на правах рукописи

Ким Евгений Давидович

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТОДОМ СВС-МЕТАЛЛУРГИИ НОВЫХ МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫХ СПЛАВОВ И ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ЛЕГИРОВАНИЯ

Специальность 05.16.09 Материаловедение (в машиностроении)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Комсомольск-на-Амуре - 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Тихоокеанский государственный университет» «ТОГУ» на кафедре «Литейное производство и технология металлов» (ЛПиТМ) и в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения Российской академии наук (ФГБУН ИМ ХНЦ ДВО РАН)

Научный руководитель	Ри Эрнст Хосенович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Литейное производство и технология металлов», ФГБОУ ВО «Тихоокеанский государственный университет», г. Хабаровск
Официальные оппоненты	Кечин Владимир Андреевич, доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки и техники РФ, заведующий кафедрой "Технологии функциональных и конструкционных материалов" ФГБОУ ВО «Владимирский государственный университет», г. Владимир
	Пячин Сергей Анатольевич, доктор физико-математических наук, профессор кафедры "Физика и теоретическая механика" ФГБОУ ВО «Дальневосточный государственный университет путей сообщения», г. Хабаровск
Ведущая организация	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Хабаровский Федеральный исследовательский центр Дальневосточного отделения Российской академии наук (ХФИЦ ДВО РАН), г. Хабаровск

Защита состоится «18» марта 2021 года в 13^{00} часов на заседании диссертационного совета Д 212.092.01 в ФГБОУ ВО «Комсомольский-на-Амуре государственный университет» (КнАГУ) по адресу: 681013, г. Комсомольск-на-Амуре, пр. Ленина, 27, ауд. 203, корпус 3. Факс: +7(4217) 53-61-50; телефон: +7(4217) 53-23-04; E-mail: diss.material@yandex.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Комсомольский-на-Амуре государственный университет» и на официальном сайте организации по адресу: https://sovet.knastu.ru/diss_defense/show/151

Автореферат разослан «___» января 2021 г.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью организации, просим направлять по указанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета.

Ученый секретарь диссертационного совета — Проценко Александр Евгеньевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Одним из приоритетных направлений современного материаловедения является разработка и применение композитных материалов (КМ), состоящих из матрицы и распределенных в ней армирующих элементов. Поэтому разработка научных и технологических основ синтеза новых металлических сплавов из различных химических элементов является одним из магистральных направлений развития современного материаловедения.

Традиционная технология производства таких сплавов является сложным и многостадийным процессом, предусматривающим переработку рудных концентратов с извлечением полезного компонента в виде оксидных и других соединений, их очистку и восстановление активными по отношению к кислороду металлами (Al, Mg и др.) или водородом при температурах 800…1200 °С. Наибольшее распространение в отечественной практике получил метод химического восстановления оксидных соединений металлотермией. Общим недостатком известных методов получения КМ является высокая стоимость целевых продуктов, обусловленная использованием дорогостоящего исходного сырья и сложного оборудования.

В настоящее время проблема получения алюминидов и их сплавов, а также алюмоматричных и высокоэнтропийных КМ решается методами традиционных литейных и порошковой металлургии, которые не в полной мере отвечает современными требованиям.

Одновременное алюмотермическое восстановление оксидов различных металлов (Ni, W, Mo, Cr, V, Zr и др.), включая минеральных концентратов (шеелитового и бадделеитового) с применением СВС-металлургии, позволяет получать комплексно-легированные алюминиды никеля и непрерывные твердые растворы с и без интерметаллидных соединений. Это существенно упрощает технологию и снижает себестоимость получения новых высокотемпературных жаропрочных материалов, перспективных для энергетики, авиа- и автомобилестроения.

Диссертационная работа посвящена разработке технологий получения комплексно-легированных алюминидов никеля и сплавов с неограниченными твердыми растворами с и без интерметаллидных соединений и других металломатричных композитных сплавов из оксидных соединений, включая и минеральных концентратов ДВ региона, алюмотермией с применением СВС-металлургии.

Актуальность темы диссертации подтверждена выполнением научно-исследовательских работ в рамках:

- Государственного задания № 11.3014.2017/ПЧ «Исследование возможности получения РЗМ-Ni-содержащих лигатур для модифицирования металлических сплавов» (2017-2019).
- Стипендии Президента СП-1904.2019.1 «Разработка энергосберегающей технологии получения металломатричных композитных материалов из минерального концентрата (шеелит) для формирования покрытий с повышенными износостойкими свойствами методом ЭИЛ на стальных изделиях» (2019-2021).
- Тематики научных исследований, включенной в план научных работ ФГБОУ ВО ТОГУ, осуществляющей научные исследования за счет средств федерального бюджета №FEME-2020-0010 «Физико-химические и технологические основы металлотермического синтеза металлов в ионных расплавах щелочных металлов и комплексно-легированных алюминидов никеля методом СВС-металлургии» (2020-2022).

А также результаты работы были отмечены премией губернатора Хабаровского края в

области науки и инноваций для молодых ученных и стипендией имени М.П. Даниловского в 2019 году.

Степень разработанности темы исследования

В 80-е годы ученые Патон Б.Е., Петрушин Н.В., Кишкин С.Т. начали разрабатывать теоретические и технологические основы получения никелевых жаропрочных сплавов с высоким содержанием Al, Nb, Ta, Ti и других легирующих элементов. Разработки продолжаются по настоящее время (Левашов Е.А., Каблов Е.Н., Поварова К.Б.). Значительный вклад в развитие данной тематики исследования внес Гостищев В.В. Особый интерес представляет развитие технологии получения КМ на основе никеля, титана и алюминия с интерметаллидными соединениями. Поэтому разработка простых и производительных технологий получения интерметаллидных соединений в системах Al-Ni является актуальной научно-технической задачей в области материаловедения.

Цель работы

Разработка технологий получения новых комплексно-легированных металломатричных сплавов на основе Al, Ni и W из оксидных соединений и рудных концентратов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и анодных материалов для использования при нанесении износостойких покрытий на стали 45 электроискровым легированием.

Задачи исследования:

1. Исследование и разработка технологии совместного восстановления Zr и W из бадделеитового и шеелитового концентратов с термодинамической оценкой и термическим анализом реакций их восстановления алюмотермией.
2. Исследование и разработка технологии получения комплексно-легированных вольфрамовых сплавов совместным алюмотермическим восстановлением оксидных фаз шеелитового концентрата и оксидов легирующих элементов (NiO, Cr_2O_3, MoO_3, WO_3, TiO_2, V_2O_3) с термодинамической оценкой и термическим анализом реакций их восстановления.
3. Исследование влияния циркония на структурообразование, ликвационные процессы и свойства сплава системы Al-Ni.
4. Исследование и разработка технологии получения комплексно-легированных сплавов совместным алюмотермическим восстановлением оксидов Ni, Mo, Cr, Ti,W, V, РЗМ (La и Ce) с применением СВС-металлургии.
5. Практическая реализация полученных комплексно-легированных композитных сплавов в качестве анодных материалов при электроискровом легировании стали 45.

Объектом исследования являются металломатричные композитные сплавы, а параметрами исследования – их структурообразование, ликвационные процессы и процессы электроискрового легирования.

Научная новизна работы:

1. Установлены и научно обоснованы закономерности формирования структурных составляющих цирконий-вольфрамсодержащего алюмоматричного сплава Al-Zr-W с использованием бадделеитового и шеелитового концентратов ДВ-региона методом СВС-металлургии. Дана термодинамическая оценка и выполнен термический анализ реакций синтеза композитного материала.
2. Методами рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализов элементов идентифицированы интерметаллидные фазы Al_3Zr и Al_4W с микротвердостью 5800…6400 МПа и 3960…5430 МПа соответственно; кроме этих фаз в структуре идентифицированы нитрид циркония ZrN с микротвердостью 23500…27200 МПа, алюминид Zr с Si $Al_3(Si,Zr)$ и эвтектика переменного состава по содержанию Si, Mn, Zr; микротвердость эвтектики

колеблется от 1000 до 1800 МПа. По данной технологии можно получить сплавы Al-Zr-W с заданными структурными составляющими при использовании минеральных концентратов – бадделеита и шеелита.

3. Установлены и научно-обоснованы особенности формирования структуры и закономерности изменения характера распределения элементов (ликвационные процессы) и микротвердости структурных составляющих сплавов при совместном восстановлении шеелитового концентрата и оксидов легирующих элементов Cr_2O_3, Cr_2O_3-MoO_3, Cr_2O_3-MoO_3-V_2O_3 (Cr, Cr-Mo, Cr-Mo-V) при СВС-металлургии.

4. Получены новые результаты по влиянию циркония на структурообразование, характер распределения элементов и свойства сплава Al-Ni, полученного из шихты состава, мас. %: 51 NiO; 23,5 Al; 20 CaF_2 и 6,5 $NaNO_3$. Идентифицированы структурные составляющие в сплавах Al-Ni-Zr. На основании проведенных исследований получены алюмоматричные сплавы со структурой Al_3Ni и Al_3Ni_2 с упрочняющими фазами алюминидов и цирконидов. Установлена связь между микротвердостью и характером распределения элементов в структурных составляющих сплавов Al-Ni-Zr и даны научные обоснования полученным зависимостям.

5. Установлены и научно обоснованы закономерности изменения кинетики эрозии анодных материалов из сплавов Al-Ni-Zr с различными содержаниями циркония и привеса катода стали 45, распределения элементов по сечению покрытий, микротвердости и износостойкости легированного слоя, полученного при ЭИЛ в режимах обработки ($t_{ск}/t_p$= 50/40 и 25/80) в аргоне и на воздухе.

<u>Практическая значимость работы:</u>

1. Разработана технология синтеза цирконий- и вольфрамсодержащего алюмоматричного сплава Al-Zr-W с использованием бадделеитового и шеелитового концентратов ДВ-региона методом СВС-металлургии.
2. Разработана технология получения комплексно-легированных вольфрамовых сплавов совместным восстановлением шеелитового концентрата и оксидов легирующих элементов (Cr, Cr-Mo, Cr-Mo-V) алюмотермией.
3. Разработана технология получения цирконийсодержащих алюмоматричных сплавов Al-Ni-Zr с различными алюминидами Zr.
4. Разработана технология получения комплексно-легированных сплавов Al-Ni-X (X=Cr, Mo, W, V, Ti, РЗМ), состоящих только из непрерывных твердых растворов на основе W, Cr, Mo или только из алюминидов никеля и других элементов.
5. Использование анодных сплавов системы Al-Ni-Zr с 3,52 мас. % Zr для получения покрытия на стали 45 при ЭИЛ позволило повысить микротвердость и износостойкость в 2,8 раз.
6. Результаты диссертационной работы используются при чтении лекций и проведении лабораторных работ по курсу «Теоретические и технологические основы синтеза металлических сплавов из минеральных концентратов» для студентов магистратуры по специальности 22.04.02 Металлургия.

<u>На защиту выносятся:</u>

1. Результаты разработки технологии получения комплексно-легированных сплавов с использованием минеральных концентратов и оксидных соединений Ni, W, Mo, Cr, V, Ti.
2. Результаты микрорентгеноспектрального анализа элементов на структурообразование, ликвационные процессы и функциональные свойства комплексно-легированных сплавов.
3. Результаты применения синтезированных комплексно-легированных анодных сплавов для электроискрового легирования поверхности стали с целью повышения

микротвердости и износостойкости легированного слоя.

Методология и методы исследований

Методологической основой послужили работы российских и зарубежных ученных в области синтеза интерметаллидных соединений в сплавах системы Ni-Al с легирующими элементами переходной группы. Для достижения поставленной цели в работе применялся системный подход к исследованию металлотермии, легирования КМ и кинетики процесса ЭИЛ и использовались следующие методы: элементно-фазовый, рентгеноструктурный и микроструктурный анализы, сканирующая электронная микроскопия, термография и др.

Достоверность и обоснованность результатов научных исследований и научных выводов работы обеспечены применением комплекса современных методов исследования: сканирующей электронной микроскопии, термического анализа, термографии, рентгенографии, микрорентгеноспектрального анализа, измерения микротвердости и обработки большого объема полученных экспериментальных данных, а также воспроизводимостью и непротиворечивостью результатов, полученных различными методами. Выводы базируются на современных достижениях теории материаловедения и не противоречат их основным положениям.

Вклад автора. Личное участие автора в полученных результатах состоит в выполнении основного объема экспериментальных исследований, включающих подготовку объектов исследования, проведение экспериментов, обработку результатов исследования, участии в разработке методик проведения экспериментов и обсуждении полученных результатов, а также подготовку материалов для статей и докладов.

Апробация работы

Основные теоретические положения и научные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на международных, Российских и региональных симпозиумах и конференциях, где получили положительную оценку: XVII Международная конференция по науке и технологиям Россия-Корея-СНГ (Южно-Сахалинск, 15-17 июня 2017 г.; Москва, 26-28 августа 2018 г.; 29-31 августа 2019 г.), Конкурс - конференция научных работ молодых ученых ТОГУ, секция «Технические науки» ФГБОУ ВО «ТОГУ», (г.Хабаровск, 2017 г., III место), XIII Международный съезд литейщиков (г. Челябинск, 18- 22 сентября 2017 г.), Международная научно-техническая конференция "Пром-Инжиниринг" (Москва, 15-18 мая 2018), Краевой конкурс молодых ученых и аспирантов, секция «Технические и химические науки» (г. Хабаровск, 2018 г., III место), 2018 Young professional forum (YPF) (June 26-30, 2018, Seoul, S. Korea), 7-я Международная научно-практическая конференция «Техника и технологии: пути инновационного развития» (Курск, 29-30 июня 2018 г.), 7-я Международная молодежная научная конференция «Будущее науки -2019» (Курск, 25-26 апреля 2019 г), International Conference on Modern Trends in Manufacturing Technologies and Equipment 2018" (г. Севастополь 10-14 сентября 2018г.), 14-ая Международная научно-практическая конференция «Современные инструментальные системы, информационные технологии и инновации» (Курск, 13-14 марта 2019 г.), Конкурс - конференция научных работ молодых ученых ТОГУ, секция «Технические науки» ФГБОУ ВО «ТОГУ», (г.Хабаровск, 2019 г., III место), Краевой конкурс молодых ученых и аспирантов, секция «Технические и химические науки» (г.Хабаровск, 2019 г.), International Conference on Modern Trends in Manufacturing Technologies and Equipment 2019" (г. Севастополь 9 – 13 сентября 2019 г.), VIII International Scientific Siberian Transport Forum. TransSiberia 2019 (Novosibirsk 22-27 мая 2019 г.), XV Международная научно-практическая конференция «Современные инструментальные системы, информационные технологии и инновации» (Курск, 19-20 марта 2020 г.), 10-я Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием

«Современные инновации в науке и технике» (Курск, 15-16 апреля 2020 г.).

Публикации

По теме диссертации опубликованы 28 научные работы, в том числе 6 статей в рецензируемых изданиях из перечня ВАК РФ и 9 в рецензируемом издании, входящем в библиографическую и реферативную базу данных Scopus и Web of Science, получены 2 патента на изобретение РФ в соавторстве.

Структура и объем работы соответствует диссертационному паспорту специальности 05.16.09 Материаловедение (в машиностроении). Диссертационная работа состоит из введения, 5-ти глав, общих выводов, библиографического списка, включающего 158 отечественных и зарубежных источников. Работа изложена на 177 листах машинописного текста, содержит 47 рисунков и 36 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе (в литературном обзоре) приведен анализ известных технологий получения металломатричных композитных сплавов и влияния легирующих элементов на их свойства. Основываясь на результатах литературных данных, можно сделать вывод, что данное направление недостаточно изучено, а исследование является весьма перспективным.

Во второй главе представлены методики и материалы для проведения эксперимента. Исходными веществами служили: оксид никеля NiO чистотой 98,9 мас. %, оксид хрома Cr_2O_3 (98,0 мас. %), оксид молибдена MoO_3 (98,5 мас. %), оксид вольфрама WO_3 (98,5 мас. %), оксид титана TiO_2 (98,0 мас. %), шеелитовый концентрат (таблица 1), бадделеитовый концентрат (таблица 2), порошок алюминия (99,5 мас. %), кальций фтористый марки «Ч».

Таблица 1. – Фазовый состав шеелитового концентрата, %

WO_3	CaO	Fe_2O_3	SiO_2	P_2O_5	TiO_2
55,0	19,8	5,3	7,96	4,0	0,5

Таблица 2. – Фазовый состав бадделеитового концентрата, %

ZrO_2	WO_3	Fe_2O_3	CeO	CaO	SiO_2	P_2O_5
73,8	2,35	0,89	0,25	0,86	10,28	10,19

Использованы следующие современные методы исследования:

– микрорентгеноспектральный анализ по определению содержания элементов в различных структурных составляющих сплавов выполнялся на аналитическом исследовательском комплексе, на базе FE–SEM Hitachi SU-70 (Япония) с энергодисперсионного (Thermo Scientific UltraDry) и волнового (Thermo Scientific MagnaRay) приставками для микрорентгеноспектрального анализа;

– рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре «Дрон-7» в медном излучении с использованием базы дифракционных данных и на аналитическом исследовательском комплексе на базе FE–SEM Carl Zeiss Merlin (Германия) с помощью приставки дифракции отраженных электронов Instruments HKLNordlys;

– испытания на микротвердость (H_{50}) проводили по стандартной методике на приборе Shimadzu HMV-G21DT;

– термический анализ на дериватографе Q-1000 фирмы МОМ, нагрев осуществлялся линейно в течении 120 мин.

В качестве анодных материалов использовали синтезированные комплексно-легированные металломатричные сплавы, а в качестве катода – сталь 45.

В качестве генератора импульсов при ЭИЛ использовали установку Института

материаловедения ХНЦ ДВО РАН “ИМЭИЛ” с режимами: скважность $t_{ск}$=50-25 мкс, длительность импульса разряда $t_р$=40-80 мкс, частота f=500 Гц. Для сравнения были выбраны два режима обработки, полученные опытным путём: $t_{ск}$=50 мкс, $t_р$=40 мкс (далее первый режим $t_{ск}/t_р$=50/40 обозначен как ′) и $t_{ск}$=25 мкс, $t_р$=80 мкс (второй режим 25/80 – как ″). Величины привеса катода и эрозии анода определялись гравиметрическим методом на электронных весах Shinko Denshi HTR-220 CE с точностью $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ г.

Микроабразивный износ покрытий выполнялся с использованием установки “Calotest CSM”, в качестве контртела-шара использовался материал ZrO_2.

Третья глава посвящена исследованию и разработке физико-химических и технологических основ синтеза комплексно-легированных вольфрамо-цирконийсодержащих алюминиевых сплавов с использованием шеелитового и бадделеитового концентратов ДВ-региона алюмотермией с использованием СВС-металлургии.

3.1. Термодинамическая оценка и термический анализ реакций восстановления металлов из чистых оксидов переходных металлов

В работе использовали данные адиабатической температуры горения из известного источника. Изобарный потенциал определяли с помощью программного комплекса REAL. Исследование полученных термограмм показало, что восстановление оксидов вступает в активную фазу после плавления алюминия при 658-659 °С и протекает через гетерогенный механизм при 750-1100 °С.

3.2. Технология совместного восстановления вольфрама и циркония из шеелитового и бадделеитового концентратов.

Процесс алюмотермического получения сплавов с определённой долей приближения может быть представлен в виде суммы реакций восстановления оксидов исходных металлов:

$WO_3+2Al=W+Al_2O_3$; ΔQ= -819 кДж/моль;

$ZrO_2+4/3\ Al=Zr+2/3Al_2O_3$; ΔQ= -117 кДж/моль.

Изобарный потенциал (энергия Гиббса) – ΔG реакций алюмотермического восстановления оксидов W и Zr показывает, что образование конечной продукции в виде металлических слитков возможно с большей вероятностью, что подтверждается результатами исследования по термогравиметрии смесей оксидов W и Zr с порошкообразным алюминием. Экзотермический эффект в данном случае отвечает взаимодействию Al с оксидами металлов, при котором начинается увеличение массы образца.

В качестве исходных шихтовых материалов при синтезе алюмоматричных сплавов использовались шеелитовый и бадделеитовый концентраты. Для успешной реализации совместного восстановительного процесса требуется повышение теплового эффекта из-за слабой эффективности реакции восстановления оксида циркония. Поэтому в шихту вводят термитную добавку натриевой селитры $NaNO_3$. Удельный тепловой эффект разложения достигает значения 14000 кДж/кг. Введение в металлотермическую смесь ~10-13 мас. % $NaNO_3$ приводит к возрастанию суммарного теплового эффекта, достаточного для расплавления продукции реакции и разделения их на металлическую и шлаковую фазу. Натриевая селитра при взаимодействии с алюминием разлагается по реакции $6NaNO_3+10Al=3Na_2O+3N+5Al_2O_3$ с выделением азота. Восстановленный цирконий, вступая во взаимодействие с азотом, образует нитрид по реакции $2Zr+N_2=2ZrN$ (ΔG=-310 кДж/моль). Реакция экзотермична и сопровождается значительным выделением тепла. В качестве флюса использовали фтористый кальций CaF_2 (~15 мас. %).

Исследование показало, что выход тугоплавких металлов отвечает величинам: цирконий –37-40 %, вольфрам –93-96 %. Выход циркония может быть повышен в результате

предварительного перевода термодинамически устойчивого оксида циркония ZrO_2 в фтор аммониевую комплексную соль посредством термообработки оксида циркония с фтористым аммонием NH_4F при температуре 200 ºС. В результате образуется фтор аммониевый комплекс $(NH_4)_3ZrF_7$, который разлагается до оксифторида $ZrOF_2$. Использование его повышает выход Zr в сплаве Al-Zr-W до ~ 60 %. Методом рентгенофазового анализа установлено, что в алюминиевой матрице присутствуют интерметаллидные фазы Al_3Zr и Al_4W. Объемная доля этих интерметаллидов составляет 32…38 %. Получен алюмоматричный сплав, состоящий из 65,63 мас. % Al, 22,15 мас. % Zr и 8,95 мас. % W из алюмотермической смеси Al-бадделеит-шеелит. Алюмоматричный сплав Al-Zr-W представляет собой композитный материал с гетерофазной структурой (рисунок 1, *а*). Сплав состоит из следующих структурных составляющих:

– светлая фаза с резко очерченными границами (точки 1–3 на рисунке 1, *б* и точки 4-6 на рисунке 1, *г*) представляет собой алюминид вольфрама Al_4W или оксиалюминид вольфрама $Al_2(W,O)$(ат.%: 18,85 W; 69,52 Al; 11,64 O_2): $Al_{69.52}W_{18.85}=Al_{3.65}W\approx Al_4W$ или $Al_{69.52}(W,O)_{30.49}=Al_{2.28}(W,O) \approx Al_2(W,O)$. Микротвердость этой фазы составляет 3960…4530 МПа (в среднем 4250 МПа); из диаграммы состояния Al-W следует, что алюминид вольфрама Al_4W кристаллизуется при температуре ~1420 °С и концентрации 20 ат. % W;

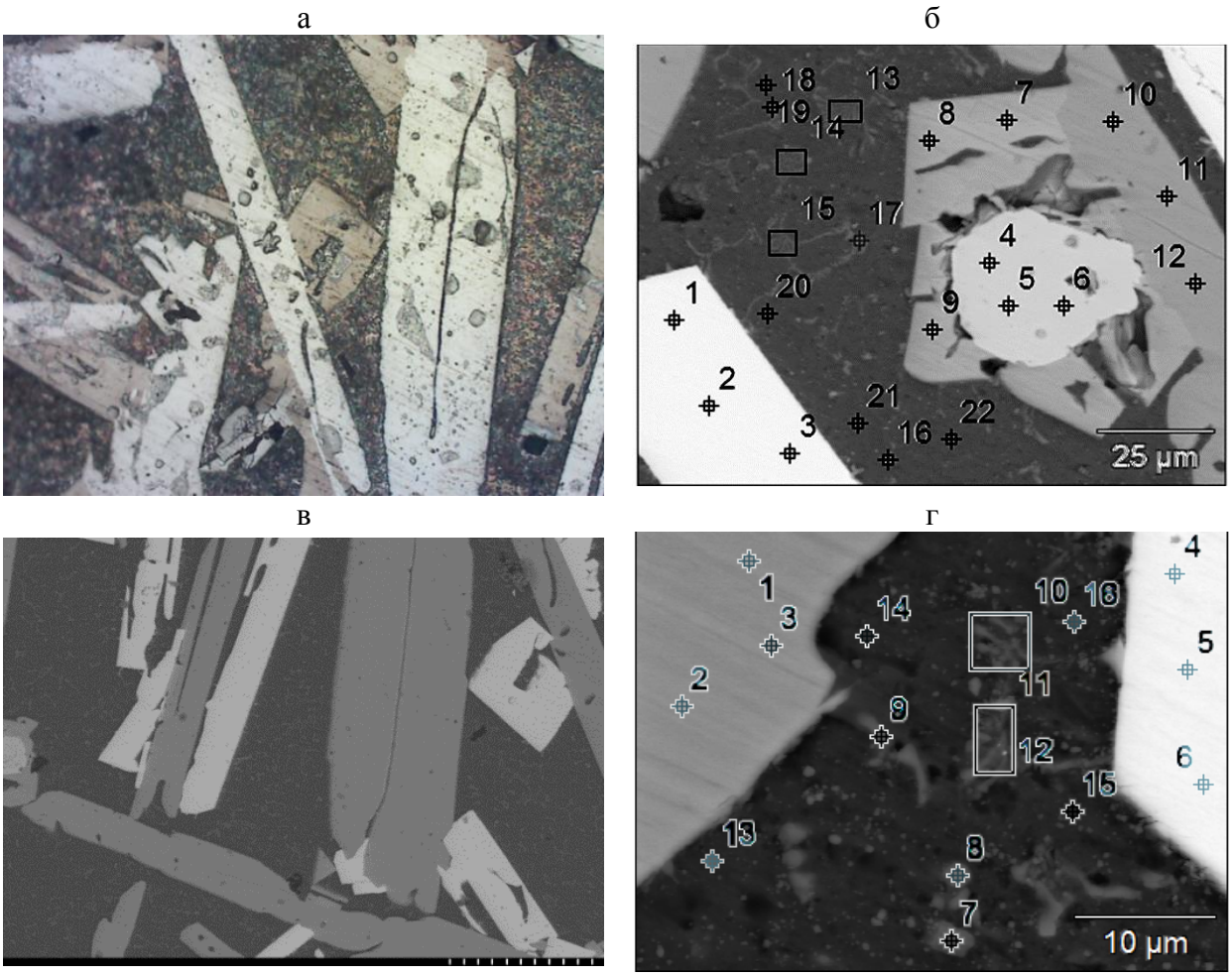


Рисунок 1 – Микроструктура сплава Al-W-Zr, полученного из бадделеита и шеелита, в оптическом микроскопе при х300 (*а*) и точки анализа элементов при микрорентгеноспектральном анализе (*б*, *в* и *г*)

– несколько более темная фаза компактной формы (точки 4-6 на рисунке 1, *б*) является нитридом циркония ZrN или оксинитридом циркония Zr(N,O)(ат. %: 43,01 Zr; 44,95 N; 12,04 O_2): $Zr_{43,01}N_{44,95}=Zr_{0.95}N\approx ZrN$ или $Zr_{43.01}(N, O)_{59.95}=Zr_{0,75}(N,O)\approx Zr(N,O)$; кристаллы располагаются внутри алюминида Al_3Zr; микротвердость составляет 23500…27200 МПа (в среднем 25350 МПа);

– темная структурная составляющая прямоугольной формы (точки 7-9 на рисунке 1, *б*) представляет собой алюминид циркония Al_3Zr или оксиалюминид циркония $Al_3(Zr,O)$ (ат. %: 0,602 W; 23,07 Zr; 70,52 Al; 3,09 O_2): $Al_{70.52}Zr_{23.07}=Al_{3.06}Zr\approx Al_3Zr$ или оксиалюминид циркония $Al_{70.52}(Zr,O)_{26.36}=Al_{2.68}(Zr,O)\approx Al_3(Zr,O)$.

Существует несколько иной алюминид циркония или оксиалюминид циркония, не содержащий вольфрам. В данной фазе растворяется больше циркония (24,2 ат. %) и меньше кислорода (3,48 ат. %) и она имеет более темный цвет и является продолжением предыдущих алюминида циркония или оксиалюминида циркония (точки 10-12, на рисунке 1, *б*); микротвердость алюминида циркония или оксиалюминида циркония с вольфрамом составляет 5800…6400 МПа, а микротвердость аналогичных фаз без вольфрама с более высокой концентрацией циркония – 6200…7900 МПа;

– алюминид циркония с кремнием (точки 7-9 на рисунке 1, *г*) (ат. %: 6,92 Fe; 1,72 Mn; 12,65 Si; 73,07 Al; 5,65 O_2): $Al_{73.07}(Si,Zr)_{19.57}=Al_{3.73}(Si,Zr)\approx Al_4(Si,Zr)$ или $Al_{73.07}(Si,Zr,O)_{25.22}=Al_{2.9}(Si,O,Zr)\approx Al_3(Si,O,Zr)$;

– эвтектические составляющие:

- эвтектика №1 (точки 13-15 на рисунке 1, б и точки 10 и 11 на рисунке 1, *г*) (ат. %: 2,8 Fe; 0.925 Mn; 5,47 Si; 77,02 Al;13,75 O_2);
- эвтектика №2 (точки 20-22 на рисунке 1, б и точки 13-16 на рисунке 1, *г*) (ат. %: 0,1 Zr; 0,2 Mn; 1,83 Si; 85,7 Al; 12,15 O_2).

Следовательно, наблюдается переменный состав эвтектики по содержанию элементов. Микротвердость эвтектики составляет 1000…1800 МПа (в среднем 1400 МПа). Таким образом, сплав Al-Zr-W имеет композитную структуру: в алюминиевой матрице (α+эвтектика) равномерно распределены интерметаллидные включения Al_3Zr и Al_4W, а также локальные включения нитрида циркония ZrN, обладающей высокой микротвердостью. По такой технологии можно получить сплавы Al-Zr-W с любым составом и структурными составляющими.

3.3. Технология получения комплексно-легированных сплавов совместным алюмотермическим восстановлением шеелитового концентрата и оксидов легирующих элементов.

Исследовалось одиночное влияние Cr, влияние Cr и Mo и Cr, Mo и V на структурообразование и составы структурных составляющих вольфрамовых сплавов, синтезированных с использованием шеелитового концентрата.

3.3.1. Сплав системы W-Cr-Al (мас. %: 49,99 W; 37,28 Cr; 6,43 Al).

Идентифицированы следующие структурные составляющие (рисунок 2, *а* и *б*):

– непрерывный твердый раствор хрома и кислорода в кристаллической решетке вольфрама (точки 1-3 на рисунке 2, *а* и *б*), ат. %: 72,57 W; 10,42Cr; 17.01 O_2; кристаллы имеют шаровидную форму и светлый оттенок с размерами 1-5 μм;

– в твердом растворе W, Al и Fe в хроме наблюдаются четыре разновидности по содержанию компонентов (таблица 3); как видно, уменьшение содержания вольфрама от 33,98 до 7,89 ат. % способствует увеличению концентрации хрома и снижению содержания алюминия и железа в составе хромистого твердого раствора;

– алюминид хрома с W и Fe. $Al_3(Cr,W,Fe)_2$ (ат. %: 6,6 W; 4,69 Fe; 28,23 Cr; 60,48 Al): $Al_{60.48}(Cr,W,Fe)_{39,5}=Al_{1,5}(Cr,W,Fe)=Al_3(Cr,W,Fe)_2$; кристаллы имеют темный цвет и дисперсную структуру, располагаются вблизи твердого раствора на основе W (точки 14-15 на рисунке 2, *а* и точки 14-16 на рисунке 2,*б*).

а б

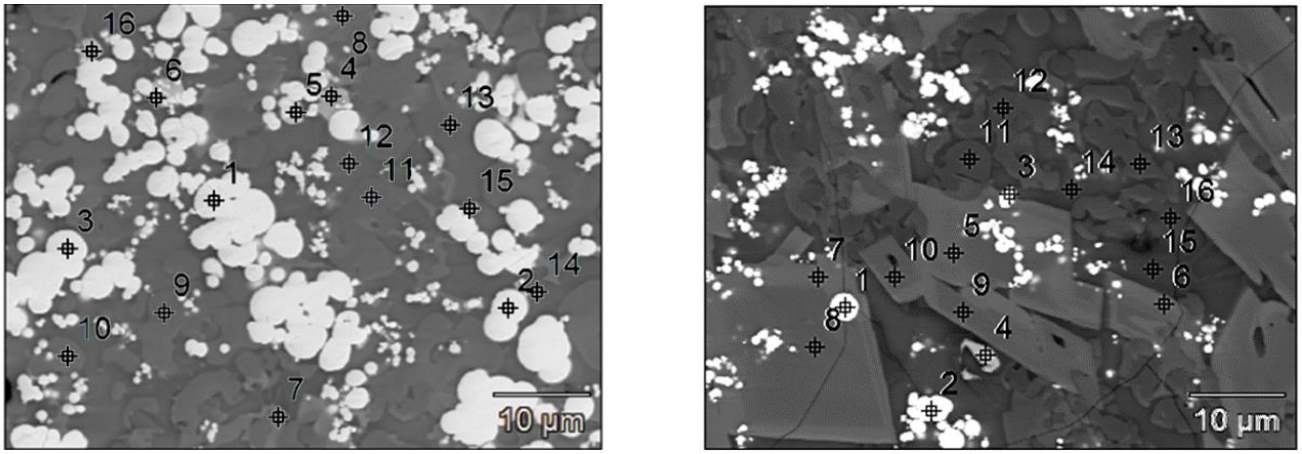


Рисунок 2 – Микроструктура и точки анализа элементов в структурных составляющих сплава W-Cr-Al: а – участок №1; б – участок №2.

Таблица 3 – Типы твердых растворов W, Al и Fe в хроме и их химический состав.

Типы твердых растворов Al, W, Fe в хроме	Содержание элементов, ат. %			
	W	Cr	Al	Fe
I (точки 4-6 на рисунке 2, *а*)	33,98	42,18	19,4	4,44
II (точки 5-7 на рисунке 2, *б*)	13,26	78,0	7,72	1,01
III (точки 9-11 на рисунке 2, *а* и точки 8-9 на рисунке 2, *б*)	9,8	81,71	7,69	0,79
IV (точки 12-13 на рисунке 2, *а* и на рисунке 2, *б*)	7,89	84,69	6,665	0,76

3.3.2. Сплав системы W-Mo-Cr-Al (мас. %: 44,4W; 22,8 Cr; 29,32 Mo; 3,46 Al)

На рисунке 3, *а* и *б* приведены микроструктура и точки анализа элементов в структурных составляющих сплава W-Mo-Cr-Al. Идентифицированы следующие структуры:

а б

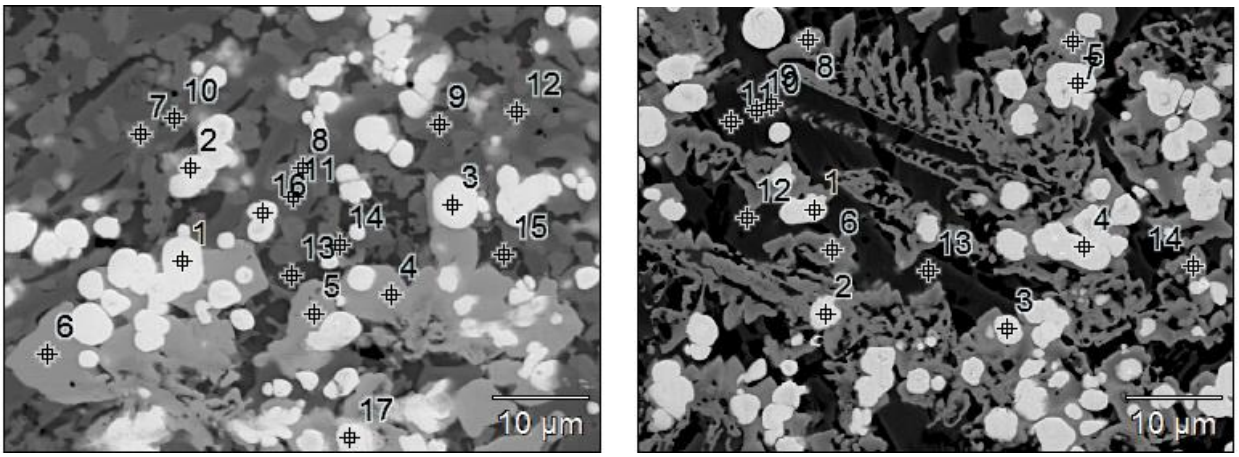


Рисунок 3 – Микроструктура и точки анализа элементов в структурных составляющих сплава W-Cr-Mo-Al: *а* – участок №1; *б* – участок №2

– непрерывный твердый раствор Mo и Cr в кристаллической решетке вольфрама (точки 1-3 на рисунке 3, *а* и *б*) (ат. %: 71,53 W; 19,61 Mo; 8,85 Cr); размеры кристаллов до 5 μм; имеют светлый цвет шарообразной формы;

– непрерывный твердый раствор Mo, Al и Cr в кристаллической решетке вольфрама (точки 4-5 на рисунке 3, *б*) (ат. %: 59,24 W; 23,1 Mo; 7,39 Cr; 10,32 Al); кристаллы имеют компактную форму серого оттенка;

– непрерывный твердый раствор W, Si, Al, P и Mo в кристаллической решетке хрома (точки 7-9 на рисунке 3, *а* и 9-10 на рисунке 3, *б*) (ат. %: 7,87 W; 24,4 Mo; 0,56 Fe; 32,51 Cr; 9,29 P; 17,58 Si; 7,59 Al); кристаллы имеют более темный цвет и занимают большую площадь шлифа; в отличие от предыдущего твердого раствора в составе содержит повышенное количество Si и P, а содержание вольфрама – минимальное (7,87 ат. %). Примесь – 0,56 Fe.твердый раствор W, Al, P и Mo в Cr (точки 10-12 на рисунке 3, *а* и 11-13 на рисунке 3, *б*), ат. %: 6,3 W; 14,13 Mo; 0,78 Fe; 50,67 Cr; 22,57 O_2; 5,135 Al; по внешнему виду и форме кристаллы ничем не отличаются от кристаллов предыдущего твердого раствора, в нем кремний не растворяется;

– алюминид хрома с W, Mo, Fe, (Al(Cr, W, Mo, Fe)) (точки 13-15 на рисунке 3, *а*) (ат. %: 5,23 W; 13,49 Mo; 4,42 Fe;24,49 Cr; 52,26 Al): $Al_{52.26}(Cr, Mo, W, Fe)_{47.74}=Al_{1.09}(Cr, Mo, W, Fe)\approx Al(Cr, Mo, W, Fe)$.

В непрерывном твердом растворе на основе вольфрама уменьшение содержания вольфрама приводит к увеличению. концентрации молибдена и снижению содержания хрома. В нем растворяется Al в количестве 10,32 ат. %.

В непрерывном твердом растворе на основе хрома уменьшение содержания вольфрама от 20,61 до 6,3 ат. % приводит к снижению концентрации молибдена от 31,01 до 14,13 ат. % и алюминия от 15,69 до 5,135 ат. % и повышению концентрации хрома от 32,61 до 50,67 ат. % и P от 0 до 22,57 ат. %. В непрерывном твердом растворе IV типа растворяются дополнительно 17,58 ат. % кремния.

3.3.3. Сплав системы Al-W-Cr-Mo-V (мас. %: 37,74 W; 14,92 Cr; 18,75 Mo; 3,62 V; 10,12 Al)

На рисунке 4 можно выделить следующие структурные составляющие:

– непрерывный твердый раствор Mo, Cu, Cr, V и O в кристаллической решетке вольфрама (точки 1-3), ат. %: 60,5 W; 6,65 Mo; 8,24 Cr; 2,03 Cu; 9,57 V; 13.03 O_2; кристаллы имеют компактную (шарообразную) форму весьма малого размера (несколько μм) и светлый цвет; располагаются внутри кристаллов твердого раствора следующего состава;

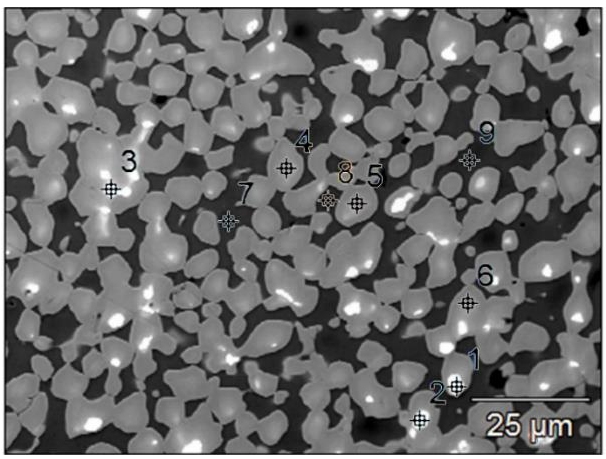


Рисунок 4 – Микроструктура и точки анализа элементов в структурных составляющих сплава Al -W-Cr-Mo-V

– непрерывный твердый раствор Cr (24,01 ат. %), O_2 (23,36 ат. %), V (16,39 ат. %), Mo (8,81 ат. %) и Cu (1,32 ат. %) в вольфраме (26,1 ат. %); кристаллы имеют серый цвет и компактную форму небольших размеров (точки 4-6); в отличие от предыдущего непрерывно твердого раствора на основе вольфрама в данном твердом растворе наблюдается пониженное содержание вольфрама (26,1 ат. %), меди (1,32 ат. %) и повышенная концентрация кислорода (23,36 ат. %), ванадия (16,39 ат. %), хрома (24,01 ат. %) и молибдена (8,81 ат. %);

– твердый раствор W (15,86 ат.%), Mo (13,1 ат. %), Cu (1,62 ат. %), V (18,85 ат. %), O_2 (12,5 ат. %) в хроме (36,9 ат. %), примесь – 0,96 ат. % Fe (точки 7-9); расположены кристаллы между дендритами предыдущего непрерывного твердого раствора; имеют темный цвет.

Таким образом, в данном сплаве кристаллизуются два типа твердых растворов на основе вольфрама и один твердый раствор на основе хрома. Не обнаружены алюминиды металлов. Такой сплав возможно будет обладать повышенным комплексом механических свойств.

Из таблицы 4 следует, что микротвердость комплексно-легированных твердых растворов на основе вольфрама и хрома значительно выше, чем микротвердость алюминидов никеля (8700 МПа) для Al_3Ni_2 и 8200 МПа для Al_3Ni.

Комплексно-легированный алюминид хрома сплава W-Cr-Mo-Al также имеет высокую микротвердость (таблица 4).

Таблица 4. – Микротвердость структурных составляющих сплавов системы W-X (Cr, Mo, V).

№ п/п	Сплав	Микротвердость, МПа				
1	W-Cr-Al	Твердый раствор хрома и кислорода в кристаллической решетке вольфрама	Твердый раствор W, Al и Fe в хроме	Алюминид хрома с W и Fe. $Al_3(Cr,W,Fe)_2$		
		6891	9208	12913		
2	W-Cr-Mo-Al	Твердый раствор Mo и Cr в кристаллической решетке вольфрама	Твердый раствор Mo, Al и Cr в кристаллической решетке вольфрама	Твердый раствор W, Si, Al, P и Mo в кристаллической решетке хрома	Твердый раствор W, Al, P и Mo в Cr	Алюминид хрома с W, Mo, Fe (Al(Cr, W, Mo, Fe))
		9469	9894	12474	12913	14683
3	W-Cr-Mo-V-Al	Твердый раствор Mo, Cu, Cr, V и O в кристаллической решетке вольфрама	Твердый раствор Cr, O_2, V, Mo и Cu в вольфраме	Твердый раствор W, Mo, Cu, V, O_2 в хроме		
		10366	11925	14272		

В четвертой главе рассмотрены технологии получения комплексно-легированных сплавов совместным алюмотермическим восстановлением оксидов металлов переходной группы с использованием СВС металлургии. Приведены также результаты влияния циркония на структурообразование, ликвационные процессы и свойства сплава Al-Ni.

4.1. Технология получения комплексно-легированных сплавов совместным алюмотермическим восстановлением оксидов W, Mo, Cr, Ni, Ti и РЗМ

Исследованы следующие алюмотермические системы:

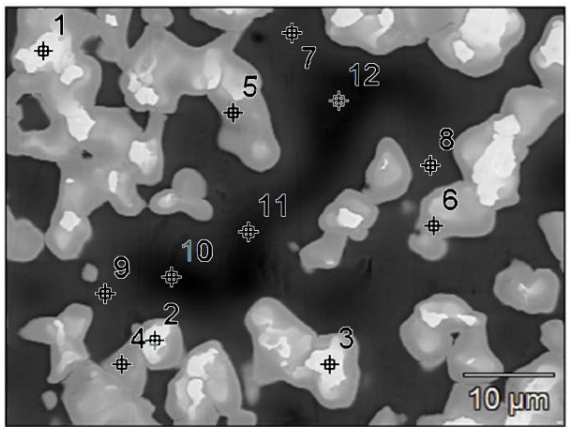
4.1.1. WO_3–Cr_2O_3–MoO_3–Al (мас. %: 52,13 W; 15,62 Mo; 15,21 Cr; 17,04 Al). Сплав состоит из одного непрерывного твердого раствора Cr и Mo в кристаллической решетке вольфрама (точки 1-3 на рисунке 5, *а*), алюминидов хрома с W и Mo – $Al_2(Cr, Mo, W)_3$, точки 4-6 на рисунке 5, а) и $Al_3(Cr, Mo, W)_2$, точки 7-12 на рисунке 5, *а*.

4.1.2. WO_3–Cr_2O_3–MoO_3–V_2O_3–TiO_2–Ce–La–Al (мас. %: 21,71 W; 9,26 Mo; 7,88 Cr; 30,5 Al; 7,41 Ni; 5,86 V; 7,4 Ti; 7,26 Ce; 1,9 La). Сплав состоит из алюминидов титана с Mo, V, Cr, W, N (точки 1 и 2 на рисунке 5, *б*) Al_2(Ti, Mo, V, Cr, W, N), вольфрама с Mo, Cr, V, Ti (точки 4-6 на рисунке 5, *б*) Al(W, Mo, Cr, V, Ti), хрома с Mo, V, W, Ti, Ni (точки 7-9 на рисунке 5, *б*) Al_3(Cr, Mo, V, W, Ti, Ni)$_2$, хрома с V, Ti, Ni, Mo, W (точки 1-2 на рисунке 5, *б*) Al_3(Cr, V, Ti, Ni, Mo, W)$_2$ и никеля с РЗМ, Cr, Ti, O_2 (точки 16-17 на рисунке 5, *б*) Al_2(Ni, РЗМ, Cr, Ti, O). Таким образом в сплаве кристаллизуются алюминиды титана, вольфрама, хрома и никеля. Последний модифицирован РЗМ (1,65 ат. % La; 5,7 ат. % Ce). Такой сплав должен обладать высокой твердостью и износостойкостью.

4.1.3. NiO–Cr_2O_3–MoO_3–WO_3–Al (мас. %: 5,64 W; 6,46 Mo; 6,6 Cr; 24 Al; 57,3 Ni). Сплав состоит из непрерывного твердого раствора Cr, Ni и Mo в кристаллической решетке вольфрама (точки 1-3 на рисунке 5, *в*), Cr, Ni, W в кристаллической решетке молибдена (точки 7-8 на рисунке 5, в), Al, Cr, Ni, W в молибдене (точки 9-10 на рисунке 5, *в*), твердого раствора Al и Cr в алюминиде никеля AlNi: β´–фаза (точки 4-6 на рисунке 5, *в*) и твердого раствора Al, Cr, Mo, W в кристаллической решетке никеля (точки 11-12 на рисунке 5, *в*). Следовательно, такой сплав, состоящий из комплекса твердых растворов, должен обладать высокими механическими свойствами при повышенных температурах.

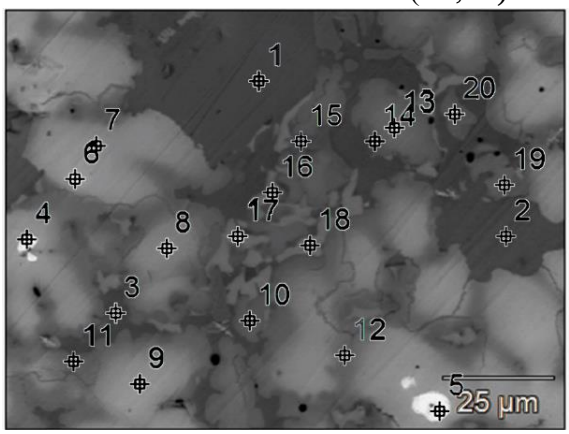
а

Сплав W-Cr-Mo-Al



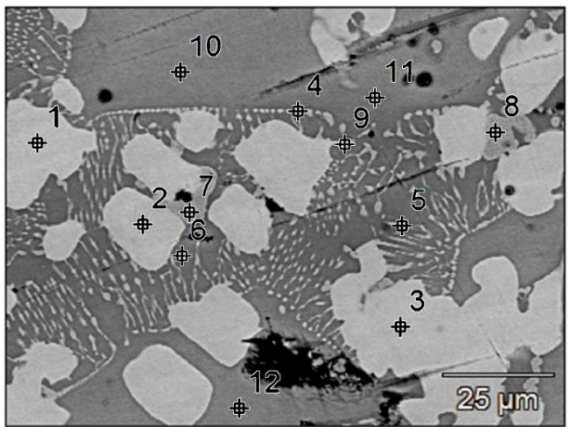
б

Сплав Cr–Mo–W–V–Ti–РЗМ(Ce,La)–Al



в

Сплав Ni-Cr-Mo-W-Al



г

Сплав Ni-Ti-Ce-La-Al.

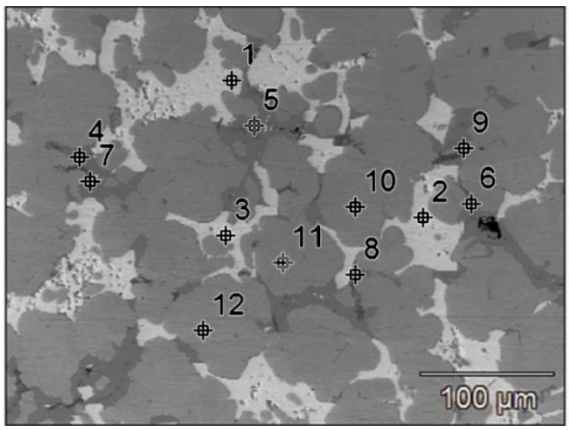


Рисунок 5 – Микроструктуры сплавов на основе вольфрама (а и б),Ni (в) и Al(г), шлифы протравлены «Царской водкой»

4.1.4. NiO– TiO_2–Ce–La–Al (мас. %: 48,12 Al; 31,4 Ni; 8,3 Ti; 5,46 La; 4,33 Ce; 1,39 Ca). Сплав состоит из алюминид никеля с РЗМ (точки 1-3 на рисунке 5, *г*) – Al_3(Ni, РЗМ), никеля Al_3Ni (точки 4-6), титана с кремнием – Al_2(Ti, Si) (точки 7-9) и никеля – Al_3Ni_2 (точки 10-12). Следовательно, структура сплава состоит из алюминидов РЗМ, Ni, Ti. Такой сплав должен обладать высокой твердостью и износостойкостью.

На основании проведенных исследований можно заключить, что наиболее перспективным является сплав, синтезированный алюмотермией системы $NiO-Cr_2O_3-MoO_3-WO_3$-Al (сплав Ni-Cr-Mo-W-Al), структурные составляющие представляют собой твердые растворы на основе W, Mo, Ni. Единственный твердый раствор Al и Cr в алюминиде AlNi представляет собой β΄-фазу. Данный сплав должен обладать высокой прочностью и пластичностью при сохранении достаточной твердости и износостойкости, чем сплавы с алюминидами различных элементов.

4.2. Влияние циркония на структурообразование, ликвационные процессы и свойства сплава Al-Ni

4.2.1. Технология получения алюминиевого сплава Al-Ni с алюминидами никеля. Состав шихты, мас. %: 30 NiO, 30 Al, 34 CaF_2, 6,0 $NaNO_3$. Алюминий в составе шихты берется с избытком относительно расчетного ($3NiO+2Al=3Ni+2Al_2O_3$), тем самым создаются необходимые для синтеза температурные условия. Избыточная часть алюминия, не участвующая в реакции восстановления, переходит в металлическую фазу, образуя алюминиды никеля Al_xNi_y. Получен сплав Al-Ni следующего состава, мас. %: 47,07 Ni и 52,93 Al.

Исходный сплав Al-Ni состоит из следующих структурных составляющих (рисунок 6):

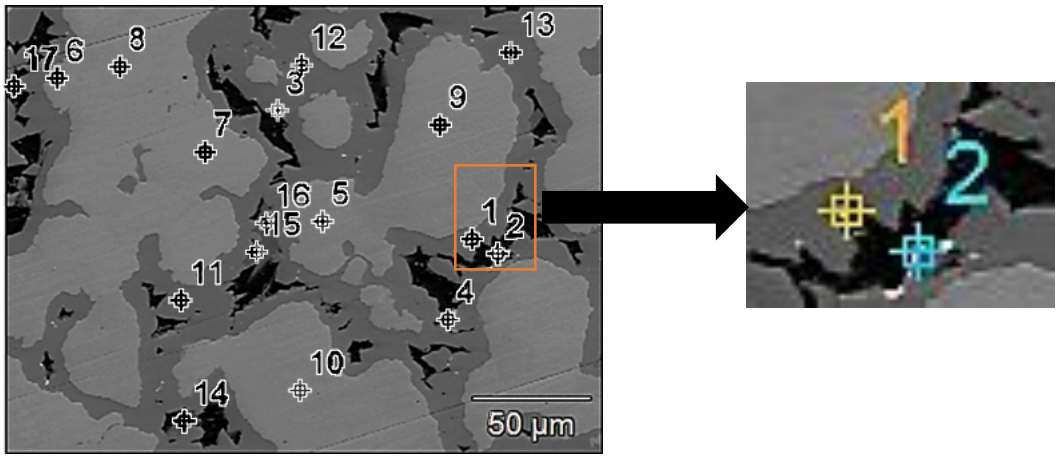


Рисунок 6 – Микроструктура и точки анализа элементов в структурных составляющих сплава Al-Ni

– алюминид никеля – AlNi (точки 1-3); алюминид никеля AlNi кристаллизуется при температуре 1638 °С и концентрации никеля ~50 ат. %; эта фаза должна кристаллизоваться в первую очередь; кристаллы AlNi имеют более темный цвет по сравнению с алюминидом никеля Al_3Ni_2, имеют компактную форму в виде мелких включений и располагаются на границе между кристаллами Al_3Ni и эвтектикой;

– алюминид никеля Al_3Ni_2 (точки 5-10); данная фаза кристаллизуется при более низкой (1520-1530 °С) температуре и концентрации никеля, равной ~40 ат.% Ni; кристаллы имеют компактную форму многогранника крупного размера (более 50 µм) и занимают большую площадь на шлифе, вокруг которых кристаллизуется кристаллы Al_3Ni;

– алюминид никеля – Al_3Ni (точки 11-13; кристаллизуется при температуре ~1120 °С и концентрации никеля, равной ~24-25 ат. %; данная фаза концентрируется вокруг кристаллов алюминида никеля Al_3Ni_2 в виде сетки; следовательно, она кристаллизуется в последнюю очередь;

– эвтектика из $Al+Al_3Ni+Al_3Fe$.

Таким образом, в сплаве Al-Ni кристаллизуются алюминиды AlNi, Al_3Ni_2 и Al_3Ni с различными убывающими температурами кристаллизации и концентрациями никеля. Наличие алюминидов никеля Al_3Ni_2 и Al_3Ni и эвтектики подтверждается кривыми распределения элементов в структурных составляющих сплава Al-Ni.

4.2.2. Влияние циркония на структурообразование и микротвердость структурных составляющих сплава Al–Ni. В качестве упрочняющей добавки использовали концентрат циркония (ZrO_2) в количестве 0,4, 0,7, 1,5 и 2,91 мас. % (соответственно 0,47; 1,05; 1,67 и 3,52 мас. % Zr). Установлено, что цирконий способствует измельчению структурных составляющих. Для их идентификации исследована микроструктура сплавов в отражённых электронах и производили элементно-фазовый анализ на растровом электроном микроскопе. Как видно, с увеличением содержания циркония в сплаве Al-Ni наблюдается снижение микротвердости кристаллов Al_3Ni_2 от 8700 МПа для исходного сплава до 7792 МПа для сплава с 1,05 мас. % Zr. При дальнейшем увеличении содержания циркония до 3,52 мас. % микротвердость возрастает до 9928 МПа (таблица 5).

Таблица 5 – Микротвердость структурных составляющих от содержания циркония в сплаве Al-Ni

Содержание циркония, мас. %	Микротвердость алюминида никеля Al_3Ni_2, МПа	Микротвердость алюминида никеля Al_3Ni, МПа	Микротвердость эвтектики, МПа
0	8700,0	8200,0	7701,0
0,47	8553	8232,0	7388,0
1,05	7792,0	8334,0	7431
1,67	8540	8004	6567,0
3,52	9928,0	9195	7938

Наблюдается тенденция роста микротвердости кристаллов Al_3Ni от 8200,0 до 9195,5 МПа при 3,52 мас. % Zr. Микротвердость эвтектики снижается от 7701,0 до 1,67 мас. % Zr (6567 МПа) с последующим ее ростом до 3,52 мас. % Zr (7938,3 МПа) вследствие кристаллизации микроскопических включений алюминидов циркония и цирконидов.

4.2.3. Влияние циркония на характер распределения элементов в структурных составляющих сплава Al-Ni. При введении 0,47 мас. % Zr (рисунок 7, *а*) происходит резкое измельчение структурных составляющих – Al_3Ni_2 (точки 4-6) и Al_3Ni (точки 7-9). При этом дополнительно кристаллизуется алюминид циркония с никелем Al_3(Zr, Ni), точки 1-3. В этом сплаве сохраняется алюминид железа Al_4Fe (точки 10-12). Эвтектика (точки 13-16) состоит из $\alpha+Si+Al_3Ni$ без железа.

При введении в сплав Al-Ni 1,05 мас. % Zr (рисунок 7, *б*) по аналогичному механизму кристаллизуется алюминид никеля Al_3Ni_2 (точки 7-9). Кристаллы имеют светлый цвет и компактную форму в виде многогранников, вокруг которых также образуется алюминид никеля Al_3Ni (точки 10-12). Кристаллы имеют темный цвет и окружают зерна Al_3Ni_2 в виде сетки. Параллельно с этим, кристаллизуются включения алюминида циркония с никелем Al(Zr, Ni) (точки 1-3) и Al_2(Ni, Zr) (точки 4-6); кристаллы имеют белый цвет и размеры меньше 20 μм. Кроме этого в сплаве кристаллизуется алюминид никеля с кремнием и

кальцием $Al_3(Ni, Si, Ca)$, точки 13-14. Кристаллы имеют темный цвет небольших размеров, располагаются на поверхности алюминидов циркония с никелем $Al(Zr, Ni)$ и $Al_2(Ni, Zr)$.

При добавке 1,67 мас. % Zr (рисунок 7, *в*) по аналогичному механизму кристаллизуется алюминид никеля Al_3Ni_2 (точки 8-13) и Al_3Ni (точки 14-16). Кристаллы Al_3Ni_2 имеют светлый цвет и компактную форму в виде многогранника размерами менее 50 μм. Кристаллы Al_3Ni имеют более темный цвет и обволакивают зерна Al_3Ni_2 в виде сетки. Кроме этих алюминидов никеля, в данном сплаве кристаллизуются:

– алюминид никеля с цирконием – $Al_2(Ni, Zr)$ (точки 5-7); кристаллы имеют светлый цвет и компактную форму многогранника размерами меньше 30 μм и располагаются на поверхности кристаллов алюминида Al_3Ni_2;

– цирконид алюминия и никеля – $Zr_3(Al, Ni)$; кристаллы имеют светлый цвет в виде зернышек малого размера (точки 1);

– алюминид циркония, никеля и гафния $Al_2(Zr, Ni, Hf)_3$ (точка 2)

– алюминид циркония с кремнием и никелем – $Al_2(Zr, Si, Ni)$ (точки 3,4); кристаллы имеют светлый цвет и компактную форму малого размера.

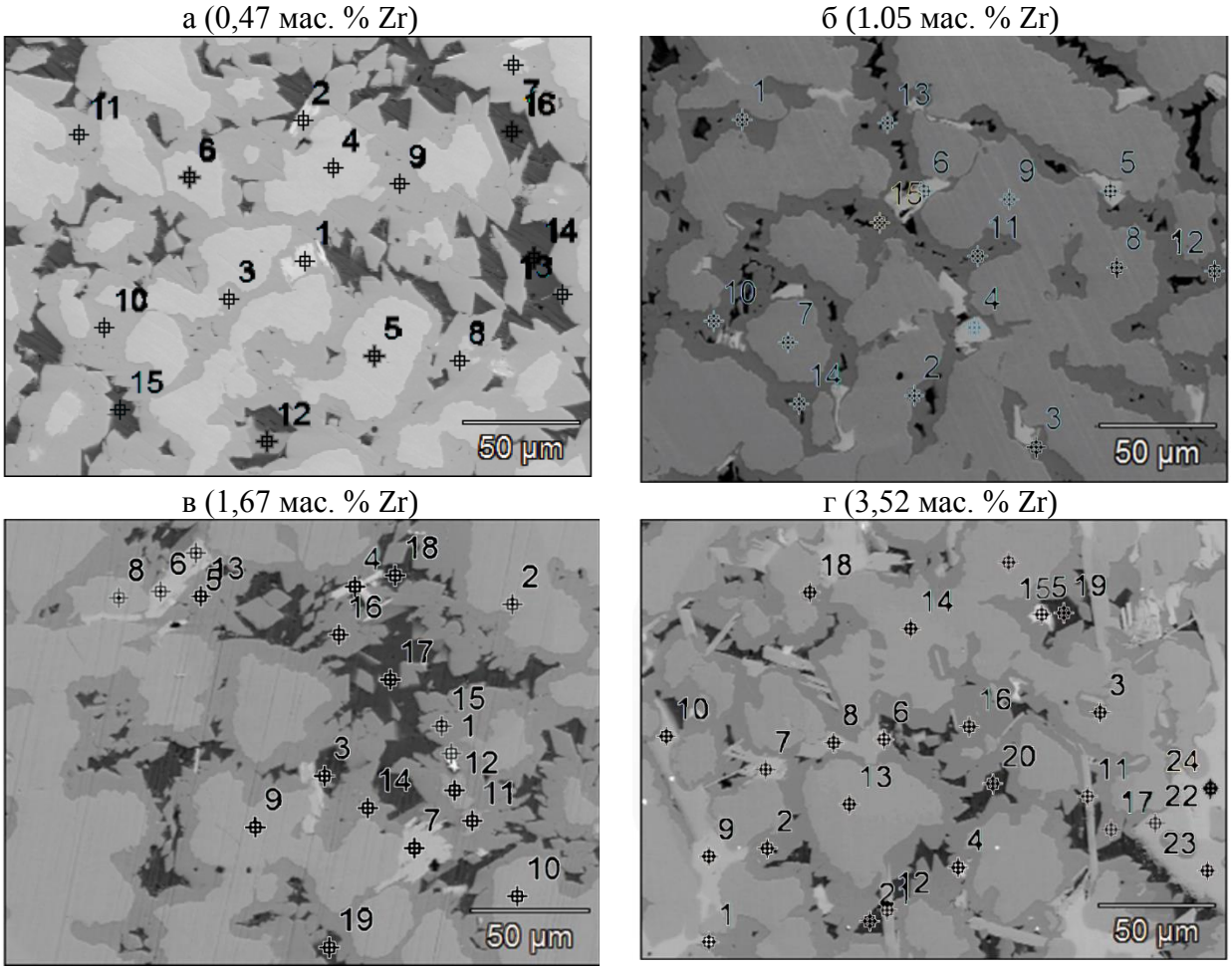


Рисунок 7. – Микроструктура и точки анализа элементов в структурных составляющих сплава Al–Ni–Zr

– при содержании 3,56 мас. % Zr (рисунок 7, *г*) кристаллизуется алюминид никеля Al_3Ni_2 (точки 13-15); вокруг этого алюминида кристаллизуется цирконид никеля с алюминием и гафнием – $Zr_3(Ni, Al, Hf)$, точки 1 и 2. Кристаллы имеют серый цвет. Кристаллизуется алюминид никеля с кремнием и цирконием – $Al_3(Ni, Si, Zr)_2$, (точки 8, 10-

12). Кристаллы имеют белый цвет и форму пластин размером до 50 μм. Также кристаллизуются алюминиды циркония с кремнием $Al_3(Zr, Si)_2$, (точки 22-24). Кристаллы имеют светлый цвет и компактную форму. Эвтектика состоит из α+Si+Al_3Ni, (точки 19-21).

На основании проведенных исследований получены алюмоматричные сплавы со структурами Al_3Ni и Al_3Ni_2 с упрочняющими фазами алюминидов и цирконидов $Al_2(Ni,Zr)$, $Al_3(Ni, Zr)_2$, $Al_3(Ni, Si, Zr)$, $Al_2(Zr, Si, Ni)$, $Al_2(Ni, Si)$, $Al_3(Ni, Si)$, $Al_3(Ni, Si, Zr)$ и $Zr_3(Ni, Al, Hf)$.

4.2.4. Связь между микротвердостью и характером распределения элементов в структурных составляющих сплава Al-Ni-Zr. Для установления причин, способствующих изменению микротвердости структурных составляющих сплава Al-Ni от содержания циркония, определены средние значения концентрации элементов в структурных составляющих:

- с увеличением содержания циркония до 1,05 мас. % Zr, концентрация никеля в алюминиде никеля Al_3Ni_2 снижается от 42,22 ат. % для исходного сплава до 39,36 ат. % Ni. При дальнейшем повышении концентрации циркония до 1,67…3,52 мас. % Zr, содержание никеля возрастает до 40,34…42,73 ат. %. При этом с повышением содержания циркония концентрация растворенного кремния возрастает от 0 до 1,23 ат. % при введении 3,52 мас. % Zr в сплав. Следовательно, экстремальный характер изменения микротвердости кристаллов Al_3Ni_2 с минимумом при 1,05 мас. % Zr, по-видимому, связано с уменьшением концентрации никеля. Повышение микротвердости алюминида никеля Al_3Ni_2 при дальнейшем увеличении концентрации циркония до 3,52 мас. % Zr обусловлено ростом содержания Ni и Si в алюминиде никеля Al_3Ni_2;
- микротвердость кристаллов Al_3Ni мало зависит от содержания циркония в сплаве Al–Ni до 1,67 мас. % Zr. Существенное ее повышение наблюдается при содержании циркония 3,52 мас. % Zr и достигает 9195,5 МПа, что, вероятно, связано с кристаллизацией алюминида никеля с кремнием и цирконием $Al_3(Ni, Si, Zr)_2$, где наблюдается повышенное содержание кремния (9,48 ат. %) и циркония (6,12 ат. %);
- микротвердость эвтектики снижается до 1,67 мас. % Zr (6567 МПа), в связи с уменьшением содержания никеля с 13,17 ат. % до 3,9 ат. %. Некоторый рост микротвердости до 7938 МПа, возможно, связан с кристаллизацией мелкодисперсных цирконийсодержащих алюминидов никеля, не фиксируемых при микроанализе.

Следовательно, для существенного повышения микротвердости сплава Al-Ni необходима добавка циркония 3,52 мас. % и более.

Пятая глава посвящена перспективам применения комплексно-легированных анодных сплавов Al-Ni, синтезированных из оксидных соединений (включая бадделеитового концентрата) металлотермией, для повышения износостойкости покрытий после ЭИЛ.

1. Кинетика процесса ЭИЛ электродными материалами из комплексно-легированных сплавов системы Al-Ni. В качестве анодных материалов выбраны сплавы следующих алюмотермических систем:

А – $NiO\text{-}TiO_2\text{-}Al$ (состав сплава, мас. %: 36,52 Al; 47,65 Ni; 15,83 Ti)

Б – $NiO\text{-}TiO_2\text{-}ZrO_2 – Al$ (состав сплава, мас. %: 32,59 Al; 51,42 Ni; 12,03Ti; 3,68 Zr; 0,27 Fe)

В – $NiO\text{-}Cr_2O_3\text{-}ZrO_2 – Al$ (состав сплава, мас. %: 34,76 Al; 41,58 Ni; 12,19 Cr; 11,11 Zr; 0,15 Fe)

Г – $NiO\text{-}Cr_2O_3\text{-}ZrO_2 – TiO– Al$ (состав сплава, мас. %: 33,29 Al; 41,6 Ni; 10,27 Cr; 4,6 Zr; 7,23 Ti; 2,98 Fe).

Исследована кинетика процесса ЭИЛ при двух режимах обработки $t_{ск}/t_р$=50/40 и $t_{ск}/t_р$=25/80 (таблица 6). Все кривые привеса катода $\sum\Delta_к$ и эрозии $\sum\Delta_а$ на стали 45 обозначены: А΄, Б΄, В΄, Г΄ – при режиме обработки $t_{ск}/t_р$=50/40 и А΄΄, Б΄΄, В΄΄, Г΄΄ – при режиме обработки $t_{ск}/t_р$=25/80. Они относятся к классу «кривых Лазаренко».

Получен ряд привеса $\sum\Delta_к*10^{-4}$, г для анодных сплавов с учетом изменения режимов обработки: Г″(20,2) → В″(19,6) → А″(15,9) → Б″(15,2) → Г′(14,3) → Б′(13,7) → В′(13,1) → А′(12,1) (ряд 1), из которого видно, что наибольший привес при 10 минутной обработке ЭИЛ наблюдается у анодных материалов Г″ и В″ и наименьший – у В΄и А΄.

Получен ряд эрозионной стойкости анодных материалов при изменении режимов обработки $\sum\Delta_а*10^{-4}$, г: Г′(231,7) → В′(385,9) → В″(392,3) → Г″(408,7) → Б′(456,7) → А′(457) → Б″(465) → А″(667,0) (ряд 2). Как видно, наибольшей эрозионной стойкостью отличаются анодные материалы Г΄и В΄.

Таблица 6. – Значения величин привеса катода $\Sigma\Delta_{к(10мин)}$; эрозии анода $\Sigma\Delta_{а(10мин)}$; коэффициента массопереноса $\Sigma К_{п(ср)}$, %; износа $\Sigma И_{лс}$, 10^{-4} г.

Показатели ЭИЛ	Режим нанесения алюмоматричных анодов							
	$t_{ск}/t_р$=50/40				$t_{ск}/t_р$=25/80			
	А′	Б′	В′	Г′	А″	Б″	В″	Г″
$\Sigma\Delta_{к(10мин)}$	12,1	13,7	13,1	14,3	15,9	15,2	19,6	20,2
$\Sigma\Delta_{а(10мин)}$	457	456,7	385,9	231,7	667	465,5	392,3	408,7
$\Sigma К_{п(ср)}$, %	6,7	5,5	10,0	11,4	3,2	6,2	10,4	8,5
$\Sigma И_{лс}$, 10^{-4} г	42	29	33	25	39	27	31	22

Получен также ряд зависимостей коэффициента массопереноса $\Sigma К_п$, % с учетом изменения режимов обработки при ЭИЛ стали 45 анодными материалами А, Б, В, Г: Г′(11,4) → В″(10,4) → В′(10,0) → Г″(8,5) → А′(6,7) → Б″(6,2) → Б′(5,5) → А″(3,2) (ряд 3), который показывает лучшие значения $\Sigma К_п$ у анодных материалов Г′ и В″ и худшие у Б′ и А″.

Получены математические выражения полиноминальных уравнений линий тренда кинетических зависимостей при ЭИЛ удельной площади поверхности 1 см^2 стали 45 в зависимости от длительности времени ЭИЛ исследованными анодными материалами. Критерии достоверности полученных полиномиальных линий тренда R^2 изменения зависимостей $\sum\Delta_к$, $\sum\Delta_а$, $\sum К_п$ находятся в пределах 0,9983> R^2>0,9710, 0,9991>R^2>0,9908, 0,9965>R^2>0,9044 соответственно.

2. Износостойкость покрытий, полученных при ЭИЛ синтезированными анодными материалами. Максимуму износостойкости покрытий на стали 45 соответствует материал Г΄ на всех режимах обработки. Полученный ряд 4 понижающейся износостойкости покрытий $\Sigma И_{лс}*10^{-4}$, г: Г″(22)→ Г′(25)→ Б″(27)→ Б′(29)→ В″(31)→ В′(33)→ А″(39)→ А′(42) показал лучшую износостойкость при ЭИЛ анодным материалами Г″ и Г′ при режимах обработки соответственно 25/80 и 50/40, а наименьшую – А′ ($\sum И_{лс}$=42·10^{-4} г). При этом износ стали 45 без покрытия при аналогичных условиях испытания составил $\sum И_{(ст.45)}$=72·10^{-4} г. Критерии достоверности полученных полиномиальных линий тренда R^2 изменения суммарного износа находится в пределах 0,9957>R^2>0,9882.

3. Влияние анодных сплавов системы Al-Ni-Zr на процесс ЭИЛ и износостойкость покрытий на стали 45. При ЭИЛ исследован процесс эрозии анодных материалов с различным содержанием циркония в аргоне при режимах обработки 50/40 и 25/80 и на воздухе 50/40. Установлено, что эрозионная стойкость анодных сплавов Al-Ni-Zr изменяется от содержания циркония в аргоне по экстремальной зависимости с максимумом при 3,52 мас. % Zr и минимумом при 1,05 мас. % Zr. При этом в атмосфере аргона эрозионная стойкость ниже, чем на воздухе у всех исследованных анодных материалов Al-Ni-Zr и на всех режимах обработки, за исключением материала с 3,52 мас. % Zr, эрозионная стойкость которого на воздухе ниже, чем в аргоне. Это явление, по-видимому, обусловлено окислением циркония.

Во всех случаях наибольший привес в формировании ЛС в процессе ЭИЛ (t=10 мин) наблюдается при использовании анодного сплава с 1,05 мас. % Zr, отличающегося меньшей эрозионной стойкостью, а наименьший привес – при 0,47 мас. % Zr с большей эрозионной стойкостью.

Исследование износостойкости покрытий на поверхности стали 45 показало, что во всех случаях после ЭИЛ (t=10 мин) износостойкость возрастает. Наибольшую износостойкость показали результаты с использованием анодных сплавов с содержанием 3,52 мас. % Zr и 1,67 мас. % Zr (соответственно, 2,8 и 2,7 раз) при ЭИЛ в аргоне.

Микротвердость покрытий на стали 45, полученных при ЭИЛ увеличивается в 6 раз при использовании анодного сплава с 3,52 мас. % Zr, что можно объяснить присутствием в ЛС цирконийсодержащих алюминидов никеля типа $Al_3(Ni, Zr)$ и $Al_2(Ni, Zr)$.

С целью моделирования процесса ЭИЛ стали 45 в аргоне и на воздухе получены математические описания полиноминальных, линейных и степенных уравнений с различными режимами и определены следующие пределы значений критериев достоверности зависимостей эрозии $\sum\Delta_a$ ($0{,}9978>R^л>0{,}9829$), привеса $\sum\Delta_к$ ($0{,}9973>R^л>0{,}9695$) и суммарного износа $\sum И_{лс}$ ($0{,}9989>R^л>0{,}9884$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана технология получения алюмоматричного сплава из W и Zr с использованием шеелитового и бадделеитового концентратов ДВ-региона металлотермией с применением СВС–металлургии. Изучены особенности совместного восстановления циркония и вольфрама алюмотермией с термодинамической оценкой и термическим анализом реакций синтеза. Получен алюмоматричный сплав состава, мас. %: 65,63 Al, 22,15 Zr, 8,95 W.

2. Установлены особенности формирования структуры и закономерности изменения характера распределения элементов (ликвационных процессов) и микротвердости структурных составляющих сплавов при совместном восстановлении шеелитового концентрата и оксидов легирующих элементов Cr_2O_3, Cr_2O_3–MoO_3 и Cr_2O_3–MoO_3–V_2O_3 (Cr, Cr–Mo и Cr–Mo–V).

3. Разработана технология получения комплексно-легированных сплавов на основе W, Ni и Al алюмотермическим восстановлением оксидов W, Mo, Cr, Ni, Ti и РЗМ (Ce и La). На основании проведенных исследований можно заключить, что наиболее перспективным является сплав, синтезированный алюмотермией системы NiO-Cr_2O_3-MoO_3-WO_3-Al (сплав Ni-Cr-Mo-W-Al), так как структурные составляющие представляют собой непрерывные твердые растворы на основе W, Mo и Ni. Единственный твердый раствор Al и Cr в алюминиде никеля Al(Ni, Cr) представляет собой β´-фазу. Данный сплав (мас. %: 5,64 W; 6,46 Mo; 6,6 Cr; 24 Al; 57,3 Ni) должен обладать улучшенным комплексом механических свойств при сохранении достаточной твердости и износостойкости, чем сплавы с алюминидами различных элементов.

4. Установлены закономерности изменения структуры, характера распределения элементов и свойств структурных составляющих алюмоматричного сплава Al-Ni от содержания циркония, полученного алюмотермией с использованием СВС-металлургии. В исходном сплаве Al-Ni, кроме алюминидов никеля AlNi, кристаллизующегося в первую очередь в виде компактных кристаллов малых размеров, образуются алюминиды никеля Al_3Ni_2 и Al_3Ni, кристаллы последнего обволакивают кристаллы первого алюминида никеля. При введении циркония происходит резкое измельчение структурных составляющих. На основании проведенных исследований получены алюмоматричные сплавы со структурами Al_2Ni_2 и Al_3Ni с упрочняющими фазами – алюминидами и цирконидами.

Выявлена связь между изменениями микротвердости и характера распределения элементов в структурных составляющих сплавов Al-Ni-Zr.

5. Для повышения износостойкости покрытий на стали 45 разработаны четыре никелевых сплавов А, Б, В, Г в качестве анодных сплавов при ЭИЛ из оксидных соединений NiO, TiO, ZrO_2, Cr_2O_3, TiO_2 металлотермией при различных режимах обработки $t_{ск}/t_p$=50/40 (А′, Б′, В′, Г′) и 25/80 (А′′, Б′′, В′′, Г′′).

Получены ряды привеса ($\sum\Delta_к*10^{-4}$, г), эрозии ($\sum\Delta_а*10^{-4}$, г), коэффициента переноса ($\sum К_п$, %) и износа ($\sum И_{лс}*10^{-4}$, г) с учетом изменения режимов обработки при ЭИЛ.

Для всех вышеуказанных показателей покрытий получены математические выражения полиноминальных уравнений линий тренда кинетических зависимостей при ЭИЛ и износостойкости покрытий в зависимости от длительности времени ЭИЛ исследованными анодными сплавами и определены критерии достоверности полученных полиномиальных линий тренда $R^л$ изменения зависимостей $\sum\Delta_к$, $\sum\Delta_а$, $\sum К_п$, $\sum И_{лс}$.

6. Приведены результаты исследования влияния циркония на процесс ЭИЛ и функциональные свойства покрытий на стали 45 в атмосфере аргона и на воздухе при режимах обработки 50/40 и 25/80. Установлено, что эрозионная стойкость анодных сплавов Al-Ni-Zr изменяется от содержания циркония в аргоне по экстремальной зависимости с максимумами при 3,52 мас. % Zr и минимумом 1,05 мас. % Zr. При этом в атмосфере аргона эрозионная стойкость ниже, чем на воздухе для всех исследованных анодных материалов Al-Ni-Zr и на всех режимах обработки, за исключением материала с 3,52 мас. % Zr.

Во всех случаях наибольший привес в формировании ЛС в процессе ЭИЛ (t=10 мин) наблюдается при использовании анодного сплава с 1,05 мас. % Zr, отличающегося меньшей эрозионной стойкостью, а наименьший привес – при 0,47 мас. % Zr с большей эрозионной стойкостью.

Исследование износостойкости покрытий на поверхности стали 45 показало, что во всех случаях после ЭИЛ (t=10 мин) износостойкость возрастает. Наибольшую износостойкость показали результаты с использованием анодных сплавов с содержанием 3,52 мас. % Zr и 1,67 мас. % Zr (соответственно, 2,8 и 2,7 раз) при ЭИЛ в аргоне. Микротвердость покрытий на стали 45, полученных при ЭИЛ увеличивается в 6 раз при использовании анодного сплава с 3,52 мас. % Zr, что можно объяснить присутствием в ЛС цирконийсодержащих алюминидов никеля типа $Al_3(Ni,Zr)$ и $Al_2(Ni,Zr)$.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

Публикации в рецензируемых изданиях, входящих в библиографическую и реферативную базу данных Scopus и Web of science:

1. Гостищев В.В. Получение комплексно-легированных алюминидов никеля и лигатур сложного состава металлотермией оксидов металлов /Гостищев В.В., Ри Э.Х., Ким Е.Д., Химухин С.Н.// Цветные металлы –2017– № 10 – С. 37-42.

2. Gostishchev, V.; Ri, E.; Ri, H.; Kim, E.; Ermakov, M.; Khimukhin, S.; Deev, V.; Prusov, E. Synthesis of Complex-Alloyed Nickel Aluminides from Oxide Compounds by Aluminothermic Method.// Metals – 2018 – *8* – 439.

3. Гостищев В.В. Синтез композитного алюмоматричного сплава Al – Ni – W /Гостищев В.В., Ри Э.Х., Ким Е.Д., Химухин С.Н.// Цветные металлы – 2018 – № 7 – С. 62-68.

4. Gostishchev V. V., Kim E. D., Ri E. H. Synthesis of aluminum-matrix alloys with Al-Zr-W by metallothermy of oxides //Solid State Phenomena. – Trans Tech Publications Ltd, 2018. – Т. 284. – С. 465-469.

5. Gostishchev V., Kim E., Ri E. Obtaining of Alumino-Matrix Alloys Al-Zr, Al-Zr-W by SHS-Metallurgy Method //Materials Today: Proceedings. – 2019. – Т. 11. – С. 235-239.

6. Gostishchev V. V., Kim, E. D., Khimukhin, S. N., Ri, E. H. High-Temperature Synthesis of Al–Zr–W Aluminum-Matrix Alloys //Inorganic Materials. – 2019. – Т. 55. – №. 1. – С. 32-36.

7. Khimukhin S. N., Kim E. D., Ri E. H. Synthesis of NiAl composite alloys by metallothermy method //Materials Today: Proceedings. – 2019 – Т.19 – с. 2278–2282

8. Sergey N. Khimukhin, Vladislav B. Deev, Ernst Kh. Ri, Evgeniy D. Kim High temperature synthesis of nickel aluminide alloys with tungsten carbide// Non-ferrous Metals – 2020 – №1 – с. 31-34.

9. Nikolenko S., Konevtsov, L., Makienko, V., Kim, E.. Use of Aluminum Matrix Material for Electrospark Alloying of Carbon Steels //International Scientific Siberian Transport Forum. – Springer, Cham, 2019. – С. 291-299.

Публикации в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ:

1. Гостищев В.В. Получение комплексно-легированных алюминидов никеля и лигатур сложного состава металлотермией оксидов металлов /Гостищев В.В., Ри Э.Х., Ким Е.Д., Химухин С.Н.// Цветные металлы –2017– № 10 – С. 37-42.

2. Гостищев В.В. Синтез композитного алюмоматричного сплава Al – Ni – W /Гостищев В.В., Ри Э.Х., Ким Е.Д., Химухин С.Н.// Цветные металлы – 2018 – № 7 – С. 62-68.

3 Гостищев В.В., Ри Э.Х., Ким Е.Д., Химухин С.Н. Высокотемпературный синтез алюмоматричных сплавов Al–Zr–W// Неорганические материалы, 2019, том 55, №1. С. 56 – 59.

4. Гостищев В. В. и др. Получение лигатуры на основе шеелитового концентрата методом алюминотермии //Ученые записки Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета. – 2017. – Т. 1. – №. 3. – С. 84-91.

5. Хосен Ри Синтез легированных алюминидов никеля из оксидных соединений алюминотермическим методом /Ри Хосен, В.В. Гостищев, С.Н. Химухин, Е.Д. Ким, А.В. Меднева //Металлургия машиностроения, 2018, №1. С. 30-35

6. Ри Хосен, Е.Д. Ким, В.В. Гостищев, С.Н. Химухин, М.А. Ермаков Получение лигатуры металлотермией шеелитового концентрата с добавками оксидов ванадия, хрома, молибдена//. Литейщик России – 2017. – №10 – С. 28 – 31.

Патенты на изобретение РФ:

1. Патент на изобретение РФ № 2729267 Способ получения литых композиционных алюмоматричных сплавов / Химухин С.Н., Ри Хосен, Ри Э.Х., Ким Е.Д., заявл. 20.01.2020, опубл. 05.08.2020. Бюл. № 22

2. Патент на изобретение РФ № 2732809 Способ получения лигатуры с алюминидами никеля и РЗМ для модифицирования алюминиевых сплавов / Ри Э.Х., Ри Хосен, Ким Е.Д., Гончаров А.В., Славинская Н.А., заявл. 15.01.2020, опубл. 22.09.2020. Бюл. № 27

Статьи и материалы конференций:

1. Ри Хосен, Химухин С. Н., Щекин А. В., Дзюба Г. С., Ри Э. Х., Ким Е. Д., Гостищев

В.В. Получение лигатуры методом металлотермии из оксидов тугоплавких металлов// Ученые заметки ТОГУ –Т. 8. № 2 – Тихоокеанский государственный университет, Хабаровск – 2017 – стр. 139 - 144

2. Ри Хосен, Ри Э. Х., Ким Е. Д., Гостищев В.В., Беседин А.А. Получение лигатуры сложного состава металлотермией оксидов металлов// Прогрессивные литейные технологии – Т. 1 – Лаборатория рекламы и печати, Москва –2017 – стр. 180 - 183

3. Ри Хосен, Химухин С. Н., Ермаков М. А., Ким Е. Д., Гостищев В.В. Получение лигатуры металлотермией шеелитового концентрата с добавками оксидов ванадия, хрома, молибдена// Труды XIII съезда литейщиков России – Том 1– Российская ассоциация литейщиков, Челябинск – 2017 – стр. 112 – 116

4. Ри Хосен, Ри Э. Х., Ким Е. Д., Гостищев В.В. Получение сплавов на основе шеелитового концентрата W-Mo-Cr методом алюминотермии// XVII Международная конференция по науке и технологиям Россия-Корея-СНГ – Т. 1– ФГБОУ ВО "НГТУ", Южно-Сахалинск – 2017 – стр. 325 – 330

5. Химухин С. Н., Ким Е. Д. Лигатура с W из шеелитового концентрата методом алюмотермии // Техника и технологии: пути инновационного развития: Сборник научных трудов 7-й Международной научно-практической конференции (29-30 июня 2018 года), под. ред.: Горохова А.А., Том None, Юго-Зап. гос. ун-т. Изд-во ЗАО «Университетская книга», Курск, 2018, стр. 133 – 136

6. Ри Э. Х., Ким Е. Д. Получение лигатуры из шеелитового концентрата// сборник XVIII международной конференции по науке и технологиям Россия-Корея-СНГ – Том 18– изд-во АНТОК, Москва– 2018– стр. 270 – 275

7. Ри Хосен, Ри Э. Х., Ким Е. Д., Щекочихина Е. А., Свищева Т.А. Получение лигатуры металлотермией шеелитового концентрата с добавками оксидов ванадия, хрома, молибдена// Ученые заметки ТОГУ, Том 2(9), Издательство ТОГУ, Хабаровск, 2018, стр. 118 – 122

8. Ри Хосен, Ким Е. Д., Головко Е. А. Получение алюмоматричного сплава из минеральных концентратов методом СВС // Будущее науки-2019: Сборник научных статей 7-й Международной молодежной научной конференции (25-26 апреля 2019 года), Том 6, ЗАО "Университетская книга", Курск, 2019, стр. 108 – 110

9. Химухин С. Н., Ким Е. Д., Головко Е. А. Получение металломатричного сплава Al-Zr-W внепечной металлотермией// XIX Международная конференция по науке и технологиям Россия-Корея-СНГ, Том 1, НТО "Анток", Новосибирск, 2019, стр. 106 – 111

10. Ри Хосен, Ким Е. Д. Получение металломатричного сплава Al-W-Mo-Cr из оксидов металлов// овременные инструментальные системы, информационные технологии и инновации: сборник научных трудов 15-ой Международной научно-практической конференции (19-20 марта 2020 года), Том 1, ЗАО "Университетская книга", Курск, 2020, стр. 255 – 258

11. Ким Е. Д., Головко Е. А. Синтез методом алюмотермии металлокомпозитных сплавов на основе алюминидов никеля, легированных Zr // Молодежная научная конференция АНТОК, Том 1, Издательство Новосибирского государственного технического университета, Новосибирск г, 2020, стр. 17 – 19

Ким Евгений Давидович

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТОДОМ СВС-МЕТАЛЛУРГИИ НОВЫХ МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫХ СПЛАВОВ И ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ЛЕГИРОВАНИЯ

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Подписано в печать 28.12.2020. Формат 60x84 1/16. Гарнитура «Times New Roman».
Усл. печ. л. 1,4. Тираж 100 экз. Заказ 202
Отдел оперативной полиграфии издательства Тихоокеанского государственного университета
680035, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 136