

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 18-41-220004 и № 18-08-01475.*

М. П. Бороненко, И. В. Милюкова, С. А. Чеклов

### **СВ-СИНТЕЗ АЛЮМО-МАРГАНЦЕВОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ AL-MNO<sub>3</sub>**

*Работа посвящена применению самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения алюмо-марганцевого сплава в системе MnO<sub>3</sub> – Al. Эксперимент проводился в специально сконструированном СВС-реакторе высокого давления с предварительным и без предварительного нагрева шихты. Синтезированные образцы исследовались методами рентгенофазового, металлографического, микрорентгеноспектрального анализа, проведены испытания на сжатие. Данные РФА показали присутствие интерметаллидов разной стехиометрии: Al<sub>8</sub>Mn<sub>5</sub>, Al<sub>11</sub>Mn<sub>4</sub> и Al<sub>6</sub>Mn. Установлено, что основной фазой является интерметаллид Al<sub>8</sub>Mn<sub>5</sub>. Структура образца – игольчатая. Сплав обладает высокой твердостью структурных составляющих: от 624 HV до 934 HV.*

*Высокие показатели прочности на сжатие и высокая твердость являются подтверждением того, что синтезированный сплав является прямым конкурентом твердым сплавам.*

*Ключевые слова: марганец, алюминий, порошковая металлургия, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, рентгенофазовый анализ, твердый сплав.*

M. P. Boronenko, I. V. Milyukova, S. A. Cheklov

### **SH-SYNTHESIS OF ALUMINO-MANGANESE ALLOY BASED ON THE AL-MNO<sub>3</sub> SYSTEM**

*The work is devoted to the use of self-propagating high-temperature synthesis for producing aluminum-manganese alloy in the MnO<sub>3</sub> – Al system. The experiment was carried out in a specially designed SHS reactor at various pressures with and without preliminary heating. The synthesized samples were studied by X-ray diffraction, metallographic, and X-ray spectral analysis; compression tests were performed. X-ray powder diffraction data showed the presence of intermetallic compounds of different stoichiometries: Al<sub>8</sub>Mn<sub>5</sub>, Al<sub>11</sub>Mn<sub>4</sub>, and Al<sub>6</sub>Mn. It was established that the main phase is the Al<sub>8</sub>Mn<sub>5</sub> intermetallic compound. The structure of the sample has a needle structure. The alloy has a high hardness of structural components: from 624 HV to 934 HV.*

*High compressive strength and high hardness are evidence that the synthesized alloy is a direct competitor to hard alloys.*

*Key words: manganese, aluminum, powder metallurgy, self-propagating high-temperature synthesis, x-ray phase analysis, hard alloy.*

---

### **Введение**

В настоящее время ощущается большая необходимость в материалах с одной стороны достаточно прочных и легких [1], а с другой – стоящих значительно дешевле титана или углеродпластика, активно применяемых как в авиационной и автомобильной промышленности, так и в бытовой технике и портативной электронике [2; 3].

Алюмо-марганцевые сплавы имеют высокую прочность, пластичность и технологичность, большие показатели коррозионной стойкости и хорошую свариваемость [4]. В работе предпринята попытка получить перспективный алюмо-марганцевый сплав, используя эффективную и недорогую технологию СВ-синтеза.

**Цель работы** – методом СВ-синтеза получить сплав Al-Mn, схожий по характеристикам с твердым сплавом серии 3003 на основе алюминия и никеля.

### Методика исследования

Во время работы проведена серия экспериментов в реакторе Р-4 по получению целевого продукта при разных давлениях кислорода внутри реактора – 6 и 9 атмосфер [5–7]. Реактор представляет собой стальную герметичную камеру, куда может закачиваться не только воздух, но и реакционная среда. Давление отслеживается манометром. Внутри камеры помещен вольфрамовый электрод, связанный с источником питания, на который подается импульс тока для поджига шихты для инициации реакции СВ-синтеза. Целью экспериментов являлось получение алюминиево-марганцевого сплава, приближенного по физико-техническим характеристикам к известному сплаву 3003.

Для решения этой задачи было предложено провести синтез из порошковых материалов системы Al-MnO<sub>3</sub>. Метод СВС предполагает, что химические реакции между компонентами должны проходить с выделением тепла для осуществления самоподдерживающегося процесса [8; 9; 10]. Предварительно был проведен расчет энтальпии реакции восстановления алюминием марганца из окислов по известной методике [11].

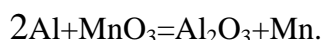
В основе термодинамических расчетов лежит следствие закона Гесса: энтальпия (тепловой эффект) реакции равна сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ.

Табличные значения для расчета реакции приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Значения энтальпии компонентов реакции

Компонент	ΔН, кДж/моль
Al	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1675,7
Mn	0
MnO <sub>3</sub>	-521,5

Уравнение реакции восстановления:



Тепловой эффект реакции:

$$-521,5 - 1675,7 = -2197,2 \text{ кДж/моль}.$$

Таким образом, реакция восстановления марганца алюминием является экзотермической, в ходе которой выделяется достаточно много тепловой энергии.

Исходные порошки алюминия ПА-4 имели среднюю дисперсность до 50 мкм; порошок MnO<sub>3</sub> – 100 мкм. Смешивание порошков проводилось в течение 2 часов методом «пьяной бочки».

Расчет состава шихты проводился исходя из необходимого количества оксида марганца для получения 30 граммов сплава Al-Mn. По расчетам, для получения 30 граммов конечного продукта Al-Mn необходимо 23,76 грамма порошка MnO<sub>3</sub> и 17,54 грамма Al, или 42,5 мас. % Al и 57,5 мас. % MnO<sub>3</sub> соответственно. При этом в эксперименте дискретно менялось давление в реакторе: 3, 6 и 9 Па. В ходе реакции СВС первой серии наблюдался незначительный разброс реагирующего вещества горения из реакционной формы. В серию входило несколько экспериментов с последующим увеличением давления от 3 до 9 атмосфер, в среднем потери полезного продукта составляет 1±0,15 грамма. Оптимальное давление, при котором по-

тери полезного продукта являются минимальными, составляет 6 атмосфер. При таком давлении также возрастает масса полезного продукта и число удавшихся экспериментов.

В таблице 2 представлены количественные характеристики начальных условий синтеза, исходной шихты и конечного продукта первой серии экспериментов.

Таблица 2 – Количественные характеристики процесса синтеза первой серии экспериментов

№	Масса засыпки, гр	Масса продукта, гр	H засыпки, мм	D пробирки, мм	Р, Па с последующим возрастанием		Al, мас. %	MnO <sub>3</sub> , мас. %
					До	После		
1	28,5	12,8	60	22	3	9	42,5	57,5
2	26,4	14	60	22	6	12	42,5	57,5
3	20,24	10	50	22	9	15	42,5	57,5

Однако в первых экспериментах с таким составом шихты сплав получился хрупким и твердым, с низкой вязкостью и пластичностью и высокой пористостью (рис. 1).



Рисунок 1 – Продукт синтеза первой серии экспериментов

Во второй серии экспериментов после анализа продуктов синтеза было изменено содержание алюминия и марганца из-за несоответствия образцов заданным прочностным характеристикам прототипа. После ряда проведенных экспериментов с варьированием состава шихты получен сплав, в котором сочетание механических свойств было оптимальным. Давление воздуха в реакторе не менялось и составляло 6 атмосфер.

Таблица 3 – Количественные характеристики процесса синтеза второй серии экспериментов

№	Масса засыпки, гр	Масса продукта, гр	H засыпки, мм	D пробирки, мм	Р, Па с последующим возрастанием		Al, гр	MnO <sub>3</sub> , гр
					До	После		
1	24,9	17,5	65	19	6	13	10	32,2
2	21,8	9,7	55	19	6	12	+4,5 гр Al к предыдущей шихте	
3	21,7	6,7	90	15	6	12	16	32,2
4	24	5,8	90	15	6	13	16	32,2
5	22	7,5	90	15	6	10	8,8	13
6	23	7,1	80	15	6	10	10	13
7	26,5	11,3	100	15	6	11	21	32,2
8	26,5	9	100	15	6	11	21	32,2
9	26,5	8,4	100	15	6	14	21	32,2

Высокая прочность и твердость при достаточной вязкости и низкой пористости получена для сплава с процентным соотношением исходных компонентов Al и  $\text{MnO}_3$  соответственно 40 и 60 мас. % (рис. 2).



Рисунок 2 – Синтезированный продукт второй серии

### Результаты эксперимента

Полученные образцы были исследованы методом Дебая-Шеррера (метод порошка) на дифрактометре рентгеновском «ARL X'TRA» на медном излучении (Cu K) с шагом  $0.05^\circ$  и временем экспозиции 2 сек. Микроструктура образцов изучалась с применением металлографического анализа на микроскопе Axiovert-200 MAT с системой ProGres и с применением программы обработки изображений «ВидеоТест-Структура-5», а также на растровом электронном микроскопе EVO 50XVP (CarlZeiss) с системой INCA x-act (OxfordInstruments) с приставкой для микрорентгеноспектрального анализа.

На рисунке 3 изображена дифрактограмма синтезированных образцов на основе Al-MnO<sub>3</sub>, которые синтезировались в экспериментальной установке при давлении воздуха 3 и 6 атмосфер (образцы № 7 и № 9 соответственно). Результаты ее расшифровки показали присутствие интерметаллидов  $\text{Al}_8\text{Mn}_5$ ,  $\text{Al}_{11}\text{Mn}_4$  и  $\text{Al}_6\text{Mn}$ . По данным РФА, основной фазой является  $\text{Al}_8\text{Mn}_5$ .

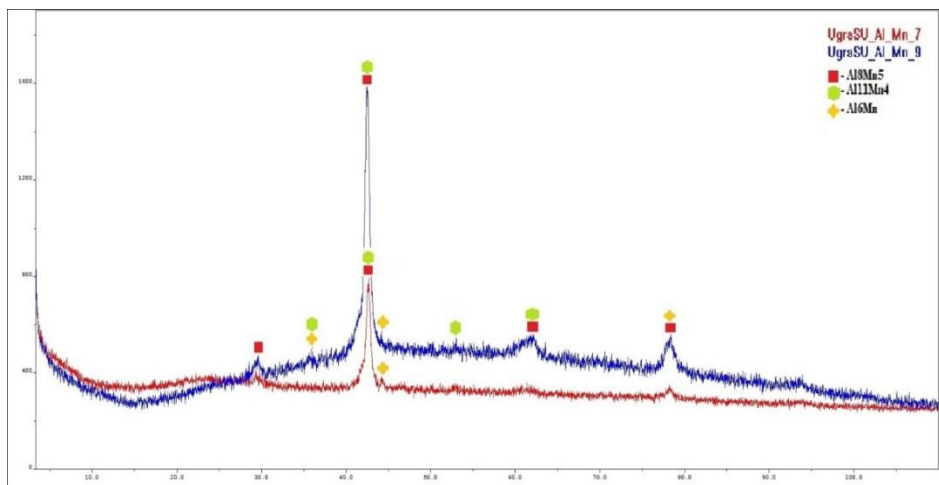


Рисунок 3 – Рентгенограммы конечных продуктов

Поверхность образца № 7 имеет многофазную структуру, состоящую из серых зерен основной фазы  $\text{Al}_8\text{Mn}_5$  и интерметаллида  $\text{Al}_6\text{Mn}$ . Предположительно формирование многофазной структуры в светлой области образца обусловлено высоким содержанием алюминия. Темные области имеют игольчатую структуру, что говорит о резком падении температуры после формирования необходимой фазы (рис. 4). Данные области имеют повышенное содержание марганца, что подтверждается данными микрорентгеноспектрального анализа. Можно предположить, что в данной области происходит формирование фаз  $\text{Al}_8\text{Mn}_5$  и  $\text{Al}_{11}\text{Mn}_4$ .

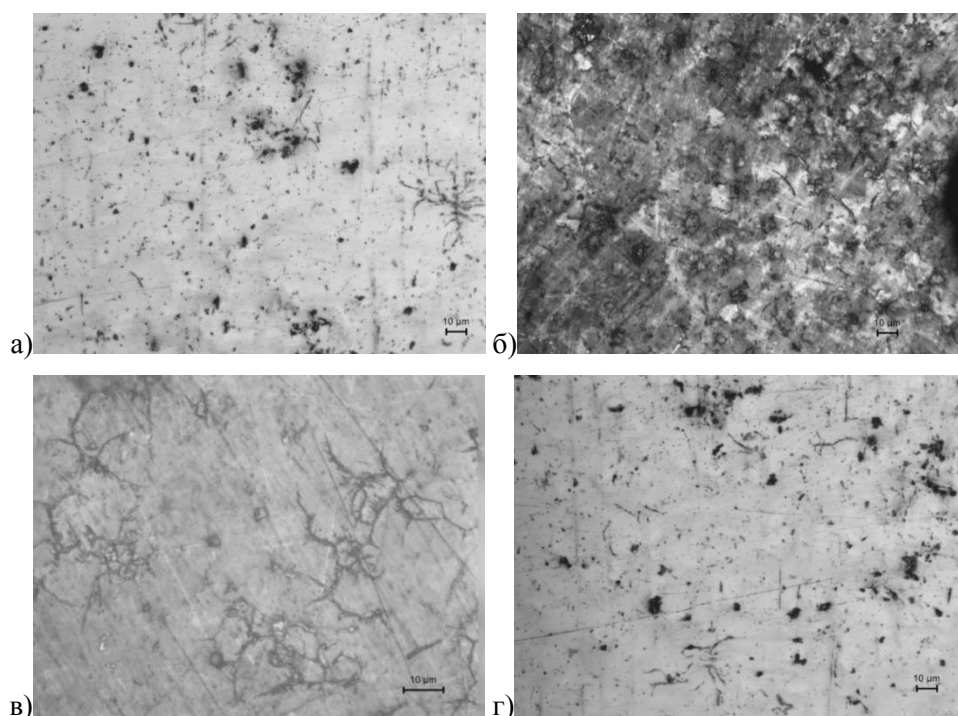


Рисунок 4 – Микроструктура образцов, синтезированных при давлении 3 атмосферы

Поверхность образца № 9 также имеет многофазную структуру основной фазы  $Al_8Mn_5$ , но с четко выраженными границами зерен. Серые области имеют повышенное содержание алюминия, что также говорит о характерном формировании фазы  $Al_6Mn$ . Темная область имеет игольчатую структуру и преобладает марганцем, что благоприятствует формированию фазы  $Al_{11}Mn_4$  (рис. 5). Результаты подтверждаются данными рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализов.

Микротвердость серой области составила 624 HV, темной области – 672 HV, а игольчатой структуры – 934 HV, что говорит о высокой твердости полученных образцов.

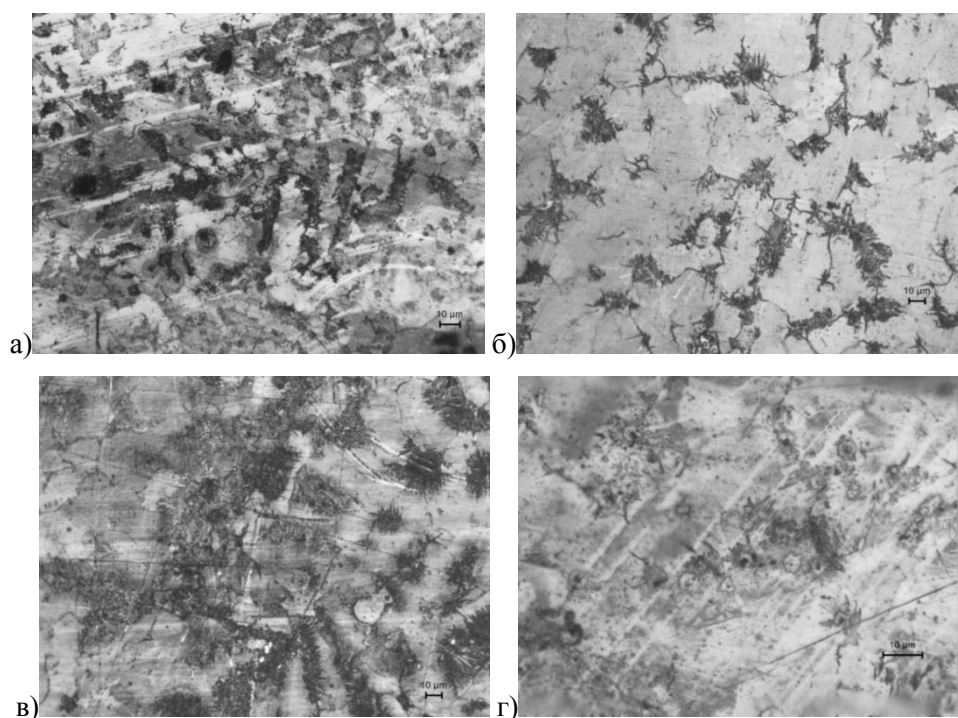
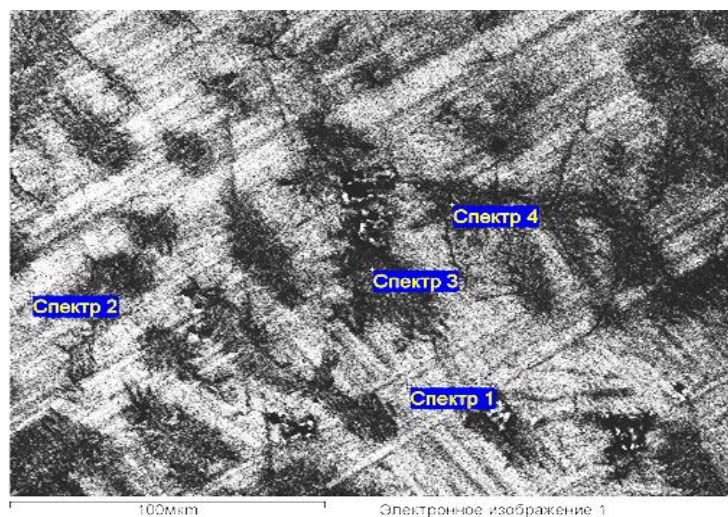


Рисунок 5 – Микроструктура образцов, синтезированных при давлении 6 атмосфер



Элемент	Спектр 1	Спектр 2	Спектр 3	Спектр 4
	Атомный %	Атомный %	Атомный %	Атомный %
Al K	43.53	44.63	40.65	39.55
Mn K	56.47	55.37	59.35	60.45
Итоги	100.00	100.00	100.00	100.00

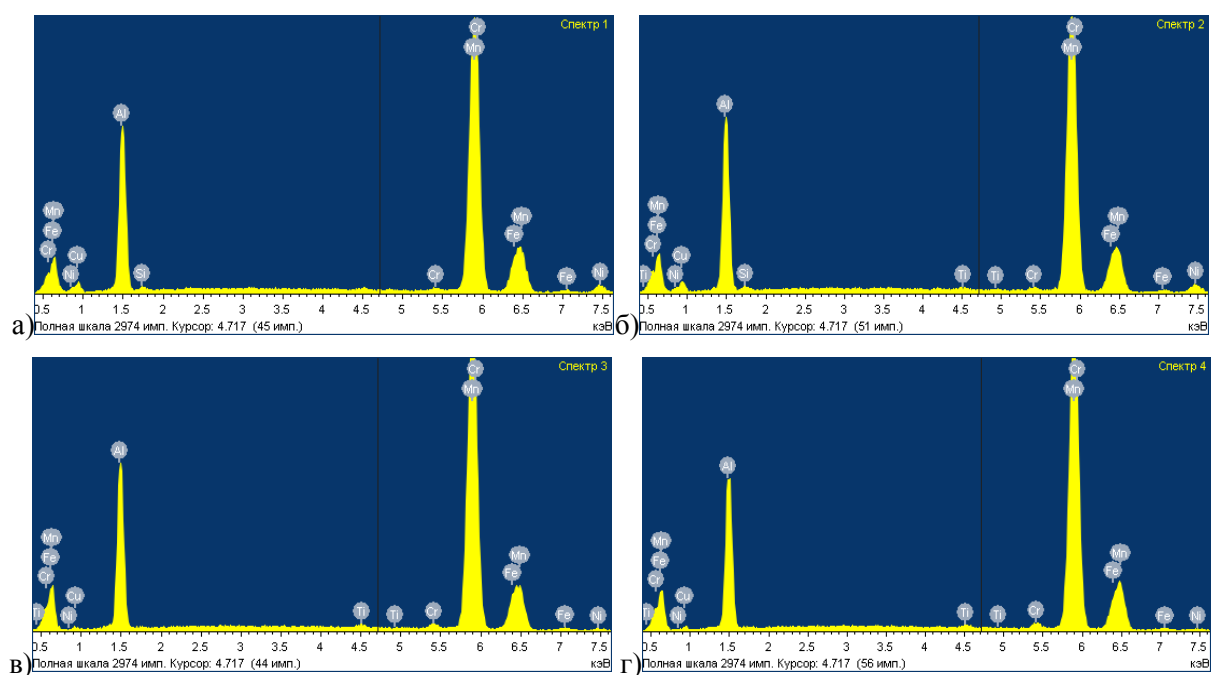
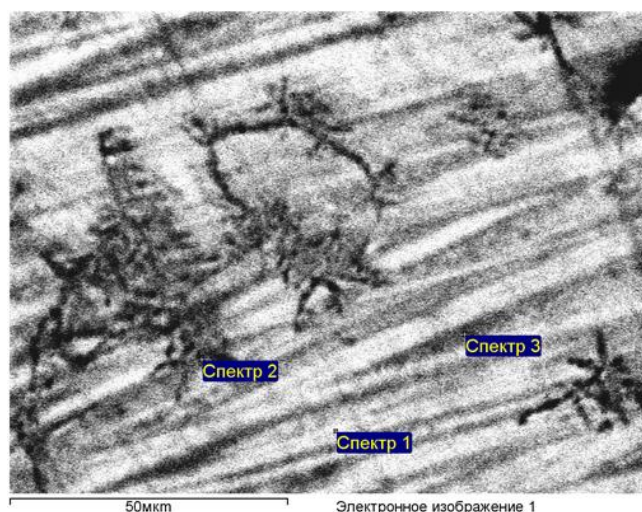


Рисунок 6 – Микроструктура и спектрограммы химического состава (атом. %) для образцов, синтезированных при давлении 6 атмосфер

Элементный анализ на рисунке 6 показал, что в темных областях наблюдается содержание алюминия и высокая доля марганца. Можно предположить, что там сформировался интерметаллид  $\text{Al}_{11}\text{Mn}_4$ . Серые участки структуры материала характеризуются высокой долей алюминия, из чего можно предположить, что в зоне сформировалась многофазная структура из интерметаллидов  $\text{Al}_6\text{Mn}$  и  $\text{Al}_8\text{Mn}_5$ .





Элемент	Спектр 1	Спектр 2	Спектр 3
	Атомный %	Атомный %	Атомный %
Al K	44.58	42.30	43.17
Mn K	55.42	57.70	56.83
Итоги	100.00	100.00	100.00

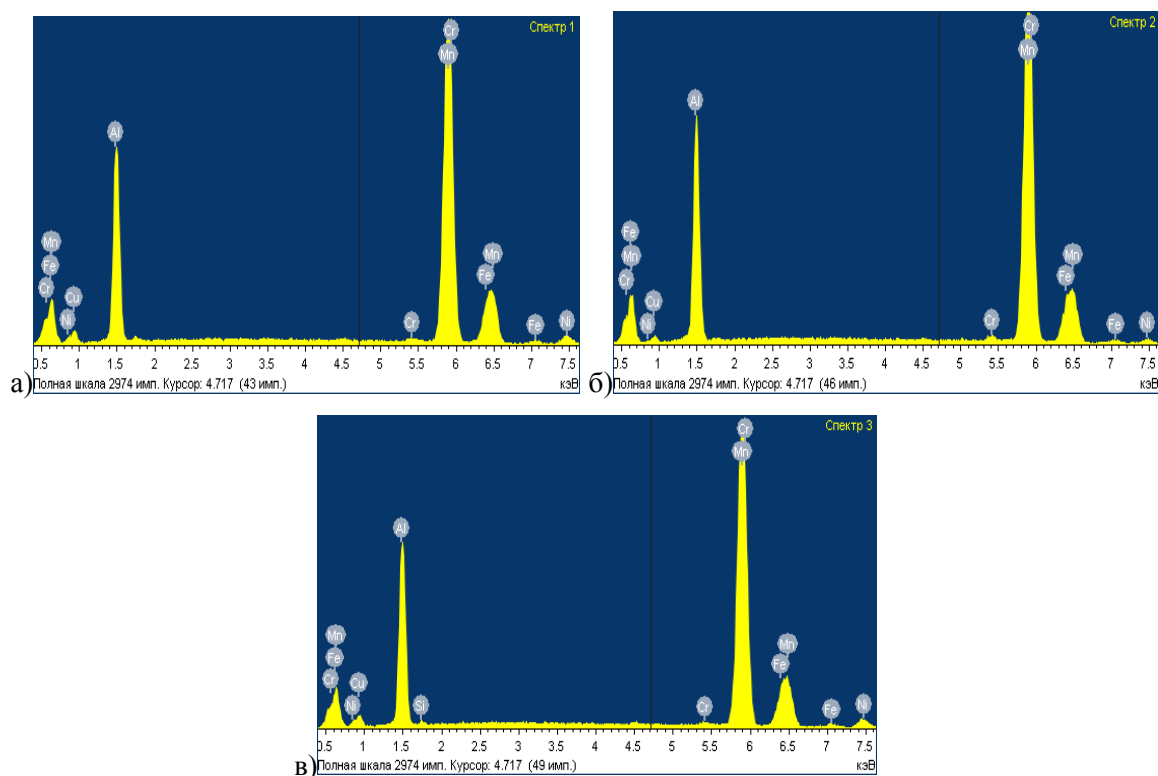


Рисунок 7 – Микроструктура спектрограммы химического состава (атом. %) для зоны 2 целевого продукта

Элементный анализ на рисунке 7 также показал, что в темных областях наблюдается наличие алюминия и высокое содержание марганца. Как и для образца 7, так и для образца 9 можно предположить, что в темных областях идет формирование интерметаллида  $Al_{11}Mn_4$ . В серых участках структуры материала содержание алюминия выше, чем в образце 7, из чего можно предположить, что в них сформировалась многофазная структура и интерметаллид  $Al_6Mn$ .

Элементный анализ на рисунках 6-7 подтверждает данные рентгенофазового анализа.

Для проверки и дальнейшего сравнения прочностных характеристик полученного сплава образцы были испытаны на сжатие. Испытание проводилось на машине 1794У-5 со скоро-

стью 1 мм/мин. Размеры образца 10x10x15 мм. Во время всей проверки фиксировались данные подаваемой нагрузки на образец и перемещения образца вдоль оси, по которой подавалась нагрузка.

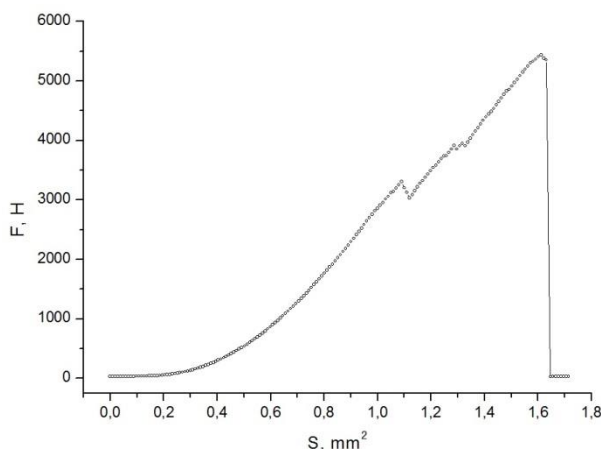


Рисунок 8 – Кривая сжатия синтезированного образца сплава

Из графика следует, что образец выдержал 5350 Н/мм<sup>2</sup> и деформировался на 1,6 мм. Так как справочные данные сплава 3003 не предоставляют сведения на сжатие, поэтому сравнение будет проводиться с твердыми сплавами WC-Co и WC-TiC-Co, предел прочности на сжатие которых равен 4000...6000 Н/мм<sup>2</sup>. Это говорит о том, что синтезированный сплав является прямым конкурентом твердым сплавам. Измерения микротвердости синтезированного сплава составили 672 HV, а микротвердость сплава 3003, по справочным данным, равна 173 HV. Это свидетельствует о том, что синтезированный сплав является наиболее твердым.

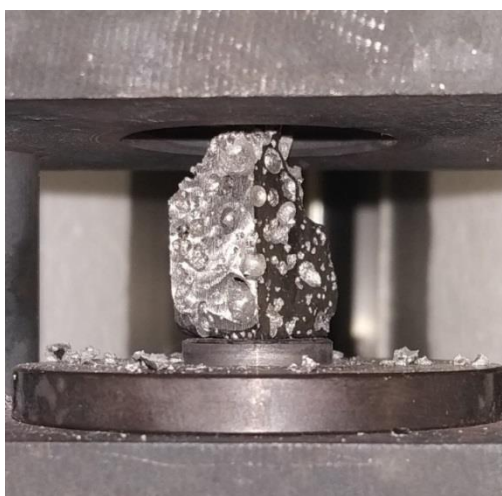


Рисунок 9 – Образец после испытания на сжатие

Таблица 4 – Сравнение механических свойств сплавов

Наименование сплава	Предел прочности при растяжении	Предел прочности при сжатии	Удлинение А	Твердость	
	ГПа	Н/мм <sup>2</sup>	%	НВ	НV
Сплав 3003	0,2	---	4-10	165	173
Синтезированный сплав	---	5350	2	564	672
Сплавы WC-Co и WC-TiC-Co	710	От 4000 до 6000	3	688	---
Сплав АМц	0,09-0,135	---	12-20	50	53

Прочностные характеристики образца можно улучшить, если уменьшить пористость, но для этого необходимо увеличивать давление во время синтеза, что конструкция реактора не позволила сделать.



### Выводы

1. Обнаружено, что образцы алюмо-марганцевого сплава, полученные в реакторе типа замкнутой адиабатической бомбы давления, обладают более высокой прочностью при прохождении СВ-синтеза в режиме повышенного давления.
2. Методом рентгенофазового анализа установлено, что в синтезированных образцах основной фазой является интерметаллид  $Al_8Mn_5$ , а также отмечается присутствие интерметаллидов с другой стехиометрией  $Al_8Mn_5$ ,  $Al_{11}Mn_4$  и  $Al_6Mn$ .
3. Высокие показатели прочности на сжатие и высокая твердость структурных составляющих служат подтверждением того, что синтезированный сплав является прямым конкурентом твердым сплавам.

### Литература

1. Obtaining Radiation-resistant Material by SHS Method / M. Kozhanova, A. Kozhanov, I. Golubenko[et al.] // IOP Conference Series : Materials Science and Engineering. – 2019. – Vol. 521. – P. 012005.
2. Correction factor in temperature measurements by optoelectronic systems / N. Bikberdina, R. Yunusov, M. Boronenko, P. Gulyaev // Journal of Physics : Conference Series. – 2017. – Vol. 917. – P. 052031.
3. Borodina, K. Thermal analysis of reaction producing  $KXTiO_2$  / K. Borodina, S. Sorokina, N. Blinova. – DOI: 10.1007/s10973-017-6840-0 // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2018. – Vol. 131, № 1. – P. 561-566.
4. Чеклов, С. А. Тепловизионный метод контроля фазообразования в процессе СВ-синтеза / С. А. Чеклов, Д. О. Боброва, П. Ю. Гуляев // Электронные средства и системы управления. – 2017. – № 1/2. – С. 123-125.
5. Control of dispersed-phase temperature in plasma flows by the spectral-brightness pyrometry method / A. V. Dolmatov, I. P. Gulyaev, P. Yu. Gulyaev, V. I. Jordan. – DOI: 10.1088/1757-899X/110/1/012058 // IOP Conference Series : Materials Science and Engineering. – 2016. – Vol. 110, № 1. – P. 012058.
6. Моделирование фрактальных структур упаковок порошковых СВС-материалов / И. В. Милюкова, А. Л. Трифонов, С. А. Ширяев, П. Ю. Гуляев. – Текст : непосредственный // Ползуновский альманах. – 2007. – № 3. – С. 39–41.
7. Оценка времени фазообразования в системе горения  $NiAl$  методом визуализации тепловых полей / М. П. Бороненко, А. Е. Серегин, П. Ю. Гуляев, И. В. Милюкова. – Текст : непосредственный // Научная визуализация. – 2015. – Т. 7, № 5. – С. 102–108.
8. Dolmatov, A. V. Investigation of structure formation in thin films by means of optical pyrometry / A. V. Dolmatov, I. V. Milyukova, P. Y. Gulyaev. – DOI: 10.1088/1742-6596/1281/1/012010 // Journal of Physics : Conference Series. – 2019. – Vol. 1281. – P. 012010.
9. Григорьевская, А. А. Компьютерная визуализация радиационного теплопереноса в волне горения СВС / А. А. Григорьевская, П. Ю. Гуляев. – Текст: непосредственный // Ползуновский альманах. – 2019. – № 4. – С. 5–9.
10. Cui, H. Z. Influence of micropores on structural instability of the combustion wave / H. Z. Cui, A. A. Grigoryevskaya, P. Yu. Gulyaev // Вестник Югорского государственного университета. – 2019. – № 4 (55). – С. 33–40.
11. Вычислительная методика расчета признаков спиновой неустойчивости СВС / А. А. Григорьевская, П. Ю. Гуляев, В. И. Иордан, И. А. Шмаков. – Текст : непосредственный // Высокопроизводительные вычислительные системы и технологии. – 2019. – Т. 3, № 2. – С. 82–91.