburmash»  
1, Grozny st., Samara, 443004

*The paper studies the influence of mixing time of initial powders of tungsten and cobalt carbides on the properties and structure of sintered hard alloy WC-CO10%. Optimum mixing time of mix material for drilling alloy WC-CO10% on the basis of high-temperature tungsten carbides is determined.*

***Keywords:*** *a mixing-milling process, attritor, a high-temperature carbide of tungsten, a laboratory milling, sintering, a microstructure.*

## **ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И ТВЕРДОСТИ ЛИТЕЙНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМ AL-SI И AL-SI-CU НА КАЧЕСТВО ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ**

***В.С. Муратов, О.Н. Хамин, О.И. Закопец***

Самарский государственный технический университет  
443100 г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

E-mail: muratov@sstu.smr.ru

*Исследовано качество ионно-плазменных покрытий, наносимых на отливки из алюминиевых сплавов. Проанализированы причины низкого качества покрытий на сплавах, содержащих кремний. Показано, что форсирование охлаждения на стадии кристаллизации сплава и после ее завершения, а также выбор соответствующих режимов термической обработки позволяют достигнуть надлежащего уровня качества покрытий.*

***Ключевые слова:*** ионно-плазменные покрытия, отливки, алюминиевые сплавы, условия кристаллизации, термическая обработка, структура, твердость.

Ионно-плазменная технология нанесения покрытий методом конденсации ионной бомбардировкой (КИБ) весьма перспективна для декорирования отливок из алюминиевых сплавов. Применение получили покрытия из нитрида титана, качественно имитирующие позолоту. Изменяя режимы КИБ, можно обеспечить полное сходство с золотом различных видов и проб. При этом покрытия отличаются высокой прочностью сцепления с поверхностью изделия и повышенной износостойкостью.

Реализация метода КИБ предусматривает очень жесткие требования к качеству поверхности изделий. Прежде всего, это отсутствие посторонних загрязнений (ржавчины, масла, других неметаллических материалов). Особые трудности возникают при нанесении покрытий на отливки, поверхность которых может содержать различные дефекты (поры, шлаковые включения, окисленные трещины).

При нанесении ионно-плазменных покрытий (ИПП) на алюминиевые сплавы поверхность отливок должна иметь определенную структуру и свойства, также определяющие качество их поверхности с точки зрения получения покрытий. Показатели качества поверхности классифицируются на физико-химические и геометрические. К физико-химическим показателям относятся: химический состав, микроструктура, поверхностное напряжение, электродный потенциал, твердость, микротвердость, адгезия, электрические, магнитные и оптические свойства. К основным геометрическим показателям поверхности относятся: макрогеометрия, волнистость, шероховатость, субмикрощероховатость. Качество ИПП на алюминиевых сплавах оценивается, в свою очередь, следующими показателями: толщина, пористость, микротвердость, адгезионная прочность, стойкость при окислении и абразивном износе. Для декоративных покрытий важна также однородность цветовой гаммы по всей поверхности изделия.

---

*Владимир Сергеевич Муратов (д.т.н., проф.), заведующий кафедрой «Материаловедение и товарная экспертиза».*

*Олег Николаевич Хамин (к.т.н., доц.), доцент кафедры «Материаловедение и товарная экспертиза».*

*Оксана Игоревна Закопец, аспирант.*

В представленной работе исследовано качество поверхности отливок из сплавов АК12 (система легирования Al-Si), АК5М2, АК9М2 (система легирования Al-Si-Cu) и АМ6 (система легирования Al-Cu), полученных с использованием метода литья под давлением. Метод литья под давлением зарекомендовал себя как наиболее экономически оправданный в условиях серийного производства и обеспечивающий наилучшие показатели качества поверхности отливок (при прочих равных условиях) перед нанесением ИПП.

Реализована следующая маршрутная технология: получение отливок литьем под давлением; галтовка отливок; предварительное полирование поверхности отливок; финишное полирование поверхности.

Использована литейная машина для литья цветных металлов и сплавов модели 711А07. Галтовку производили на специализированной центробежно-инерционной установке. Применена схема сухой галтовки с наполнителями из пластмассовых шариков и древесных опилок. Варьировались основные параметры галтовки: частота вращения барабанов с отливками  $n$ , об/мин.; длительность галтовки  $t$ , мин. Установлены оптимальные значения параметров галтовки:  $n = 170$  об./мин.;  $t = 40$  мин. Предварительное и финишное полирование поверхности отливок производили на двухскоростной полировальной установке ВПУ-7000. При предварительном полировании: число оборотов полировального круга  $V_1 = 3000$  об./мин.; длительность полирования 5 мин. При финишном полировании:  $V_2 = 7000$  об./мин.; длительность полирования 5 мин.

По мере прохождения этапов технологии измеряли шероховатость поверхности на профилометре с цифровым отсчетом и индуктивным преобразователем модели 296. Шероховатость поверхности после галтовки отливок составила соответственно 0,75; 0,65; 0,7 и 0,6 мкм для указанных выше сплавов. У сплавов первых двух систем (Al-Si, Al-Si-Cu) на поверхности наблюдались более темные, чем основная поверхность, зоны. Затем отливки полировали до шероховатости  $Ra = 0,06$  мкм.

Перед нанесением покрытий отливки подвергались ультразвуковой очистке в мощном водном растворе и в бензине БР-1 с последующей сушкой и протиркой спиртом. После нагрева в сушильном шкафу до температуры 150-200 °С в течение 30 минут отливки помещались в вакуумную камеру.

Нанесение ИПП выполнялось на модернизированной вакуумной установке ННВ-6.6 И1 по методу КИБ. В качестве декоративного покрытия наносили титан (имитация хромового и никелевого покрытий) и нитрид титана (имитация золотого цвета).

Толщина ИПП нитрида титана составила 1,5 мкм, пористость для указанных сплавов соответственно 6, 4, 5 и 2 пор на кв. мм. Установлен одинаковый уровень адгезии покрытия на разных сплавах.

На отливках из сплавов первых двух систем (Al-Si и Al-Si-Cu) цвет ИПП оказался неоднородным: имеются темные матовые участки, а также видны четкие светлые участки. На рис. 1 и 2 представлены образцы после нанесения ИПП.

Неоднородность цвета существенно ухудшает товарный вид изделия с ИПП. На отливках из сплава АМ6 цвет покрытия был однородным по всей поверхности.

Повышенная пористость и явная неоднородность цвета ИПП, по нашему мнению, связаны с наличием на поверхности сплавов первых двух систем зон эвтектики ( $\alpha$ -фаза + кремний), и они тем значительнее, чем большее содержание кремния в сплаве. Можно предположить для кремнийсодержащих сплавов алюминия, что при прохождении стадий полирования и последующей ионной очистке поверхности отливок в вакуумной камере произошло разрушение и «растравливание» более хруп-

ких зон эвтектики. В результате в этих зонах изменились такие характеристики поверхности, как шероховатость, электродный потенциал, поверхностные напряжения. Отмеченное создало неодинаковое состояние поверхности отливок при конденсации ИПП. В результате образовалась «пятнистость» поверхности с чередованием матовых (более темных) и светлых участков покрытий, что делает товарный вид изделий с ИПП неприемлемым.

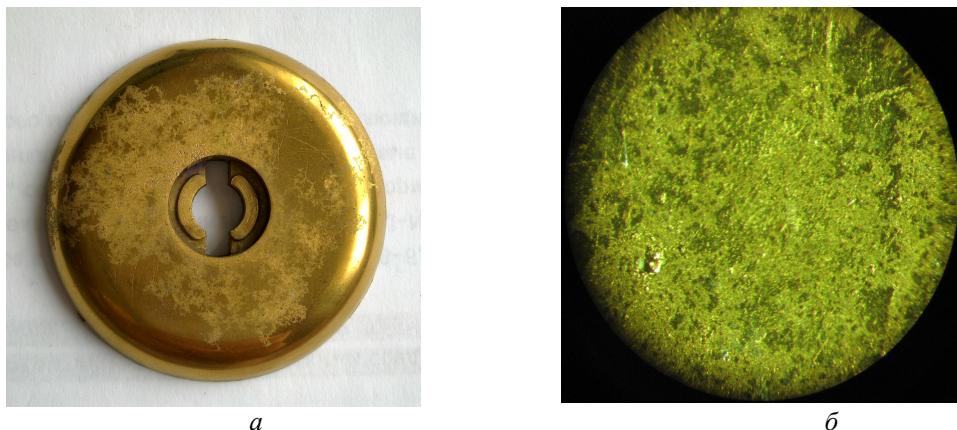


Рис. 1. Сплав АК9М2: *a* – общий вид; *б* –  $\times 60$

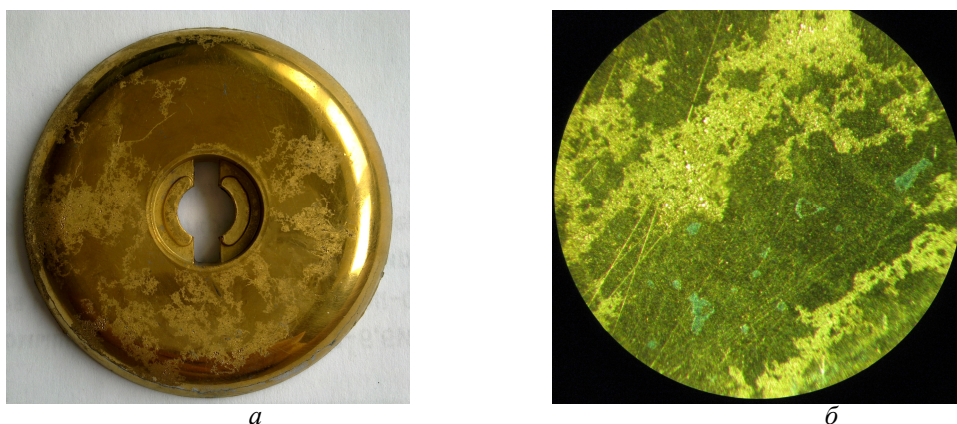


Рис. 2. Сплав АК5М2: *a* – общий вид; *б* –  $\times 60$

В работах [1-3] показано, что микрогеометрия поверхности после операций шлифования и полирования зависит от ее твердости. Наличие загибов микровыступов на поверхности при низкой твердости приводит к скоплению под ними загрязнений даже при тщательной очистке поверхности перед нанесением ИПП, что снижает параметры их качества. Качество ИПП на сплавах системы Al-Si, Al-Si-Cu может быть улучшено за счет измельчения и повышения равномерности кремнийсодержащей эвтектики, а также при увеличении твердости поверхности.

С целью проверки этого исследовано влияние особенностей заполнения формы, скорости охлаждения при кристаллизации и после ее завершения, режимов термической обработки на структуру и свойства литых алюминиевых сплавов АК9 (система легирования Al-Si), АК6М2, АК10М2Н (система легирования Al-Si-Cu).

Скорости кристаллизационного и послекристаллизационного охлаждения в типовой технологии определяются следующими температурно-временными парамет-

рами: заливка расплава с температурой 720-730 °С в металлическую форму (температура формы 250-270 °С); кристаллизация в форме и охлаждение в ней до температуры 250-300 °С; извлечение отливки из формы и охлаждение в контейнерах в течение 2-4 часов до 50 °С или изолированно друг от друга на конвейере (охлаждение на воздухе). При этом скорость охлаждения отливок в процессе кристаллизации достигает значений 300-800 °С/мин, а после ее завершения – от 1-5 °С/мин до 10-20 °С/мин.

Исследуемые варианты охлаждения отливок предусматривают следующие изменения: время выдержки в форме после заливки  $\tau_{\phi}$  либо устанавливается по действующей технологии, либо сокращается в два раза, а после извлечения из формы реализуется охлаждение отливок в воде.

Установлено, что для отливок из сплава АК6М2 длительность кристаллизации ( $\tau_{кр}$ ) составляет 1,3 мин,  $\tau_{\phi}$  по технологии 3,8 мин; для отливок из сплава АК9 –  $\tau_{кр}=1,6$  мин,  $\tau_{\phi}=2,8$  мин; из сплава АК10М2Н –  $\tau_{кр}=0,8$  мин,  $\tau_{\phi}=1,2$  мин. Если  $\tau_{\phi}=3,8$  мин, то температура отливки перед извлечением составляет 250 °С, при  $\tau_{\phi}=1,9$  мин – 500-520 °С. Результаты оценки размеров дендритной ячейки приведены в таблице.

**Размер дендритной ячейки в исследуемых сплавах**

Сплав	$\tau_{кр}$ , мин	$\tau_{\phi}$ , мин	Охлаждение	Размер дендритных ячеек, мкм
АК6М2	1,3	3,8	В контейнере	40 – 44
		3,8	В воде	36 – 39
		1,9	В воде	32 – 34
АК9	1,6	2,8	В контейнере	31 – 35
		2,8	В воде	27 – 30
		1,4	В воде	24 – 26
АК10М2Н	0,8	1,2	В контейнере	32 – 35
		1,2	В воде	25 – 27

Из данных таблицы видно, что к измельчению дендритной структуры приводит повышение температуры начала ускоренного охлаждения и увеличение скорости послекристаллизационного охлаждения. Ускоренное охлаждение в воде обеспечивает и более высокие механические свойства: для сплава АК6М2 при охлаждении в воде  $\sigma_{в}=220-240$  МПа,  $\delta=1,4-2,0$  %, а при охлаждении в контейнере  $\sigma_{в}=197$  МПа,  $\delta=0,8-1,1$  %. Твердость в различных участках отливки составляет в случае охлаждения в контейнере от 710 до 740 МПа, при форсированном охлаждении – от 740 до 800 МПа.

Эффект измельчения структуры и прироста свойств существенно зависит от температуры извлечения отливки из формы. Чем выше температура отливки перед началом охлаждения, тем дисперснее структура и выше свойства в литом состоянии.

Исследованиями [4-6] установлено, что отливки из сплавов систем Al-Si-Cu и Al-Si-Mg, форсированно охлажденные с высоких температур после кристаллизации, имеют не только наиболее высокие свойства после окончательной термообработки – закалки и старения, но и сам процесс распада пересыщенного твердого раствора протекает значительно быстрее. При вариантах обработки с сокращенным в два раза  $\tau_{\phi}$  и форсированным охлаждением в воде после извлечения из формы прирост твердости в процессе старения протекает интенсивно с первых минут и через 60 минут твердость достигает предельной величины. Отливки, полученные по типовому режиму, достигают наибольшую твердость лишь через 2 часа.

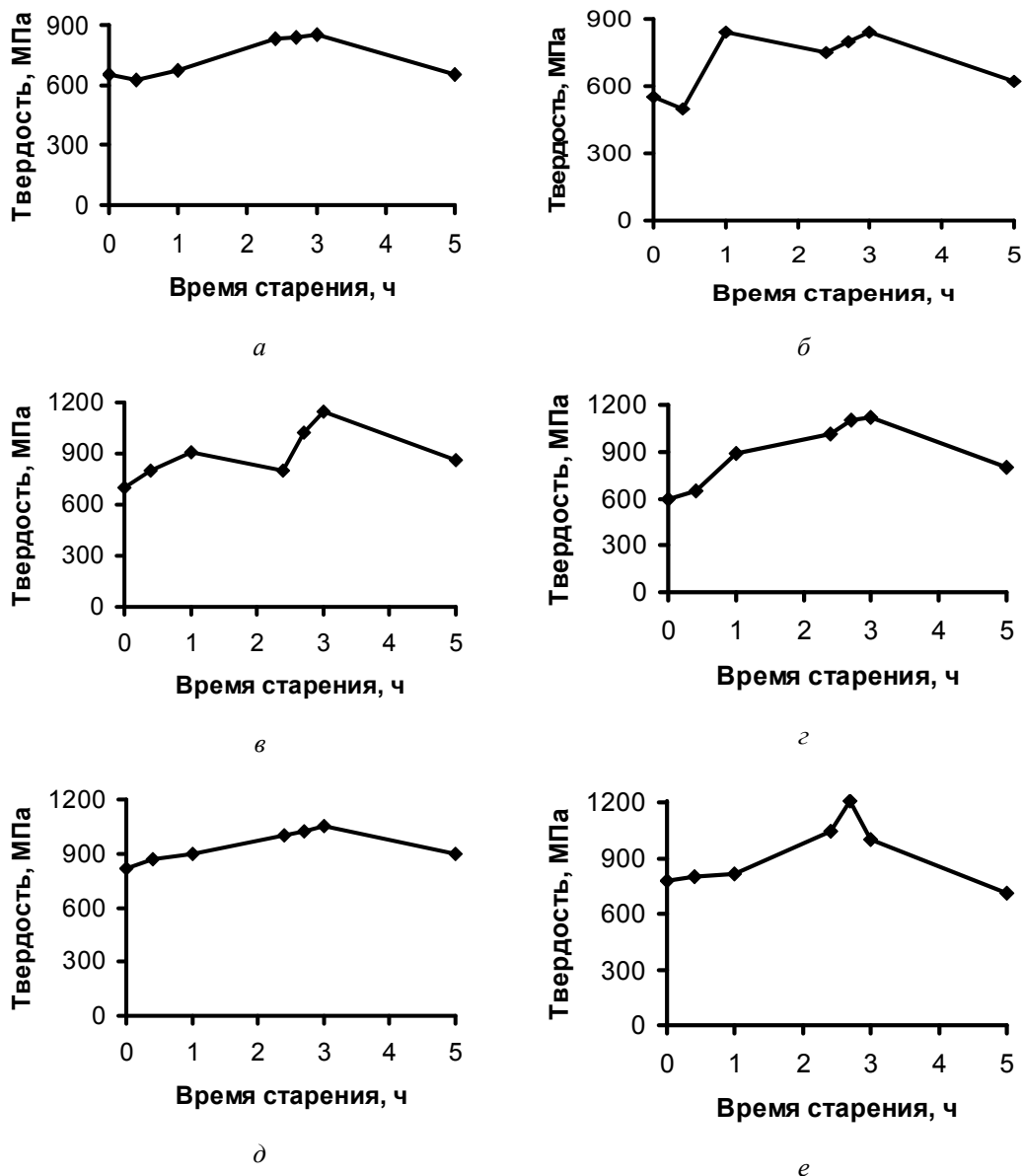


Рис. 3. Кинетика изменения твердости при старении:

*a* – обычное охлаждение, 10 с; *б* – форсированное охлаждение, 10 с;  
*в* – обычное охлаждение, 1 мин; *г* – форсированное охлаждение, 1 мин;  
*д* – обычное охлаждение, 5 мин; *е* – форсированное охлаждение, 5 мин

Известно, что кинетика процесса старения и изменения твердости алюминиевых сплавов определяется степенью неравновесности исходной закаленной структуры. Для установления влияния условий охлаждения при кристаллизации, температуры нагрева и выдержки при закалке на кинетику изменения твердости при искусственном старении реализован дополнительный эксперимент. Используются образцы, вырезанные из форсированно охлажденных отливок и отливок, подвергнутых обычному охлаждению на воздухе. Нагрев сплава под закалку осуществлялся следующим образом: образцы (сплав АК6М2) загружались в печь с температурой 550 °С (темпе-



ратура закалки сплава – 515 °С) и по контактной термопаре проводился контроль за температурой поверхности образца. После достижения поверхностью температуры 515 °С образцы выдерживались ( $\Delta\tau_3$ ) в печи от 10 секунд до 10 минут, что позволяло получать различную степень насыщенности твердого раствора и концентрацию вакансий. При увеличении выдержки происходит рост обоих параметров структуры и увеличение степени неравновесности структуры сплава перед операцией старения. На рис. 3 показано, как изменяется твердость сплава при изменении длительности старения и состояния сплава перед старением. Твердость сплава определялась по методу Виккерса при нагрузке 50 Н. На каждую экспериментальную точку производилось пять замеров. Среднеквадратичное отклонение измерений составляло 15-18 МПа.

Анализ результатов показывает, что твердость сплава в процессе старения меняется немонотонно. Наиболее это характерно для режима с малым  $\Delta\tau_3$ . При увеличении длительности старения при форсированном охлаждении установлено пять стадий снижения и увеличения твердости. Их наличие обусловлено протекающими процессами зонного распада, перехода от зонного к фазовому распаду, преобладания фазового распада коагуляции. Получение высокой твердости сплава имеет место лишь при  $\Delta\tau_3$  не менее 1 мин; лишь такая выдержка обеспечивает необходимую пересыщенность твердого раствора после закалки.

Применение форсированного охлаждения отливок позволяет получить наиболее высокую твердость сплава, причем при сокращении длительности старения по сравнению с режимом охлаждения на воздухе. Так, форсированное охлаждение обеспечивает твердость сплава 1210 МПа при  $\tau_c=2,7$  ч, а обычное охлаждение на воздухе позволяет достигать твердости 1150 МПа при  $\tau_c=3$  ч.

Состояние сплава с повышенными однородностью структуры и твердостью создает условия для эффективного равномерного шлифования и полирования поверхности отливки как подготовительных операций к нанесению ИПП. Это, в свою очередь, позволяет получать ИПП из нитрида титана на отливках из сплавов, содержащих кремний, без явной «пятнистости» поверхности.

## **Выводы**

1. Формирование качественных ионно-плазменных покрытий из нитрида титана методом конденсации ионной бомбардировкой на поверхности отливок из кремний-содержащих алюминиевых сплавов затрудняется получением «пятнистой» (неоднородной по цвету) поверхности. Это объясняется несоответствием показателей качества состояния поверхности после шлифования, полирования и ионной очистки необходимому уровню требований.

2. Для отливок из сплава системы Al-Cu при использовании традиционных методов получения отливок и предлагаемых режимов нанесения покрытий установлено отсутствие «пятнистой» поверхности.

3. Предложено использование форсированных кристаллизационного и послекристаллизационного охлаждений отливок с одновременным сокращением времени старения для измельчения дендритной структуры и повышения твердости сплавов систем легирования Al-Si и Al-Si-Cu. Получаемое после подготовительных операций состояние поверхности позволяет наносить покрытия без явной «пятнистости».

## **БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Муратов В.С., Хамин О.Н., Дворова Н.В. Влияние упрочнения деформируемых алюминиевых сплавов на качество ионно-плазменных покрытий // Технологии упрочнения, нанесения покрытий

- тий и ремонта: Матер. 14-й межд. научно-практич. конф. – Санкт-Петербург, 2012. – Ч. 2. – С. 155-159.
2. Дворова Н.В. Выбор режимов термообработки деформируемых алюминиевых сплавов, обеспечивающих нанесение качественных вакуумных ионно-плазменных покрытий // Будущее машиностроения России: Тр. 5-й Всерос. конф. молодых ученых и специалистов. – М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2012. – С. 99-101.
  3. Дворова Н.В., Законец О.И., Морозова Е.А., Муратов В.С., Хамин О.Н. Получение качественных ионно-плазменных покрытий и предшествующая обработка алюминиевых сплавов // Международный журнал экспериментального образования. – 2012. – № 5. – С. 56.
  4. Муратов В.С., Дворова Н.В., Морозова Е.А. Формирование свойств алюминиевых сплавов при старении // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2011. – № 5. – С. 61.
  5. Муратов В.С., Дворова Н.В., Морозова Е.А. Условия кристаллизации и старение алюминиевых сплавов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2011. – № 5. – С. 43.
  6. Муратов В.С., Морозова Е.А., Законец О.И. Структура и свойства форсированно охлажденного после кристаллизации литейного сплава Al-Si-Mg // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2012. – № 4. – С. 82.

*Статья поступила в редакцию 5 февраля 2013 г.*

## **INFLUENCE OF STRUCTURE AND HARDNESS OF CAST ALUMINUM ALLOYS AL-SI AND AL-SI-CU SYSTEMS ON THE QUALITY OF ION-PLASMA COATINGS**

***V.S. Muratov, O.N. Khamin, O.I. Zakopets***

Samara State Technical University  
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100

*The paper deals with the problem related to the quality of ion-plasma coatings applied to the casting of aluminum alloys. The reasons of low quality coatings on alloys containing silicon are analyzed. It has been detected that forced cooling at crystallization phase and after it as well as the choice of the mode of heat treatment make it possible to achieve the appropriate level of coating quality.*

***Keywords:*** *ion-plasma coatings, castings, aluminum alloys, crystallization conditions, heat treatment, structure, hardness.*

---

*Vladimir S. Muratov (Dr. Sci. (Techn.)), Professor.  
Oleg N. Khamin (Ph.D. (Techn.)), Associate Professor.  
Oksana I. Zakopets, Postgraduate Student.*

## РАЗВИТИЕ СВЯЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ГРАНУЛЯТАХ ДЛЯ МИМ-ТЕХНОЛОГИИ

*А.В. Пархоменко, А.Р. Самборук, С.В. Игнатов, Д.В. Костин,  
А.С. Шульtimiова*

Самарский государственный технический университет  
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

*Проведено исследование возможности применения различных связующих веществ при создании металлополимерных композиций для изготовления деталей по МИМ-технологии. Проанализированы зарубежные патенты, на основе которых рассмотрены основные критерии подбора связующего, примеры использования разных видов связок, их преимущества и недостатки. В итоге выявлено перспективное направление в области применения связующего для МИМ-процесса.*

**Ключевые слова:** *МИМ-технология, литье под давлением, порошки металлические, связующее, поверхностно-активные вещества (ПАВ), гранулят, фидсток, композиция металлополимерная, полимеры, термопласты, полиформальдегид.*

Технология инъекционного формования или литья под давлением порошковых металлов Metal Ingection Molding (МИМ) – перспективная порошковая технология, которая уже на протяжении 30 лет успешно применяется в зарубежных странах, таких как Германия, Австрия, Италия, Япония, Малайзия, США, Китай, для серийного производства малогабаритных деталей сложной формы взамен традиционной трудоемкой технологии изготовления таких деталей путем механической обработки монолитных металлических заготовок [1].

МИМ-процесс объединяет в себе метод литья расплавов полимерных материалов под давлением на термопласт-автоматах и технологии порошковой металлургии и, соответственно, сочетает в себе сложность конструкции и точность пластмассовых изделий со свойствами металлов и сплавов.

Более подробно технологический процесс, области применения и преимущества МИМ-технологии описаны в статьях [2, 3].

Использование метода литья под давлением при производстве достаточно сложных деталей в области изделий из пластмасс известно уже на протяжении многих лет. Одной из важных характеристик таких изделий является их относительная дешевизна. Однако для многих конструкционных целей эти термопластичные материалы не обладают достаточными свойствами, отвечающим необходимым требованиям. Они сравнительно мягки, имеют ограниченную прочность и неустойчивы при высоких температурах.

Некоторые улучшения стали возможны при использовании твердых наполнителей, керамических или металлических порошков, но реальный прорыв произошел, когда была обнаружена возможность совмещения большого объема металлического порошка в смеси таким образом, что вместо наполненной пластичной части была

---

*Андрей Валерьевич Пархоменко, аспирант.*

*Анатолий Романович Самборук (д.т.н.), профессор кафедры «Материаловедение, порошковая металлургия, наноматериалы».*

*Сергей Вячеславович Игнатов, аспирант.*

*Дмитрий Владимирович Костин, аспирант.*

*Анна Сергеевна Шульtimiова, студентка.*

получена металлическая или керамическая деталь, где пластик служил в качестве связующего. При осторожном удалении связующего пластика остается металлическая или керамическая основа, которая хотя и хрупка, но может быть мягко обработана и прокалена почти таким же образом, как и традиционно спрессованные детали. После прокаливания достигается плотность порядка 95 % и более и механические свойства, как правило, превосходят или эквивалентны свойствам деталей, полученных по технологии традиционной порошковой металлургии.

Сырьем для изготовления деталей методом МИМ-технологии являются мелкодисперсные металлические порошки железа и легирующих элементов фракцией от 1 до 20 мкм, смешанные со связующим (пластификатором) и специальными смазками. Такая композиция называется *гранулят* или *фидсток*. Качество этого материала является основным критерием стабильного получения годной МИМ-продукции с заданными параметрами [1].

Реологические свойства смеси «порошок – связующее» являются самыми важными. Вязкость при температуре плавления должна быть такой, чтобы смесь вытекала медленно в пресс-форму без каких-либо выбросов, и вязкость должна быть постоянной настолько, насколько это возможно при верхней границе температуры. Однако смесь должна становиться твердой при застывании.

В качестве *металлической части* в МИМ-процессе может быть использован почти любой металл, который может быть произведен в виде порошка. Алюминий и магний являются исключениями, потому что образующаяся оксидная пленка, почти всегда присутствующая на поверхности частиц порошка, замедляет прокаливание.

Более дорогие материалы являются наиболее перспективными с экономической точки зрения. Это мнение основано на том факте, что в отличие от альтернативных процессов, которые включают механическую обработку, при МИМ практически не образуется отходов, что помогает компенсировать высокую стоимость получения порошков требуемой формы.

Форма частицы металлического порошка является важной по многим причинам. Желательно подбирать настолько правильное соотношение металла, насколько это возможно; это означает, что требуются порошки, имеющие высокую насыпную плотность. Поэтому должна иметь предпочтение сферическая или околосферическая форма.

Средний размер вводимых частиц также является важным. Хорошо известно, что более тонкие порошки агломерируются легче, чем грубые. Поэтому они являются наилучшим выбором при МИМ, но существует большое число ограничивающих фактов.

Так, например, согласно патентам фирмы BASF в металлополимерных композициях применяются следующие порошки:

– Fe, Si сферической формы со средним размером зерен 0,1-50 мкм в количестве 70-90 % от веса композиции [4];

– сферические порошки Fe, Al, Cu, Nb, Ti, Mn, Ni, Cr, Co, Mo, W и Si, сплавы TiAl, Ti3Al и Ni3Al со средним размером зерен 0,2-10 мкм в количестве 30-75 % от объема композиции [5].

*Связующее* является важным фактором, определяющим успех производства деталей, сформованных методом инъекции (впрыскивания). Связующее вещество – это временное средство передвижения для равномерной упаковки порошка, придания ему желаемой формы и сохранения данной формы до начала спекания. Хотя связующее вещество и не должно определять окончательный состав отформованного материала, оно играет определяющую роль в успехе порошкового литьевого формо-

вания (ПЛФ). Состав связующего и технология его удаления – главные отличия между различными технологическими процессами ПЛФ.

Основное требование к связующему веществу – обеспечение возможности течения частиц металлической части в полость матрицы. Связующее вещество обязательно должно смачивать поверхность порошка, способствуя смешиванию и формованию, поэтому широко применяются различные химикаты, которые модифицируют (изменяют) характеристики смачивания. В этом отношении доказали свою эффективность межфазные связующие добавки, к которым относятся титанаты, силаны, фосфаты и стеараты. Наиболее эффективные поверхностно-активные вещества (ПАВ) снижают вязкость смеси и повышают содержание сухого вещества в смеси с помощью создания межповерхностной связи между порошком и связующим веществом.

При взаимодействии с порошком связующее должно удовлетворять следующим требованиям:

- небольшой угол контакта – хорошая смачиваемость;
- плотное сцепление с порошком (адгезия к порошку);
- химическая пассивность даже при интенсивном сдвиге и высоких температурах;
- термическая стабильность при смешивании и формовании.

Важно, чтобы смесь порошка и связующего вещества соответствовала реологическим критериям, которые обеспечивают смешивание и формование без дефектов.

Кроме придания низкой вязкости при высокой загрузке сухого вещества связующее вещество должно также препятствовать разделению или агломерации порошка.

Связующее вещество и способ удаления связующего вещества выбирают таким образом, чтобы уменьшить дефекты и ускорить процесс удаления связующего вещества. Во время первой стадии удаления связующего вещества один его компонент желательно удалить, чтобы открыть поры. Первая стадия может быть выполнена путем экстракции растворителем, капиллярного впитывания в тампон, выпаривания, возгонки, каталитической реакции или пиролиза. Оставшееся связующее вещество удерживает частицы вместе и сохраняет форму изделия на первой стадии удаления связующего вещества. Позже, при нагревании, остатки связующего вещества испаряются через открытые поры, желательно не создавая внутреннего давления пара, которое может стать причиной повреждения изделия. Эта последовательность стадий происходит медленнее, чем прямое нагревание, но облегчает обработку свободно лежащих деталей по сравнению со случаем использования однокомпонентного связующего вещества.

Обычное связующее вещество состоит из трех компонентов: это основной полимер, который обеспечивает прочность, фаза наполнителя, которая легко извлекается на первом этапе удаления связующего вещества, и ПАВ, необходимое для того, чтобы соединить связующее и порошок. Часто ПАВ является также смазочным материалом, который помогает при извлечении из оснастки.

Общая классификация выделяет по меньшей мере 5 видов связующих веществ, используемых в МИМ, большинство из которых – полимеры:

- 1) термопластичные соединения;
- 2) реактопласты;
- 3) системы на водной основе;
- 4) гелевые системы;
- 5) неорганика.

Наиболее широко в производстве используются термопласты, которые хорошо исследованы.

К термопластам относится большинство промышленных полимеров – полиэтилен, полистирол, полипропилен и воски.

Кроме основных термопластичных компонентов связующее вещество может содержать добавки для смазки, регулирования вязкости, смачивания и удаления связующего вещества.

Перечисление всех компонентов не имеет смысла, но существуют некоторые обязательные для связующего вещества компоненты. Обычно связующее вещество образовано по меньшей мере двумя основными компонентами: полимером или воском, которые лишь частично смешиваются между собой из-за различных молекулярных масс, химического состава и температур плавления, поэтому один компонент может быть селективно удален в процессе удаления связующего вещества. Второй компонент впоследствии удаляется за счет термической деструкции при нагревании до температуры предварительного спекания.

Эти два компонента часто представлены в связующем веществе в приблизительно равных пропорциях. Это позволяет каждому из них сохранить взаимосвязь через структуру пор между частицами. Взаимосвязь связующего вещества может поддерживаться только минимум при 20-30 объемных процентах любого компонента. Поэтому наиболее удачный состав связующего вещества содержит от 80 до 20 объемных процентов главного компонента.

Смешение выполняется при повышенной температуре, при которой связующее представляет собой жидкость, и при этих условиях оно должно «смачивать» частицы порошка, образуя гомогенную систему без каких-либо включений. Для этой цели в композицию часто включают поверхностно-активное вещество. Однако не должно происходить химической реакции между связующим и металлом. Отдельное требование состоит в том, чтобы связующее не разрушалось во время процесса [1].

В начале развития МИМ-технологии в качестве связующей системы применялся состав на основе термопластичного полимера (полиэтилен или полипропилен и др.), термопластичных смол, а также синтетического или натурального воска.

Так, например, композиция, описываемая в патенте [6], содержит в качестве связующего полиэтиленовый воск и парафин.

В 1991 г. была разработана связующая система для МИМ-процесса на основе полиэтилена низкого давления (ПЭНД), парафина и эфира борной кислоты [7].

Также известна металлополимерная композиция, описываемая в патенте [8], состоящая из термопластичных смол (акрил, полиэтиленовые, полипропиленовые или полистирольные смолы или их сочетания), воска (пчелиный воск, японский воск, микрокристаллический воск), а также из смесей данных компонентов.

Наряду с тем, что указанные связки обеспечивают хорошие реологические свойства смеси «порошок – связующее», композиции из них обладают существенными недостатками:

- высокий риск термической деформации деталей;
- длительный процесс удаления связующих компонентов (24-70 ч).

Известны методы связывания порошка с использованием растворимых термопластичных соединений. Удаление связующего осуществляется путем погружения детали в воду или органический растворитель.

Такая композиция описывается в патенте [9], в котором в качестве связки используются органические растворимые полимеры (поливиниловый спирт, поливиниловый эфир, полистирол, винилацетат и пр.), а также поверхностно-активные ве-

щества и пластификаторы.

Удаление связующего компонента происходит с использованием хлорсодержащих растворителей.

В патенте [10] в качестве растворимого связующего используются органические соединения, такие как ацетон и низшие спирты (пропиловый, бутиловый, метиловый, этиловый). Удаление происходит в среде сжиженного  $\text{CO}_2$  при повышенном давлении  $100 \text{ кг/см}^2$ .

Данный метод производства металлополимерных композиций для МИМ-технологии пока не нашел широкого применения из-за неравномерного формирования взаимосвязанных пор, что часто приводило к неравномерной усадке и термической деформации самой детали на последующих стадиях обработки.

Существенный прогресс в реализации надежного МИМ-процесса при крупносерийном производстве был достигнут благодаря началу использования связки на основе термопластичного *полиформальдегида (ПФЛ)*.

*Полиформальдегид (полиацеталь, полиоксиметилен)* – один из наиболее жестких конструкционных термопластичных материалов с хорошими технологическими характеристиками, высокой стабильностью и точностью размеров из-за минимального водопоглощения, высокой механической прочностью, хорошей теплоемкостью и термостабильностью, имеет исключительную усталостную стойкость, а также низкую ползучесть при высокой температуре [11].

Все эти качества как нельзя лучше подходят для этапа инъекционного литья под давлением. Такая полиацетальная система обеспечивает хорошее проливание деталей и прекрасную сохранность геометрической формы изделия.

Сначала полиформальдегид в качестве связующего вещества использовался для приготовления композиций из неорганических порошков при изготовлении керамических формовок (огнеупоры, изоляторы и т. п.). Такие композиции описаны в зарубежных патентах [12-14].

Впервые в качестве связующего для МИМ-процесса полиформальдегид был применен немецкой компанией BASF в 1992 г. В патенте [15] была разработана металлополимерная композиция на основе металлического порошка и связки, состоящей из полиформальдегида и несмешивающихся с ним других полимеров (полипропилен, полиэтилен, полиолефины, виниловые полимеров ароматических кислот, полимеры виниловых эфиров алифатических кислот и т. д.), которые служат для сохранения формы детали и ее целостности вследствие образования повышенной пористости после стадии удаления основного компонента связки – полиформальдегида. В связку также добавлялся диспергатор (стеариновая кислота или ее соли) для улучшения смачивания композиции.

Дальнейшее применение ПФЛ в качестве связующего компонента шло по пути добавления в систему различных модификационных добавок как органического, так и синтетического происхождения:

- гомо- и сополимеры полиформальдегида – триоксан, 1,3-диоксан [16];
- циклические эфиры или формали (бутандиол) [17];
- феноксосмолы, полиэфиры угольной кислоты [18];
- смеси органических соединений (сложные эфиры жирных кислот, парафин, полиэтиленовый воск, полипропиленовый воск, карнаубский воск, соединения полигликоля) с термопластичными смолами (полиэтилен, аморфный полиолефин, этилен и винилацетат, акриловые смолы и пр.) [19];
- смесь политетагидрофаруна и винилового эфира, алифатических карбоновых кислот, виниловых акрилатов [20].



Данные модификации применяются для улучшения реологических свойств системы «металлический порошок – связующее», увеличения гомогенности смеси, интенсификации и упрощения дорогостоящего процесса удаления связующего, а также для уменьшения рисков возникновения дефектов на деталях после процесса спекания (трещин, сколов, неровностей) и уменьшения усадки полученных изделий. На основе указанных разработок фирмой BASF было организовано производство целой серии фидстоков Catamold со связующим ПФЛ, которые получили широкое применение в различных странах при изготовлении деталей по МИМ-технологии.

### **Заключение**

МИМ-технология достаточно давно применяется в зарубежных странах, о чем свидетельствует большое количество запатентованных изобретений. В России данная технология начала свое развития совсем недавно.

Выбор связующего и способ его удаления критически важны для успешного МИМ-производства, но точные составы связующих и методы их изготовления в значительной степени являются секретами патентов.

При изучении существующих рецептур фидстоков можно сформулировать несколько принципов. Многокомпонентные связующие вещества имеют преимущества: они позволяют использовать прогрессивный цикл извлечения. Связующее вещество должно смачивать порошок и обеспечивать низкую вязкость при высокой загрузке порошка. Следовательно, основной для связующего вещества обычно являются полимеры или воски с низкой молекулярной массой. Молекулы с малой длиной цепи проще смешивать и извлекать при удалении связующего вещества. Связующее необходимо подбирать с учетом того, что оно не должно вступать в реакцию с порошком. Для регулирования смачивания и вязкости широко применяются присадки к связующему веществу. Помимо первичных требований к выбору связующего вещества существуют и вторичные, такие как токсичность, срок хранения, прочность, смачивающая способность, биостойкость и возможность неоднократной переработки без потери свойств. Хотя это и широкая область исследований, экспериментальные результаты показывают, что принципы едины для многих систем связующих веществ.

Наиболее перспективным для изготовления деталей из малолегированной стали представляется фидсток фирмы BASF, который состоит из смеси порошка карбонильного железа со средним размером частиц около 5 мкм и порошка никеля со средним размером частиц 8 мкм с содержанием смеси порошков 58 % объемных от объема всей смеси, а также связующего вещества состава: 90 % полиформальдегид, 10 % полиэтилен. Данный фидсток имеет плотность 4,52 г/см<sup>3</sup>, температуру формования 180 °С, вязкость 190 Па·с при этой температуре, прочность после изготовления 20 МПа. Связующее на основе полиацетала обеспечивает прочность зеленой и коричневой заготовки и удаляется при дальнейшей обработке.

Использование фидстоков фирмы BASF объясняется не только их налаженным производством и высоким качеством, но и отлаженной технологией их применения (формования, удаления связующего и спекания), наличием соответствующего оборудования, что в конечном итоге является гарантией высокого качества деталей и эффективности их производства.

В этих условиях наиболее простым и актуальным является направление по созданию отечественных гранулятов – аналогов фидстоков фирмы BASF с последующим применением их в отлаженной МИМ-технологии, работающей на фидстоках фирмы BASF.

Использование отечественного сырья позволит существенно снизить себестоимость производимой продукции при условии сохранения ее потребительских свойств и дать возможность применения МИМ-технологии на отечественных предприятиях.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *German R.M., Bose A.* Injection molding of metals and ceramics – Princeton, New Jersey, USA, 1997. – 414 p.
2. Научно-техническая информация. Серия «Технологические материалы». № 12. – С. 8-13.
3. Литьево порошковое формование металлических деталей / А.В. Пархоменко, А.П. Амосов, А.Р. Самборук // *Металлургия машиностроения.* – 2012. – № 3. – С. 38.
4. Пат. № 0413231 (EP). Process for the production of an inorganic sintered body / Schuette Wilhelm Dr – 1991.
5. Пат. № 4314694 (DE). Prepn. of sinter mouldings from a mixt. of a sinterable powder and an oxymethylene binding agent – involving removal of binding agent by treatment with a gaseous acid which is solid at room temp / Truebenbach Peter Dr. – 1994.
6. Пат. № 5, 028, 367 (USA). Two-stage fast debinding of injection molding powder compacts / Wei, Tai-Shing – 1991.
7. Пат. № 5, 030, 667 (USA). Composition for injection moulding / Achikita, Masakazu – 1991.
8. Пат. № 5, 006, 164 (USA). Starting material for injection molding of metal powder / Kiyota, Yoshisato. – 1991.
9. Пат. № 5, 744, 532 (USA). Powder injection molding binder, powder injection molding composition and method for production of sintered member / Kankawa, Yoshimitsu. – 1998.
10. Пат. № 0206685 (EP). Metal powder injection molding material and metal powder injection molding method / Wohlfromm, Hans. – 2006.
11. *Берлин А.А.* Полиоксиметилены. – М.: Наука, 2008. – 286 с.
12. Пат. № 0413231 (EP). Process for the production of an inorganic sintered body / Schuette Wilhelm Dr, Sterzel, Hans-Josef Dr. – 1991.
13. Пат. № 3926869 (DE). Inorganic sintered mouldings / Ter Maat Johan Herman Hendrik, Schuette Wilhelm Dr. – 1991.
14. Пат. № 0424739 (EP). Process for producing preforms from ceramic or metallic fibers / Bittler Knut Dr., Sterzel, Hans-Josef Dr. – 1991.
15. Пат. № 0465940 (EP). Thermoplastic masses for preparing metallic mouldings / Ebeenhoech Johan Dr. – 1992.
16. Пат. № 5, 145, 900 (US). Thermoplastic materials for the production of ceramic moldings / Sterzel, Hans-Josef. – 1992.
17. Пат. № 0595099 (EP). Process for the production of sintered bodies / Truebenbach Peter Dr., Sterzel, Hans-Josef. – 1994.
18. Пат. № 5, 695, 637 (US). Producing sintered articles from thermoplastic compositions containing polyoxymethylene binder / Trubenbach Peter. – 1997.
19. Пат. № 6, 051, 184 (US). Metal powder injection moldable composition, and injection molding and sintering method using such composition / Kankawa, Yoshimitsu. – 2000.
20. Пат. № 6, 939, 488 (US). Binding agent for inorganic material powders for producing metallic and ceramic moulded bodies / Blomacher, Martin. – 2005.

*Статья поступила в редакцию 4 марта 2013 г.*

## EVOLUTION OF BINDER MATERIALS IN GRANULATES FOR MIM TECHNOLOGY

*A.V. Parkhomenko, A.R. Samboruk, S.V. Ignatov, D.V. Kostin, A.S. Shultimova*

Samara State Technical University  
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100

*The paper investigates the possibility of use of various binder materials for metal-polymer compositions for the manufacture of MIM technology parts.*

*Foreign patents have been analyzed and the main criteria have been developed for selection of the binder. The paper gives the examples of different types of binder materials, and demonstrates their advantages and disadvantages. The results have revealed the promising trend in the application of the binder for MIM process.*

**Keywords:** *MIM technology, injection molding, metal powders, binder, dispersant, granulated material, feedstock, metal-polymer composition, polymers, thermoplastics, polyformaldehyde.*

---

*Andrey V. Parhomenko, Postgraduate student.*

*Anatoly R. Samboruk (Dr. Sci. (Techn.)), Professor.*

*Sergey R. Ignatov, Postgraduate student.*

*Dmitry V. Kostin, Postgraduate student.*

*Anna S. Shultimova, Student.*