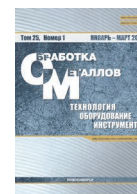




Обработка металлов (технология • оборудование • инструменты)

Сайт журнала: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov



Исследование свойств сплавов на основе кремниевой бронзы, напечатанных с применением технологии электронно-лучевого аддитивного производства

Андрей Филиппов^{a, *}, Екатерина Хорошко^b, Николай Шамарин^c, Евгений Колубаев^d, Сергей Тарасов^e

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, пр. Академический, 2/4, г. Томск, 634055, Россия

^a <https://orcid.org/0000-0003-0487-8382>, avf@ispms.ru, ^b <https://orcid.org/0000-0001-9078-5662>, eskhoroosho@gmail.com,
^c <https://orcid.org/0000-0002-4649-6465>, shnn@ispms.ru, ^d <https://orcid.org/0000-0001-7288-3656>, eak@ispms.ru,
^e <https://orcid.org/0000-0003-0702-7639>, tsy@ispms.ru

ИНФОРМАЦИЯ О СТАТЬЕ

УДК 539.51

История статьи:

Поступила: 20 января 2023
Рецензирование: 25 января 2023
Принята к печати: 01 февраля 2023
Доступно онлайн: 15 марта 2023

Ключевые слова:

Аддитивные технологии
Кремниевая бронза
Структура
Фазовый состав
Механические свойства
Коррозия
Трение

Финансирование:

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-79-00084), <https://rscf.ru/project/21-79-00084/>.

Благодарности:

Исследования выполнены на оборудовании ЦКП «Структура, механические и физические свойства материалов» (соглашение с Минобрнаукой № 13.ЦКП.21.0034).

АННОТАЦИЯ

Введение. Аддитивные технологии позволяют сократить затраты на материалы за счет сокращения припусков под окончательную размерную механическую обработку заготовок. Для таких дорогостоящих материалов, как медь и медные сплавы, данный способ является во многом привлекательным с точки зрения повышения ресурсоэффективности при производстве. Эксплуатационные свойства сплава БрКМц 3-1, изготовленного с применением аддитивных технологий, изучены не в полной мере и требуют проведения дополнительных исследований. **Целью работы** является исследование структурно-фазового состояния, механических и эксплуатационных свойств образцов бронзы БрКМц 3-1, напечатанных с применением технологии электронно-лучевого аддитивного производства. **В работе исследованы** образцы, изготовленные из проволоки БрКМц 3-1, с разной величиной тепловложения, часть из которых была подвергнута термической и механической обработке, а также образцы, изготовленные с применением мультитрубопроводной технологии. В работе используются такие **методы исследований**, как исследование коррозионной стойкости бронзовых образцов с помощью потенциостата, конфокальная лазерная сканирующая микроскопия, испытания на трение и рентгенофазовый анализ. **Результаты и обсуждение.** Обработка образцов посредством пластической деформации сжатием и последующего отжига привела к наиболее серьезным структурным изменениям. На основе рентгенофазового анализа установлено, что более высокое содержание кремния наблюдается в случае добавки к бронзе силуминов. Исследование механических свойств показало, что наиболее высокими прочностными свойствами обладают образцы, напечатанные с применением мультитрубопроводной технологии. При проведении трибоиспытаний выявлено колебание величины коэффициента трения, обусловленное схемой проведения эксперимента и комбинационным адгезионно-окислительным механизмом изнашивания образцов. Добавка к бронзе 10 вес.% алюминиевого филамента в процессе аддитивного производства является эффективным средством для повышения устойчивости материала к электрохимической коррозии и повышения его износостойкости.

Для цитирования: Исследование свойств сплавов на основе кремниевой бронзы, напечатанных с применением технологии электронно-лучевого аддитивного производства / А.В. Филиппов, Е.С. Хорошко, Н.Н. Шамарин, Е.А. Колубаев, С.Ю. Тарасов // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2023. – Т. 25, № 1. – С. 110–130. – DOI: 10.17212/1994-6309-2023-25.1-110-130.

Введение

Кремниевые бронзы используются в промышленности для производства изделий, к которым предъявляются повышенные требования по коррозионной стойкости и износостойкости [1]. В свою очередь, медь и медные сплавы явля-

*Адрес для переписки

Филиппов Андрей Владимирович, к.т.н., зав. лабораторией
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
пр. Академический 2/4,
634055, г. Томск, Россия
Тел.: 8 (999) 178-13-40, e-mail: avf@ispms.ru

ются достаточно дорогостоящими материалами. Следовательно, разработка методов повышения ресурсоэффективности при производстве изделий из этих материалов является важной научно-технической задачей. В этом направлении технологии аддитивного производства могут предоставить различные варианты по решению задачи сокращения затрат на материалы путем значительного сокращения припусков под окончательную размерную механическую обработку заготовок [2]. В то же время одной из главных проблем аддитивного производства изделий из меди и ее сплавов является окисление межслойных границ, из-за чего существенно ухудшаются физико-механические свойства напечатанных изделий. В связи с этим трехмерную печать следует проводить в условиях действия защитных газов или в вакууме [3].

Важным преимуществом современных аддитивных технологий является возможность управления режимами печати, что позволяет варьировать условия плавления материала в широком температурном диапазоне. Это особенно важно при изготовлении изделий с пространственно-сложной формой и неоднородной толщиной стенок, так как толщина и высота стенки, а также совокупный объем напечатанного материала существенно влияют на условия теплоотвода [4] и соответственно формирование ванны расплава.

Проволочная технология электронно-лучевого аддитивного производства осуществляется в вакууме с применением в качестве филамента тонкой проволоки. Такой вид филамента является менее дорогостоящим по сравнению с порошком, что делает эту технологию менее затратной. Кроме того, данная технология позволяет использовать несколько проволок для подачи их в зону печати в различном соотношении. В результате появляется возможность печати новых сплавов с разными легирующими элементами, а также сплавов и композитов из разнородных материалов [5–8].

Технология электронно-лучевого аддитивного производства (ЭЛАП, от англ. *Wire-feed electron-beam additive manufacturing*, EBAM) активно используется для получения изделий из никелевых жаропрочных сплавов [9–12], интерметаллидных соединений, таких как TiAl [13–15], магнитомягких материалов на основе

железа [16], алюминиевых сплавов [17, 18], магниевых сплавов [19], а также бронз [20, 21].

В отечественной промышленности наиболее распространенной является кремниевая бронза марки БрКМц 3-1. Она используется в деталях химической промышленности, в авиационной технике, автомобиле- и судостроении. В то же время за рубежом выпускается ее аналог, содержащий ~7 вес.% Al и ~2 вес.% Si. Такой сплав обладает более высокими эксплуатационными характеристиками по сравнению с БрКМц 3-1. Следовательно, получение аналогов данного сплава является актуальной задачей. Для ее решения можно воспользоваться мультипроволочной технологией электронно-лучевого аддитивного производства, которая реализуется путем добавления в ванну расплава двух и более проволок. В контексте получения сплавов системы Cu-Al-Si можно воспользоваться алюминиевым филаментом и добавлять его в процессе печати бронзы в соотношении 10:1, что должно обеспечить требуемый состав сплава. Ранее технология электронно-лучевого аддитивного производства успешно применялась для получения образцов из сплава БрКМц 3-1 [22] и сплава системы Cu-Al-Si-Mn [23]. Однако в известных на сегодняшний день работах эксплуатационные свойства этого сплава, изготовленного с применением аддитивных технологий, исследованы не в полной мере. Остаются неизученными также свойства сплавов, напечатанных на основе кремниевой бронзы с добавлением алюминиевого филамента.

Цель работы состоит в исследовании структурно-фазового состояния, механических и эксплуатационных свойств образцов бронзы БрКМц 3-1, напечатанных с применением технологии электронно-лучевого аддитивного производства.

Методика исследований

Для проведения экспериментальных исследований методом электронно-лучевого аддитивного производства были изготовлены образцы в виде тонких стенок (рис. 1).

Первая часть образцов была изготовлена из проволоки БрКМц 3-1 (С65500) с разной величиной тепловложения: режим 1 – 0,19 кДж/мм, режим 2 – 0,25 кДж/мм, режим 3 – 0,31 кДж/мм. Часть из этих образцов с наиболее крупнозерни-

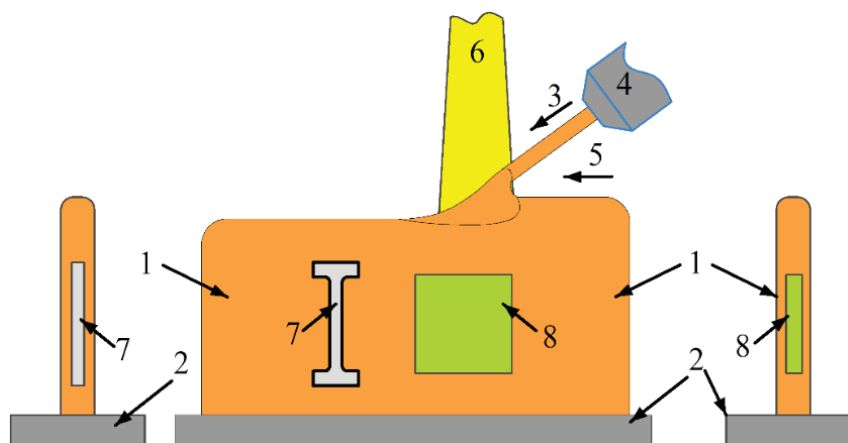


Рис. 1. Схема электронно-лучевого аддитивного производства и вырезки образцов для исследований:

1 – напечатанный материал; 2 – подложка; 3 – направление подачи проволоки; 4 – податчик проволоки; 5 – направление печати; 6 – электронный луч; 7 – образцы для испытаний на растяжение; 8 – образцы для испытаний на трение и коррозионную стойкость

Fig. 1. Scheme of electron beam additive manufacturing and cut-up sketch:

1 – printed material; 2 – substrate; 3 – wire feed direction; 4 – wire feeder; 5 – printing direction; 6 – electron beam; 7 – tensile test specimens; 8 – friction and corrosion resistance test specimen

стой структурой была подвергнута термической (отжиг при температуре 850 °С) и механической обработке (деформация сжатием на 10 % и последующий отжиг при 850 °С) для успешного изменения структурного состояния. Более подробная информация о режимах обработки и структурном состоянии этих образцов приведена в работе [22].

Вторая часть образцов была изготовлена с применением мультипроволочной технологии. Этот подход использовался для изменения состава образцов и оценки возможности управления их структурой и свойствами, а также получения сплава системы Cu-Al-Si с составом, близким к зарубежным аналогам (сплав С64200), использующимся в авиационной и морской технике. Для этого в ванну расплава направляли две проволоки: первая из БрКМц 3-1 – являлась базовой во всех случаях, а вторая – из добавочного сплава. В качестве добавок использовались технически чистый алюминий (99 % Al), а также сплавы АК5(AlSi5) и АК12(AlSi12). Соотношение скорости подачи проволок подбиралось таким образом, чтобы обеспечить добавление в сплав БрКМц 3-1 10 весовых процентов алюминия. В результате были получены три сплава: БрКМц

3-1 + 10 вес. % Al; БрКМц 3-1 + 10 вес. % АК5; БрКМц 3-1 + 10 вес. % АК12. Подробнее методика печати образцов изложена в работе [23].

Исследование коррозионной стойкости бронзовых образцов выполнено с помощью потенциостата Electrochemical Instruments P-45X путем проведения потенциодинамических испытаний по трехэлектродной схеме. В качестве коррозионно-активной среды использовался водный раствор 3,5 % NaCl. В результате получены поляризационные кривые, отражающие изменение потенциала и тока коррозии. Поляризационное сопротивление рассчитано на основе уравнения Батлера–Фольмера:

$$R_p = (\beta_a \beta_c) / (2,303 i_{\text{corr}} (\beta_a + \beta_c)),$$

где β_a – наклон анодной ветви; β_c – наклон катодной ветви; i_{corr} – ток коррозии.

Потеря массы образцов оценивалась с помощью аналитических весов Sartorius CP124S.

Состояние поверхности бронзовых образцов после исследования коррозионной стойкости выполнялось с помощью конфокального лазерного сканирующего микроскопа Olympus OLS-4100. Для выполнения качественной и количественной оценки характера коррозионных поврежде-

ний поверхности получены оптические изображения и оценена шероховатость.

Трение осуществлялось на трибометре Tribotechnic по схеме шарик-диск в условиях возвратно-поступательного сухого трения скольжения. В качестве образцов использовались пластины, вырезанные из напечатанных бронзовых стенок (см. рис. 1, поз. 8). В качестве контртел использовались шарики из закаленной стали ШХ15. Исследование поверхности образцов бронзы и шариков после трения, а также измерение профиля сечения дорожек износа осуществлялись с помощью конфокального лазерного сканирующего микроскопа Olympus OLS-4100.

Микротвердость измерялась с помощью твердомера Duramin-5 при нагрузке 50 Н. Оценка механических свойств при растяжении выполнялась на испытательной машине Testsystem 110M-10.

Исследование фазового состава бронзовых образцов проводилось на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7. Элементный состав

определялся с помощью энергодисперсионного спектрального (ЭДС) анализа Octane Elect на растровом электронном микроскопе Thermo Fisher Scientific Apreo S LoVac.

Металлографические исследования структуры бронзовых образцов выполнены с помощью конфокального лазерного сканирующего микроскопа Olympus OLS-4100.

Результаты и их обсуждение

Металлографические исследования структуры образцов

Изменение режимов печати закономерно сказалось на структуре образцов. По мере увеличения тепловложения происходит рост размеров зерна и изменяется их форма. При минимальном тепловложении (0,19 кДж/мм) формируется бимодальная структура с небольшими вытянутыми и равноосными зёрнами (рис. 2, а). При среднем тепловложении (0,25 кДж/мм) формируются зёрна зигзагообразной формы (рис. 2, б), а при наи-

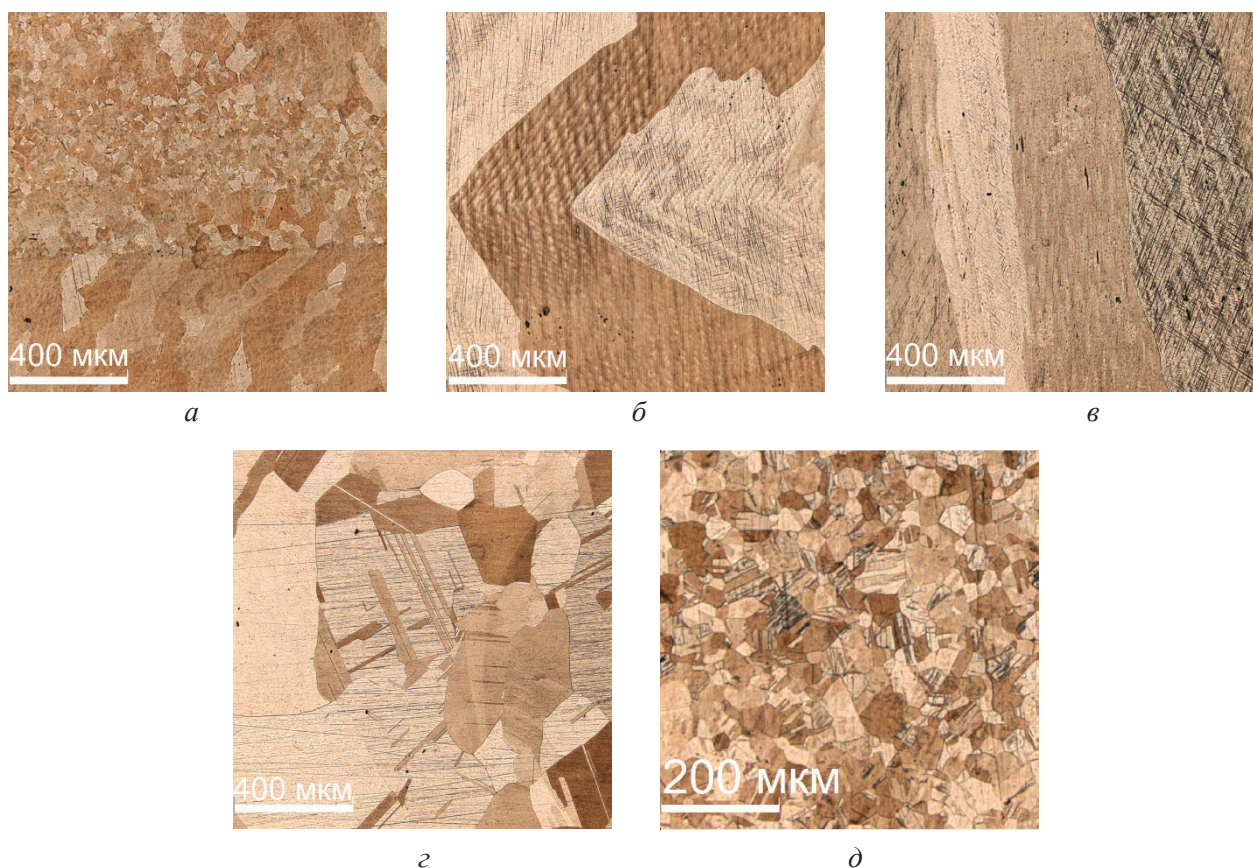


Рис. 2. Типичная микроструктура образцов, напечатанных из бронзы БрКМц 3-1. Режимы печати: 1 (а), 2 (б) и 3 (в); образцы после отжига (г), а также деформации и последующего отжига (д)

Fig. 2. Typical microstructure of specimens printed from C65500. Printing modes: 1 (a), 2 (б) and 3 (в); specimens after annealing (г), as well as after deformation and subsequent annealing (д)

большем (0,31 кДж/мм) – крупные столбчатые зерна (рис. 2, в). В результате отжига образцов с изначально столбчатыми зёрнами произошли изменения в структуре. Столбчатые зёрна преобразовались в крупные неравноосные, а также сформировалось большое количество двойников отжига (рис. 2, з). Обработка образцов посредством пластической деформации сжатием и последующим отжигом привела к наиболее серьёзным структурным изменениям. В результате сформировались небольшие равноосные зёрна с большим количеством двойников отжига (рис. 2, д).

Изменение структурного состояния образцов обусловлено различиями в температурном градиенте. При низком тепловложении скорость кристаллизации увеличивается и в результате формируется более мелкозернистая микроструктура. В свою очередь, отжиг, а также деформация и последующий отжиг приводят к рекристаллизации материала [24, 25].

В результате печати сплава БрКМц 3-1 с добавлением 10 вес.% Al сформировалась мелкозернистая структура почти с равноосными зёрнами размером 25...125 мкм (рис. 3, а). Также наблюдаются двойники отжига и включения вторичной фазы. При печати с добавлением сплавов АК5 и АК 12 структура образцов выглядит иначе. В обоих случаях сформировалась дендритная структура (рис. 3, б, в). Дендриты образуются в направлении выращивания стенок, а в междендритном пространстве находятся прослойки вторичной фазы толщиной 3...15 мкм.

XRD и ЭДС анализ фазового состава образцов

На основе рентгенофазового анализа установлено во всех исследуемых образцах основной является α -фаза ГЦК меди (рис. 4). В образцах, напечатанных с добавлением алюминиевых филаментов, также отмечается формирование силицидов железа и кремния. Первые формируются из-за наличия железа в небольшом количестве в составе алюминиевых проволок, а вторые – как следствие неполного растворения кремния в сильнолегированном сплаве.

Наблюдаемые с помощью рентгенофазового анализа фазы не дают полного представления о фазовом составе образцов, напечатанных с применением алюминиевых филаментов. Согласно анализу известных фазовых диаграмм [26–31] в сплавах системы Cu-Al-Si могут быть две фазы: α -фаза с ГЦК-решеткой и γ -фаза с ГПУ-решеткой. В рассматриваемых образцах на основе ЭДС анализа установлено, что вторичная γ -фаза содержит ~7 ат. % Al; ~(9...10) ат. % Si и ~(0,5...0,6) ат. % Mn, в то время как в α -фазе содержится ~10 ат. % Al; ~(3,5...5) ат. % Si и ~(1,2...1,5) ат. % Mn. Более высокое содержание кремния закономерно наблюдается в случае добавки к бронзе силуминов.

Механические свойства образцов

Изменение режимов аддитивного производства, применение термической и механической обработки, а также легирование алюминием

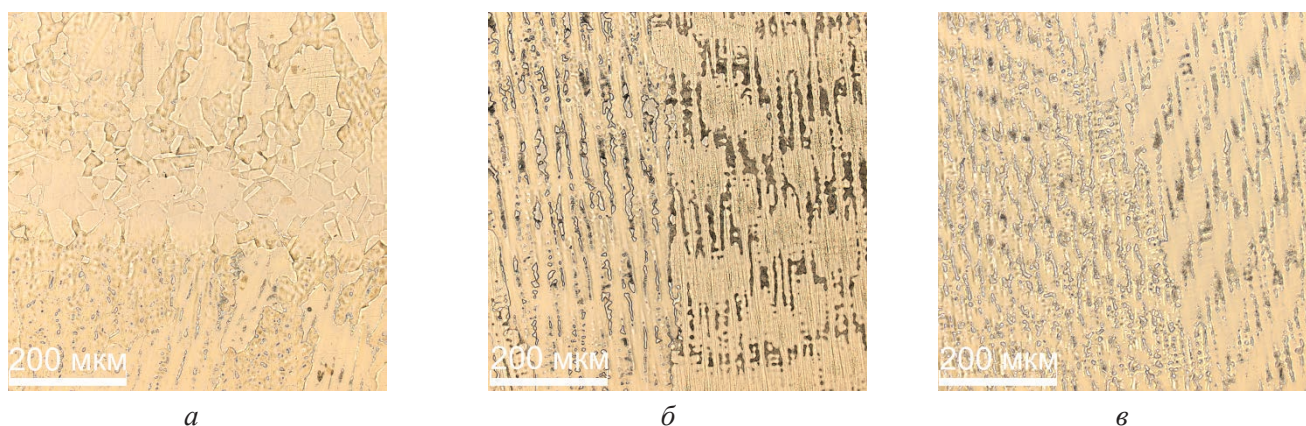


Рис. 3. Типичная микроструктура образцов, напечатанных из бронзы БрКМц 3-1, с добавлением 10 вес. % Al (а), 10 вес.% АК5 (б) и 10 вес.% АК12 (в)

Fig. 3. Typical microstructure of specimens printed from C65500 with the addition of 10 wt.% Al (a), 10 wt.% Al-5Si (b) and 10 wt.% Al-12Si (v)

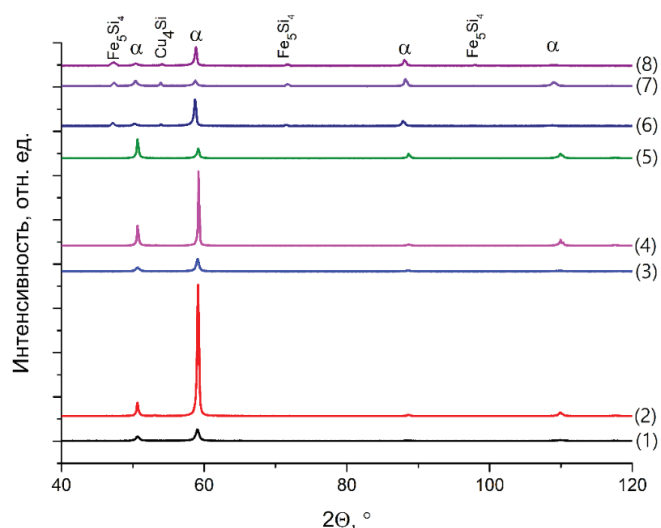


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы для образцов, напечатанных из бронзы БрКМц 3-1 и с добавлением алюминиевого филамента. Режимы печати: 1 (1), 2 (2) и 3 (3); образцы после отжига (4), деформации и последующего отжига (5); образцы с добавлением 10 вес. % Al (6), 10 вес. % АК5 (7) и 10 вес. % АК12 (8)

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of specimens printed from C65500 and with the addition of aluminum filament. Printing modes: 1 (1), 2 (2) and 3 (3). Specimens after annealing (4), deformation and subsequent annealing (5). Specimens with the addition of 10 wt.% Al (6), 10 wt.% Al-5Si (7) and 10 wt.% Al-12Si (8)

путем использования мультипроволочной технологии позволили получить образцы не только с разной структурой, но и механическими свойствами. Исходя из результатов механических испытаний на растяжение видно, что наиболее высокими прочностными свойствами обладают образцы, напечатанные с применением мультипроволочной технологии (табл. 1). Кроме того, в этих образцах, за исключением сплава БрКМц 3-1 с добавлением 10 вес. % Al, наблюдается достаточно высокая пластичность. Следовательно, двухфазная структура образцов, напечатанных с добавлением силуминов АК5 и АК12, является как прочной, так и обладающей существенным ресурсом пластичности. Более подробное исследование прочности рассматриваемых образцов представлено в работах [22, 23].

Изменения в структуре материала также отразились и на микротвердости образцов (рис. 5). Термическая обработка ожидаемо снизила микротвердость за счет удаления остаточных напряжений. Как и в случае с прочностью, образцы с двухфазной структурой обладают более высокой твердостью по сравнению с однофазными. Увеличение микротвердости составило 140...215 %.

Таблица 1

Table 1

Механические свойства образцов, напечатанных из бронзы БрКМц 3-1 и с добавлением алюминиевого филамента

Mechanical properties of specimens printed from C65500 and with the addition of aluminum filament

Обозначение образца / Specimen designation	Условный предел текучести, МПа / Offset yield strength, MPa	Предел прочности, МПа / Ultimate strength, MPa	Деформация до разрушения, % / Strain-to-fracture, %
БрКМц 3-1 (режим 1) / C65500 (mode 1)	89	242	83
БрКМц 3-1 (режим 2) / C65500 (mode 2)	93	294	75
БрКМц 3-1 (режим 3) / C65500 (mode 3)	82	253	114
БрКМц 3-1 (отжиг) / C65500 (annealing)	92	301	76
БрКМц 3-1 (деформация + отжиг) / C65500 (deformation + annealing)	75	318	91
БрКМц 3-1 с добавлением 10 вес. % Al / C65500 (10 wt.% Al)	203	434	21
БрКМц 3-1 с добавлением 10 вес. % АК5 / C65500 (10 wt.% Al-5Si)	150	394	67
БрКМц 3-1 с добавлением 10 вес. % АК12 / C65500 (10 wt.% Al-12Si)	186	448	57

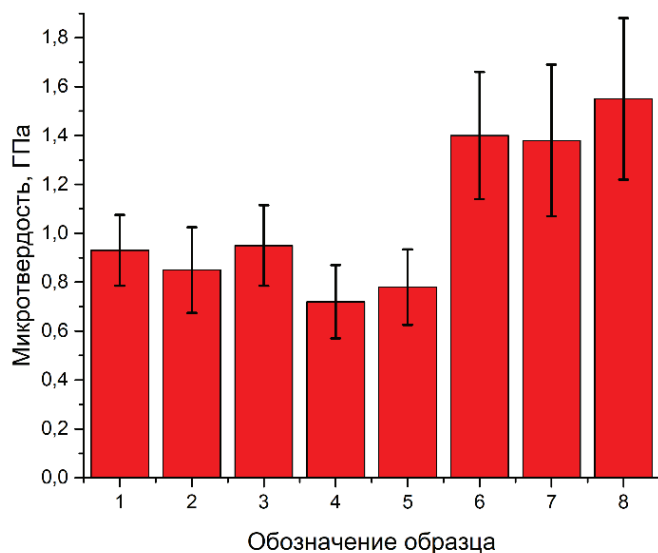


Рис. 5. Микротвердость образцов, напечатанных из бронзы БрКМц 3-1 и с добавлением алюминиевого филамента. Режимы печати: 1 (1), 2 (2) и 3 (3); образцы после отжига (4), деформации и последующего отжига (5); образцы с добавлением 10 вес. % Al (6), 10 вес. % АК5 (7) и 10 вес. % АК12 (8)

Fig. 5. Microhardness of specimens printed from C65500 and with the addition of aluminum filament. Printing modes: 1 (1), 2 (2) and 3 (3); specimens after annealing (4), deformation and subsequent annealing (5); specimens with the addition of 10 wt.% Al (6), 10 wt.% Al-5Si (7) and 10 wt.% Al-12Si (8)

Коррозия

Указанные выше различия в структурном и фазовом состоянии исследуемых образцов сказались не только на их механических свойствах, но и на коррозионной стойкости. На рис. 6 приведены потенциодинамические поляризационные кривые, которые регистрировались в ходе проведения исследования электрохимической коррозии. Во всех рассматриваемых случаях в катодной части кривых потенциал изменяется без существенных колебаний. В анодной части кривых потенциал изменяется подобно катодной, но наблюдается небольшая область с замедляющимся ростом потенциала, которая может указывать на пассивацию поверхности образца. Для образца, подвергнутого последовательной деформационной обработке и отжигу, этот участок наиболее длительный (рис. 6, а). Следовательно, данный образец является наиболее устойчивым к воздействию коррозионно-активной среды, что может быть вызвано более активным образованием пленок оксидов алюминия и

меди, сдерживающих анодное растворение образца. Такое повышение химической активности может быть следствием измельчениям структуры материала, сопровождающееся увеличением протяженности границ зерен. Границы служат источником активных ионов, вступающих в реакцию с раствором в электрохимической ячейке и образующих пассивные оксидные пленки. Кроме того, полученные результаты указывают на отсутствие питтинга на поверхности всех образцов.

В результате обработки данных установлены параметры электрохимического потенциала образцов. Потенциал коррозии (табл. 2) для образцов, напечатанных с низким (режим 1), средним (режим 2) и высоким (режим 3) тепловложением, составляет -178 мВ, -210 мВ и -202 мВ, соответственно. Применение отжига, а также деформационной обработки с последующим отжигом приводят к снижению величины потенциала коррозии. Ток коррозии для этой группы образцов изменяется незначительно (от 5,5 до 5,74 мкА).

Потенциодинамические поляризационные кривые для второй группы образцов, напечатанных с добавлением алюминиевого филамента, представлены на рис. 6, б. По своему характеру они подобны образцам напечатанной кремниевой бронзы (рис. 6, а). Исключение составляет образец, напечатанный с добавлением сплава АК12. В данном случае участка пассивации поверхности не наблюдается и анодное растворение начинается незамедлительно. Для этих образцов потенциал коррозии находится в диапазоне от -193 мВ до -251 мВ, что в целом близко по величине к образцам, напечатанным из кремниевой бронзы (табл. 2). При этом величина тока коррозии для образца БрКМц 3-1+10 вес. % АК5 является наименьшей, а для образцов БрКМц 3-1+10 вес. % Al и БрКМц 3-1+0 вес. % АК12 наибольшей из рассматриваемых в данной работе.

Количественная оценка коррозионной стойкости на основе обработки поляризационных кривых может быть получена в результате расчета поляризационного сопротивления (см. уравнение Батлера–Фольмера). Величина R_p характеризует, насколько образец устойчив к окислению по отношению к приложенному потенциалу. Исходя из полученных данных следует, что

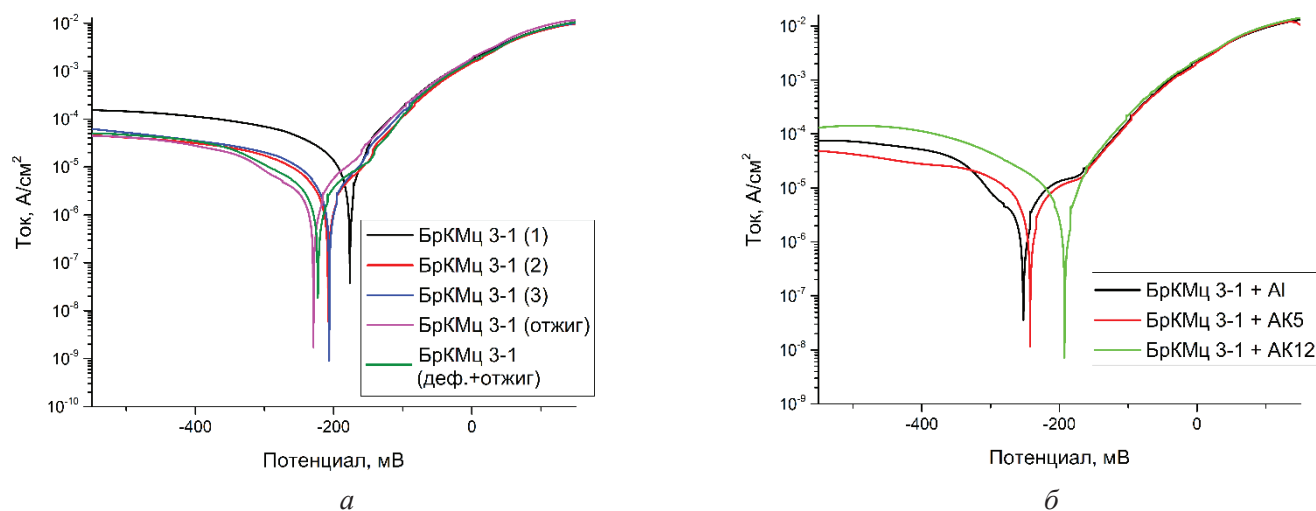


Рис. 6. Поляризационные кривые для образцов, напечатанных из бронзы БрКМц 3-1 (а) и с добавлением алюминиевого филамента (б)

Fig. 6. Polarization curves for specimens printed from C65500 (a) and with the addition of aluminum filament (b)

Таблица 2

Table 2

Параметры кривых Тафеля по данным потенциодинамических испытаний образцов, напечатанных из бронзы БрКМц 3-1 и с добавлением алюминиевого филамента

Parameters of Taffel curves according to the data of potentiodynamic tests of specimens printed from C65500 and with the addition of aluminum filament

Обозначение образца / Specimen designation	Параметры поляризационных кривых / Parameters of polarization curves				
	E_{corr} , мВ / E_{corr} , mV	I_{corr} , мкА / I_{corr} , μA	β_a	β_c	R_p , кОм / R_p , kOhm
БрКМц 3-1 (1) / C65500 (1)	-178	5,54	0,030371	-0,02667	1,7
БрКМц 3-1 (3) / C65500 (3)	-210	5,74	0,067731	-0,05687	2,7
БрКМц 3-1 (7) / C65500 (7)	-202	5,6	0,064345	-0,08164	2,4
БрКМц 3-1 (отжиг) / C65500 (annealing)	-229	5,71	0,069095	-0,10014	1,7
БрКМц 3-1 (деформация + отжиг) / C65500 (deformation + annealing)	-223	5,5	0,110449	-0,13455	4,8
БрКМц 3-1 с добавлением 10 вес. % Al / C65500 (10 wt.% Al)	-251	6,6	0,168932	-0,12941	3,6
БрКМц 3-1 с добавлением 10 вес. % AK5 / C65500 (10 wt.% Al-5Si)	-239	5,2	0,246156	-0,18557	6,3
БрКМц 3-1 с добавлением 10 вес. % AK12 / C65500 (10 wt.% Al-12Si)	-193	8,4	0,116204	-0,13008	5,6

применение деформационной обработки с последующим отжигом способствует повышению поляризационного сопротивления образцов, напечатанных из кремниевой бронзы. В свою очередь, при печати образцов с добавлением алюминиевых филаментов наиболее эффективным с

точки зрения повышения поляризационного сопротивления является добавление сплава АК5.

Для более подробной оценки воздействия коррозионно-активной среды на поверхность образцов проведен анализ ее состояния с использованием лазерного сканирующего микро-

скопа. После проведения испытаний на поверхности образцов сформировался микрорельеф и отдельные структурные элементы (зерна, двойники отжига и т. п.) стали отчетливо различимы. Следов питтинга на поверхностях кремниевой

бронзы (рис. 7) и бронз, напечатанных с добавлением алюминиевого филамента (рис. 8), не выявлено. Границы зерен и двойников отжига не подверглись сколь-нибудь существенному растворению.

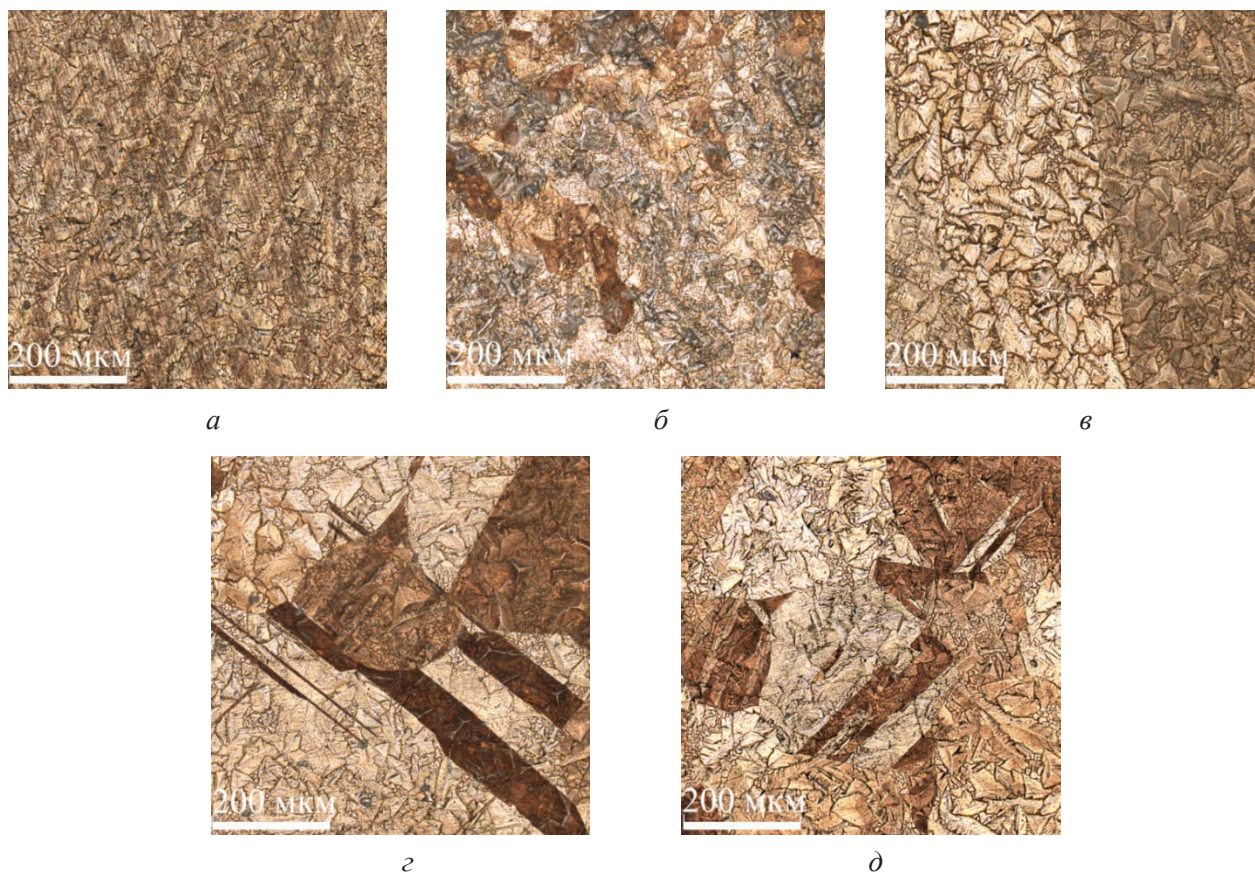


Рис. 7. Изображения поверхности образцов бронзы БрКМц 3-1, напечатанных методом ЭЛАП, после коррозионных испытаний. Режимы печати: 1 (а), 2 (б) и 3 (в); образцы после отжига (г), деформации и последующего отжига (д)

Fig. 7. The surface of C65500 specimen, printed by the EBAM method, after corrosion tests. Printing modes: 1 (a), 2 (б) and 3 (в); specimen after annealing (г), deformation and subsequent annealing (д)



Рис. 8. Изображения поверхности образцов бронзы БрКМц 3-1 с добавлением 10 вес. % Al (а), 10 вес.% Al-5Si (б) и 10 вес.% Al-12Si (в) после коррозионных испытаний

Fig. 8. The surface of C65500 specimen with the addition of 10 wt.% Al (a), 10 wt.% Al-5Si (б) and 10 wt.% Al-12Si (в) after corrosion tests

В то же время визуально наблюдаемый микрорельеф не во всех случаях одинаков. Для количественной оценки этих различий была выполнена оценка шероховатости поверхности исследуемых образцов. Из полученных данных видно, что напечатанные из бронзы БрКМц 3-1 образцы после проведения испытаний (рис. 9) характеризуются наиболее существенной шероховатостью. Применение высокотемпературного отжига способствовало снижению среднеарифметического значения высоты неровностей (Ra) на 6...12 %. Наименьшая шероховатость наблюдается на поверхности образца, который после печати был пластически деформирован и отожжен ($Ra = 0,275$ мкм).

Добавление различных алюминиевых филаментов также сказалось и на шероховатости поверхностей образцов после их испытаний в коррозионно-активной среде. Судя по полученным данным, наименее выраженным рельефом ($Ra = 0,296$ мкм) обладает образец, напечатан-

ный с добавлением сплава АК5. Исходя из полученных данных следует, что поверхности образцов с наименьшей шероховатостью окисляются более равномерно, что может указывать на их более высокую устойчивость к воздействию электролита.

Другой количественной характеристикой оценки коррозионной стойкости образцов является потеря массы. Для ее получения образцы взвешивались на аналитических весах до и после проведения испытаний. В результате определена потеря массы для всех исследуемых образцов (рис. 10). Высокотемпературный отжиг, а также пластическая деформация сжатием с последующим отжигом способствовали снижению потери массы на 15...30 % для образцов, напечатанных из кремниевой бронзы. Добавление алюминиевого филамента позволило дополнительно снизить потерю массы напечатанных образцов на 13...31 % относительно напечатанных и обработанных образцов бронзы БрКМц 3-1.

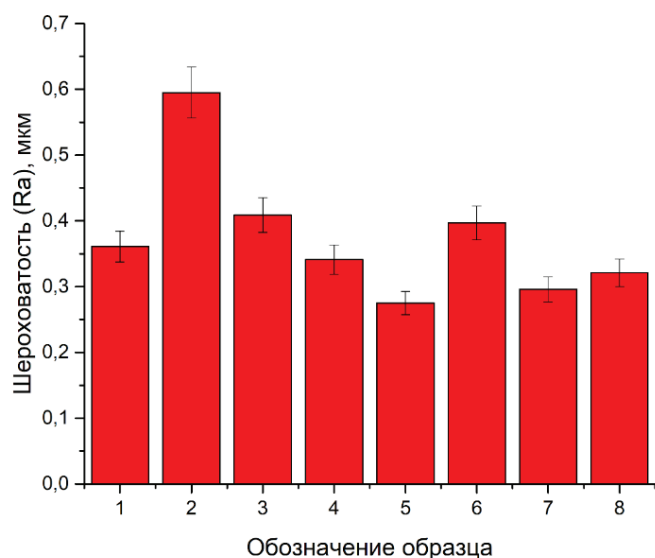


Рис. 9. Шероховатость поверхности после электрохимической коррозии для образцов, напечатанных из бронзы БрКМц 3-1 и с добавлением алюминиевого филамента. Режимы печати: 1 (1); 2 (2) и 3 (3); образцы после отжига (4), деформации и последующего отжига (5); образцы с добавлением 10 вес. % Al (6), 10 вес. % АК5 (7) и 10 вес. % АК12 (8)

Fig. 9. Surface roughness after electrochemical corrosion of the C65500 specimen with the addition of aluminum filament. Printing modes: 1 (1); 2 (2) and 3 (3); samples after annealing (4), deformation and subsequent annealing (5); samples with the addition of 10 wt.% Al (6), 10 wt.% Al-5Si (7) and 10 wt.% Al-12Si (8)

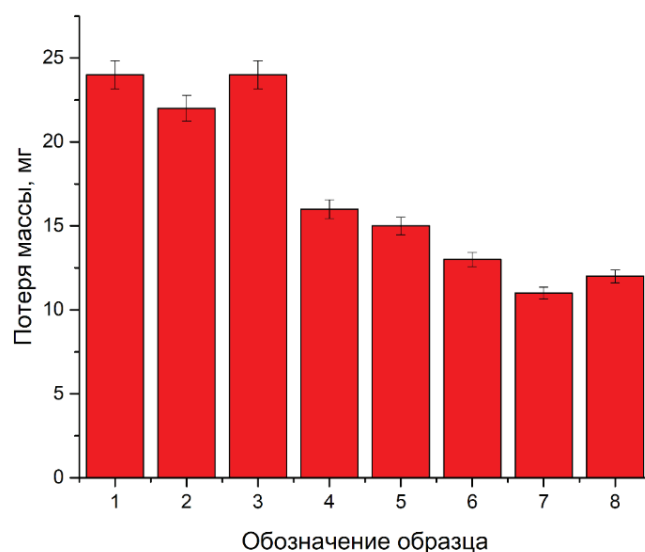


Рис. 10. Потеря массы после электрохимической коррозии для образцов, напечатанных из бронзы БрКМц 3-1 и с добавлением алюминиевого филамента. Режимы печати: 1 (1), 2 (2) и 3 (3); образцы после отжига (4), деформации и последующего отжига (5); образцы с добавлением 10 вес. % Al (6), 10 вес. % АК5 (7) и 10 вес. % АК12 (8)

Fig. 10. Mass loss after electrochemical corrosion of the C65500 specimen with the addition of aluminum filament. Printing modes 1 (1); 2 (2) and 3 (3); samples after annealing (4), deformation and subsequent annealing (5); samples with the addition of 10 wt.% Al (6), 10 wt.% Al-5Si (7) and 10 wt.% Al-12Si (8)

Все указанные результаты согласованно указывают на повышение коррозионной стойкости образцов кремниевой бронзы за счет применения механической и термической обработки. В свою очередь, добавление сплава АК5 является наиболее эффективным средством для модификации материала с целью повышения его устойчивости к электрохимической коррозии.

Триботехнические испытания

Изменение структурного и фазового состояния, а также механических свойств сказалось и на результатах испытания образцов на трение и износ. С начала испытаний коэффициент трения принимает высокие значения для образцов, напечатанных из бронзы БрКМц 3-1 с разной величиной тепловложения (рис. 11). Затем он снижается приблизительно на 20 %, после чего начинает монотонно увеличиваться вплоть до достижения прежних высоких значений. При трении образца со структурой, сформированной в результате высокотемпературного отжига, наблюдаются существенные колебания величины КТ (достигают амплитуды в $\sim 0,2$), они занимают большую часть времени испытания. А при трении пластически деформированного и отожженного образца амплитуда колебаний КТ на завершающей стадии испытаний достигает $\sim 0,25$. Средняя величина КТ для образцов, напечатан-

ных с низким (режим 1), средним (режим 2) и высоким (режим 3) тепловложением, составляет 0,52, 0,39 и 0,29 мВ соответственно. Для образца после высокотемпературного отжига $КТ = 0,3$, а для последовательно деформированного и отожженного $КТ = 0,34$. Высокая амплитуда колебаний коэффициента трения отчасти обусловлена схемой испытания. При возвратно-поступательном трении скорость скольжения является непостоянной величиной на всем участке дорожки трения. При достижении конечного участка пути трения скорость стремится к нулю, а затем быстро восстанавливается при начале движения в каждом новом цикле трения. В результате на крайних участках пути трения происходит небольшое изменение его условий, которое влияет на величину силы трения.

При трении образцов, напечатанных с добавлением алюминиевого филамента, наблюдается другой характер изменения коэффициента трения (рис. 12). С начала КТ увеличивается в течение ~ 150 с, что может соответствовать периоду приработки, а затем стабилизируется на некотором уровне. При этом величина КТ существенно снизилась по сравнению с бронзами, напечатанными без добавок алюминия. Средняя величина КТ составляет 0,184, 0,28 и 0,191 при трении образцов бронзы, напечатанных с добавлением 10 вес. % Al, АК5 и АК12 соответственно.

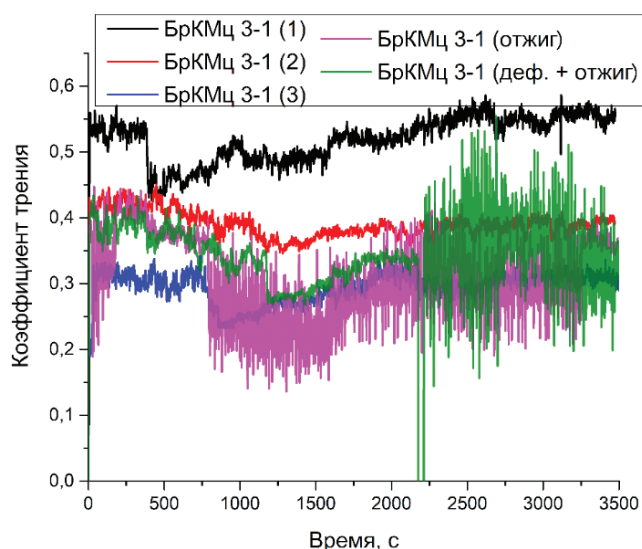


Рис. 11. Изменение величины коэффициента трения во время проведения триботехнических испытаний образцов бронзы БрКМц 3-1

Fig. 11. Change in the value of the coefficient of friction during tribological tests of C65500 specimens

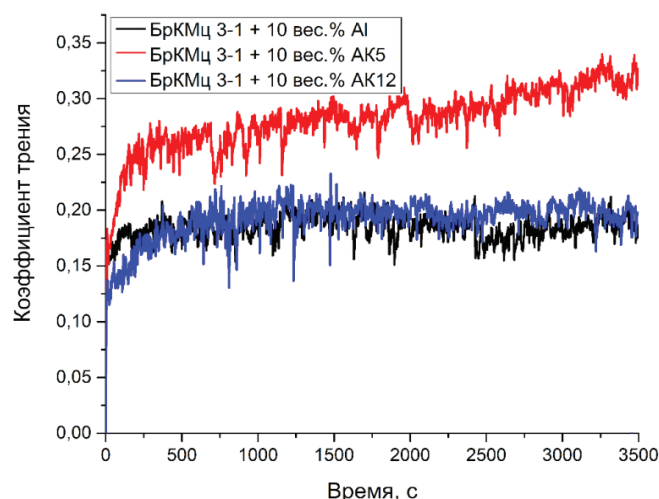


Рис. 12. Изменение величины коэффициента трения во время проведения триботехнических испытаний образцов бронзы БрКМц 3-1, напечатанных с добавлением алюминиевого филамента

Fig. 12. Change in the value of the coefficient of friction during tribological tests of C65500 specimens, printed with the addition of aluminum filament

Для объяснения причин колебаний коэффициента трения и изменения его величины были исследованы поверхности дорожек износа на бронзовых образцах (рис. 13, 15) и поверхности стальных шариков (рис. 14, 16). На поверхности образцов, напечатанных из бронзы БрКМц 3-1, сформировались ярко выраженные дорожки износа, на поверхности которых наблюдаются темные оксиды и следы механического повреждения. На периферии также видны следы деформации отдельных участков материала, что указывает на пластическое деформирование

образцов под действием контртела в процессе трения.

На поверхностях стальных шариков (см. рис. 13) следов износа не выявлено, что является закономерным ввиду их значительно более высокой твердости по сравнению с образцами, напечатанными из бронзы БрКМц 3-1. В то же время на поверхностях шариков наблюдаются следы налипшей бронзы. Это обусловлено адгезионным механизмом изнашивания в рассматриваемой паре трения сталь–бронза. Толщина этих налипших слоев не превышает 1,5 мкм, что

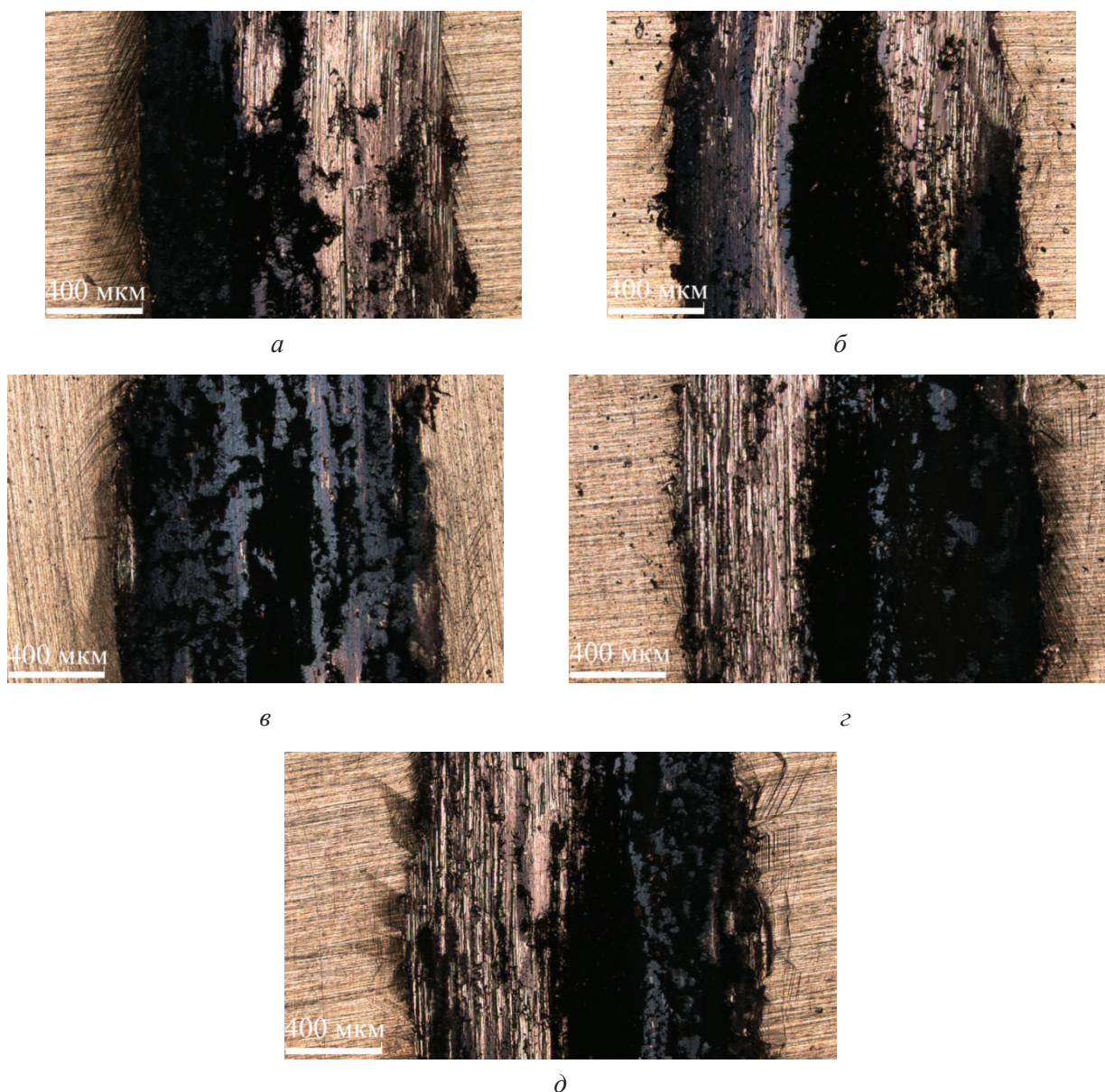


Рис. 13. Изображения поверхностей износа образцов бронзы БрКМц 3-1, напечатанной по 1 (а), 3 (б) и 7 (в) режимам ЭЛАП; отожженного образца (г); деформированного и отожженного образца (д)

Fig. 13. Images of the wear surfaces of C65500 bronze specimens, printed according to 1 (a); 3 (б) and 7 (в) EBAM modes; annealed specimen (г); deformed and annealed specimen (д)

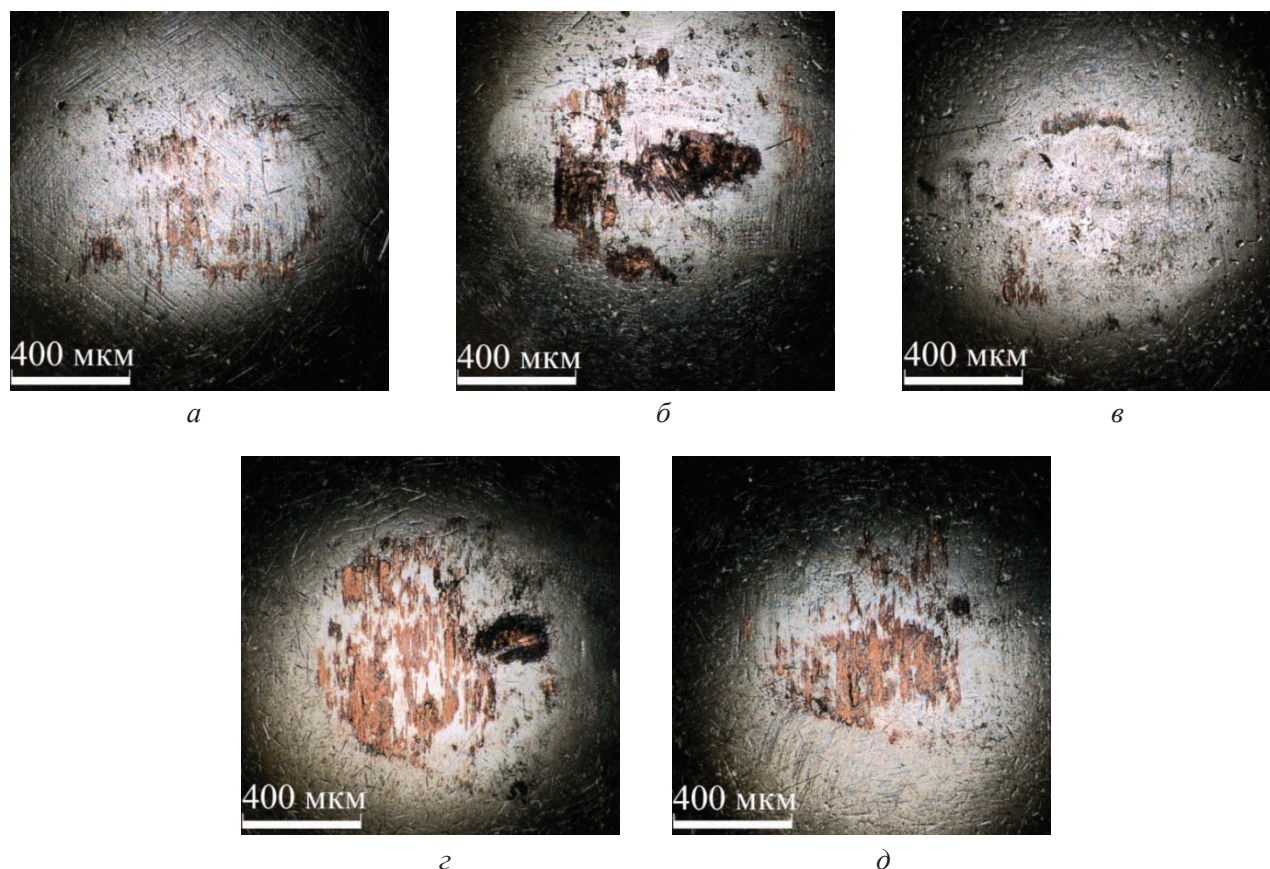


Рис. 14. Изображения поверхности стальных шариков после трения в паре с образцами бронзы БрКМц 3-1, напечатанными по 1 (а), 3 (б) и 7 (в) режимам ЭЛАП; отожженным образцом (г); деформированным и отожженным образцом (д)

Fig. 14. Images of the surface of steel balls after friction in a pair with C65500 bronze specimens, printed according to 1 (a), 3 (б) and 7 (в) EBAM modes, annealed specimen (г), deformed and annealed specimen (д)

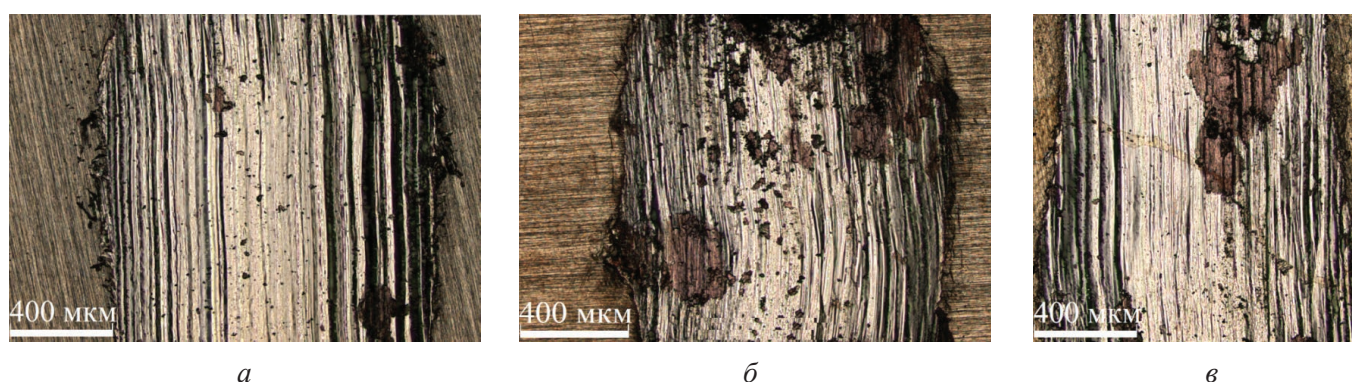


Рис. 15. Изображения поверхностей износа образцов бронзы БрКМц 3-1, напечатанных с добавлением 10 вес. % Al (а), 10 вес.% Al-5Si (б) и 10 вес.% Al-12Si (в)

Fig. 15. Images of the wear surfaces of C65500 bronze specimens, printed with the addition of 10 wt.% Al (a), 10 wt.% Al-5Si (б) and 10 wt.% Al-12Si (в)

было установлено на основе измерения трехмерного профиля поверхности с использованием лазерной сканирующей микроскопии.

Поверхность дорожек трения образцов бронзы (рис. 15), напечатанной с добавлением алюминиевого филамента, визуально существенно

отличается от дорожек на поверхности образцов бронзы БрКМц 3-1 (см. рис. 13). Следов пластической деформации материала на периферии дорожек не наблюдается, а также отсутствует окисление поверхности в виде темных пятен. В то же время на периферии дорожек есть участки с

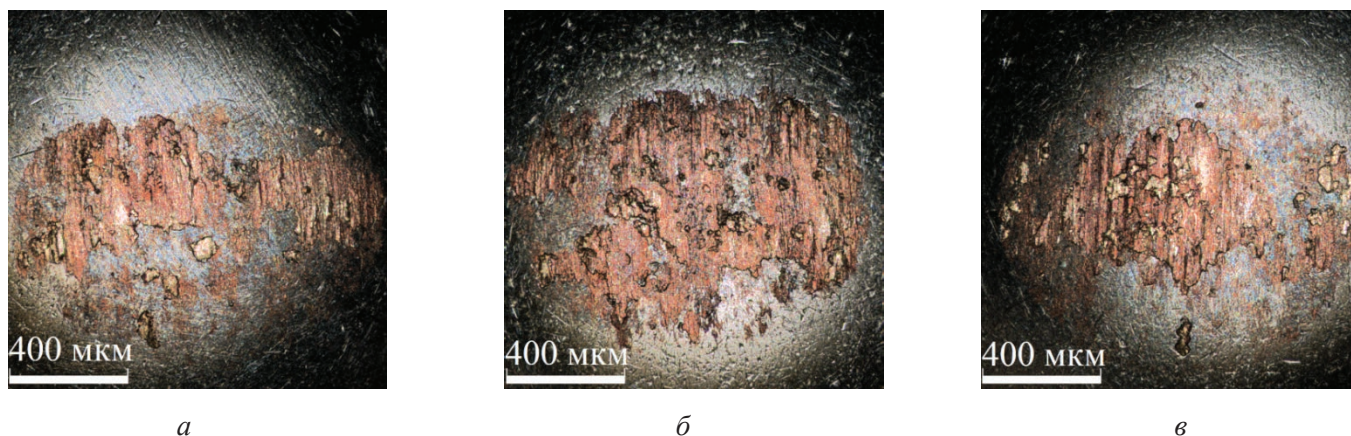


Рис. 16. Изображения поверхности стальных шариков после трения в паре с образцами бронзы БрКМц 3-1, напечатанных с добавлением 10 вес. % Al (а), 10 вес.% АК5 (б) и 10 вес.% АК12 (в)

Fig. 16. Images of the surface of steel balls after friction in a pair with C65500 bronze specimens, printed with the addition of 10 wt.% Al (a), 10 wt.% Al-5Si (б) and 10 wt.% Al-12Si (в)

оттесненным в результате деформации материалом, который формирует напылы. Поверхность шариков (рис. 16) покрыта существенным как по площади, так и по толщине слоем налипшей бронзы. Толщина налипшего материала неравномерная на всей площади и достигает 5...12 мкм на отдельных участках. Это указывает на более сильное адгезионное взаимодействие между материалами пары трения.

Полученные экспериментально данные указывают на то, что при сухом возвратно-поступательном трении скольжения при исследовании всех образцов выявлено колебание величины коэффициента трения, обусловленное схемой проведения эксперимента и комбинированным адгезионно-окислительным механизмом изнашивания образцов.

Количественное определение величины износа выполнено на основе определения профиля поперечного сечения дорожек износа по стандартной методике ASTM G133 – 05. Для этого с помощью программного обеспечения были построены профили поперечного сечения дорожек износа, сформировавшихся на поверхностях образцов, напечатанных из бронзы БрКМц 3-1 (рис. 17, а) и бронзы с добавлением алюминиевого филамента (рис. 17, б). Полученные профили подтверждают наличие деформации материала и его оттеснение на периферию дорожек износа. Ключевой особенностью формирования напылов является взаимосвязь их высоты с механическими свойствами образцов. Наиболее пластичные и наименее прочные/твердые образцы сильнее деформируются в процессе трения и на

их поверхности формируются наиболее высокие напылы. Более твердые образцы, напечатанные с добавлением алюминиевого филамента, менее подвержены пластической деформации в ходе трения, и высота формирующихся на их поверхности напылов в 2–3 раза меньше (10...15 мкм), чем у образцов из бронзы (20...30 мкм).

В соответствии со стандартной методикой на основе полученных профилей поперечного сечения дорожек износа определяется площадь их сечения. При этом напылы не считаются износом. На основе полученных результатов (рис. 18) видно, что наибольшая площадь сечения дорожки износа образовалась при испытании отожженного образца бронзы БрКМц 3-1. Это обусловлено его низкой микротвердостью. В результате в условиях микроконтактного взаимодействия в паре трения материал проще деформируется и изнашивается. В свою очередь, применение деформации с последующим отжигом позволяет уменьшить износ на 15...30 % для образцов, напечатанных из бронзы БрКМц 3-1. Это осуществляется мелкой стружкой, которая более эффективно сопротивляется пластической деформации за счет наличия большого количества границ зерен. Из образцов, напечатанных с добавлением алюминиевого филамента, высокой износостойкостью выделяется образец, полученный с применением сплава АК5. Его износ на 25 % меньше, чем у самого износостойкого образца из бронзы БрКМц 3-1. Это обусловлено его высокой микротвердостью и механической прочностью. Снижение износостойкости сплавов, напечатанных с добавлением алю-

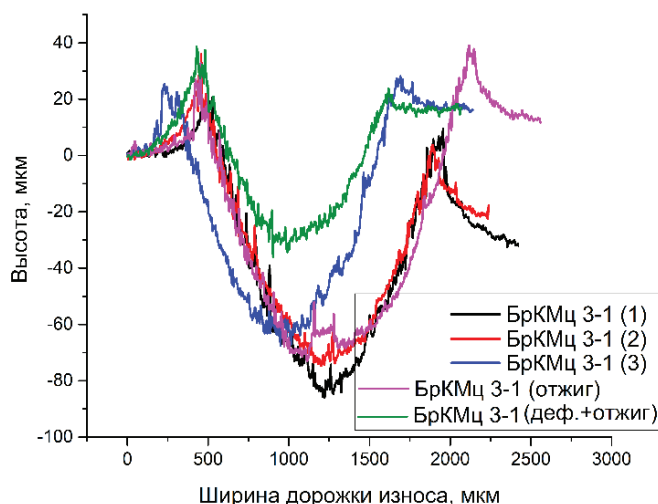
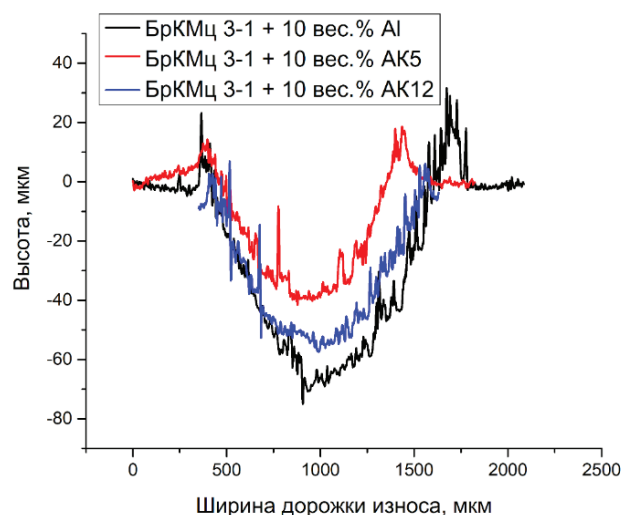

a

б

Рис. 17. Профили поперечного сечения дорожек износа образцов, напечатанных из бронзы БрКМц 3-1 (*a*) и с добавлением алюминиевого филамента (*б*)

Fig. 17. Cross-section profiles of the wear tracks of specimens, printed from bronze C65500 (*a*) and with the addition of aluminum filament (*б*)

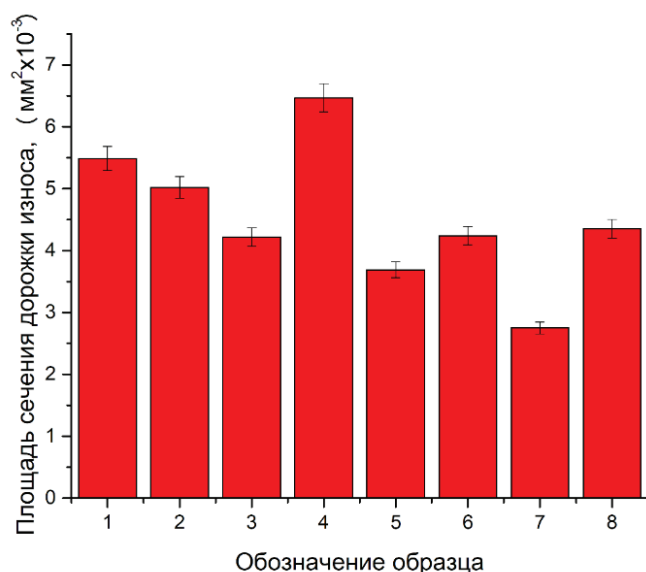


Рис. 18. Площадь поперечного сечения дорожек износа для образцов, напечатанных из бронзы БрКМц 3-1 и с добавлением алюминиевого филамента. Режимы печати: 1 (1), 2 (2) и 3 (3); образцы после отжига (4), деформации и последующего отжига (5); образцы с добавлением 10 вес. % Al (6), 10 вес. % AK5 (7) и 10 вес. % AK12 (8)

Fig. 18. Cross-sectional area of the wear tracks for specimens printed from bronze C65500 and with the addition of aluminum filament. Printing modes 1 (1), 2 (2) and 3 (3); samples after annealing (4), deformation and subsequent annealing (5); samples with the addition of 10 wt.% Al (6), 10 wt.% Al-5Si (7) and 10 wt.% Al-12Si (8)

миния и AK12, обусловлено их механическими свойствами и фазовым составом. В первом случае сплав обладает низкой пластичностью, из-за чего в процессе трения в нем быстрее накапливаются структурные дефекты и приповерхностный слой быстрее разрушается, а следовательно, и изнашивается. Во втором случае добавление AK12 к БрКМц 3-1 сильно увеличивает количество силицидов, которые негативно сказываются на свойствах сплава. При трении мелкие силициды могут выделяться из матрицы и воздействовать на поверхность как абразивные частицы, усиливая износ поверхности бронзы. Кроме того, сплавы, напечатанные с добавлением алюминиевого филамента, менее склонны к образованию оксидных слоев. Из-за этого защитная функция оксидных слоев не выполняется, и износ происходит преимущественно за счет адгезионного механизма. В результате, несмотря на высокие механические свойства и микротвердость, снижение износа не столь существенное.

Выводы

В работе представлены результаты экспериментальных исследований кремниевой бронзы БрКМц 3-1, напечатанной с применением технологии электронно-лучевого аддитивного

производства. На основе полученных результатов установлено влияние условий печати и добавки алюминиевого филамента на структуру, механические свойства, а также их связь с коррозионной стойкостью и износостойкостью образцов.

1. Согласно комплексу выполненных исследований добавление 10 вес. % алюминиевого филамента приводит к формированию двухфазной структуры в напечатанных образцах. При этом основной фазой является α -фаза с ГЦК-решеткой, а γ -фаза с ГПУ-решеткой является вторичной и выделяется в процессе эвтектической реакции.

2. Формирование двухфазной структуры способствует увеличению прочности в $\sim 1,2 \dots 1,9$ раз и микротвердости в $\sim 1,4 \dots 2,2$ раза, а также снижению пластичности в $1,1 \dots 4$ раза по сравнению с однофазными образцами.

3. В результате исследования коррозионной стойкости показано, что коррозия протекает без образования питтинга на поверхностях кремниевой бронзы и бронз, напечатанных с добавлением алюминиевого филамента.

4. Высокотемпературный отжиг, а также пластическая деформация сжатием с последующим отжигом способствовали снижению потери массы на $15 \dots 30$ % для образцов, напечатанных из кремниевой бронзы.

5. Добавление алюминиевого филамента позволило дополнительно снизить потерю массы напечатанных образцов на $13 \dots 31$ %, относительно образцов, напечатанных из бронзы БрКМц 3-1.

6. Применение деформации с последующим отжигом позволяет уменьшить износ на $15 \dots 30$ % для образцов, напечатанных из бронзы БрКМц 3-1. Это обеспечивается мелкой структурой, которая более эффективно сопротивляется пластической деформации за счет наличия большого количества границ зерен.

7. Добавление 10 вес. % сплава АК5 в процессе печати бронзы способствовало повышению износостойкости материала на 25 % по сравнению с образцами из бронзы БрКМц 3-1.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологий аддитивного производства изделий из кремниевых бронз.

Список литературы

1. Schütze M., Feser R., Bender R. Corrosion resistance of copper and copper alloys. – Wiley, 2011. – 752 p.
2. Horn T.J., Gamzina D. Additive manufacturing of copper and copper alloys // Additive Manufacturing Processes. – ASM International, 2020. – P. 388–418. – DOI: 10.31399/asm.hb.v24.a0006579.
3. Adler L., Fu Z., Koerner C. Electron beam based additive manufacturing of Fe₃Al based iron aluminides – processing window, microstructure and properties // Materials Science and Engineering A. – 2020. – Vol. 785. – P. 139369. – DOI: 10.1016/j.msea.2020.139369.
4. Evaluation of electron beam powder bed fusion additive manufacturing of high purity copper for overhang structures using in-situ real time backscatter electron monitoring / C. Ledford, C. Rock, M. Tung, H. Wang, J. Schroth, T. Horn // Procedia Manufacturing. – 2020. – Vol. 48. – P. 828–838. – DOI: 10.1016/j.promfg.2020.05.120.
5. Obtaining of bimetallic product from nickel superalloy and heat-resistant bronze by wire-feed electron beam additive manufacturing / A.V. Chumaevskii, E.A. Kolubaev, K.S. Osipovich, D.A. Gurlanov, V.E. Rubtsov, S.Y. Nikonov, A.E. Boltrushovich // Russian Physics Journal. – 2022. – Vol. 65. – P. 1231–1238. – DOI: 10.1007/s11182-022-02756-5.
6. A novel approach for powder bed-based additive manufacturing of compositionally graded composites / Z. Fu, J. Ye, M. Franke, C. Körner // Additive Manufacturing. – 2022. – Vol. 56. – P. 102916. – DOI: 10.1016/j.addma.2022.102916.
7. Characterization of gradient CuAl–B4C composites additively manufactured using a combination of wire-feed and powder-bed electron beam deposition methods / A.V. Filippov, E.S. Khoroshko, N.N. Shamarin, N.L. Savchenko, E.N. Moskvichev, V.R. Utyaganova, E.A. Kolubaev, A.Y. Smolin, S.Y. Tarasov // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – Vol. 859. – P. 157824. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.157824.
8. Aluminum Bronze/Udimet 500 composites prepared by electron-beam additive double-wire-feed manufacturing / A. Zyкова, A. Chumaevskii, A. Panfilov, A. Vorontsov, A. Nikolaeva, K. Osipovich, A. Gusarova, V. Chebodaeva, S. Nikonov, D. Gurianov, A. Filippov, A. Dobrovolsky, E. Kolubaev, S. Tarasov // Materials (Basel). – 2022. – Vol. 15. – P. 6270. – DOI: 10.3390/ma15186270.
9. Small scale testing of IN718 single crystals manufactured by EB-PBF / M.R. Gotterbarm, M. Seifi, D. Melzer, J. Džugan, A.A. Salem, Z.H. Liu, C. Körner // Additive Manufacturing. – 2020. – Vol. 36. – P. 101449. – DOI: 10.1016/j.addma.2020.101449.

10. Electron-optical in-situ crack monitoring during electron beam powder bed fusion of the Ni-base superalloy CMSX-4 / J. Bäreis, N. Semjatov, J. Renner, J. Ye, F. Zongwen, C. Körner // *Progress in Additive Manufacturing*. – 2022. – DOI: 10.1007/s40964-022-00357-9.
11. Features of the macro-, micro-, and fine structure of the nickel superalloy product material formed by the method of electron beam additive manufacturing / S. Fortuna, D. Gurianov, S. Nikonov, K. Ivanov, Y. Mironov, A. Vorontsov // *Materials*. – 2022. – Vol. 15. – P. 8882. – DOI: 10.3390/ma15248882.
12. Assessment of structure and properties homogeneity after repairing of a nickel-based superalloy product by the electron beam additive technology / D. Gurianov, S. Fortuna, S. Nikonov, T. Kalashnikova, A. Chumaevskii, V. Utyaganova, E. Kolubaev, V. Rubtsov // *Crystals*. – 2022. – Vol. 12. – P. 1400. – DOI: 10.3390/cryst12101400.
13. Microstructure and properties of TiAl processed via an electron beam powder bed fusion capsule technology / J. Bieske, M. Franke, M. Schloffer, C. Körner // *Intermetallics*. – 2020. – Vol. 126. – P. 106929. – DOI: 10.1016/j.intermet.2020.106929.
14. In-situ aluminum control for titanium aluminide via electron beam powder bed fusion to realize a dual microstructure / J. Knörlein, M.M. Franke, M. Schloffer, C. Körner // *Additive Manufacturing*. – 2022. – Vol. 59. – P. 103132. – DOI: 10.1016/j.addma.2022.103132.
15. Impact of the power-dependent beam diameter during electron beam additive manufacturing: a case study with γ -TiAl / M. Reith, C. Breuning, M. Franke, C. Körner // *Applied Sciences*. – 2022. – Vol. 12. – P. 11300. – DOI: 10.3390/app122111300.
16. Electron beam-based additive manufacturing of Fe_{93.5}Si_{6.5} (Wt.%) soft magnetic material with controllable magnetic performance / J. Yang, Z. Fu, J. Ye, D. Kübrich, C. Körner // *Scripta Materialia*. – 2022. – Vol. 210. – P. 114460. – DOI: 10.1016/j.scriptamat.2021.114460.
17. Characterization of AA7075/AA5356 gradient transition zone in an electron beam wire-feed additive manufactured sample / V. Utyaganova, A. Filippov, S. Tarasov, N. Shamarin, D. Gurianov, A. Vorontsov, A. Chumaevskii, S. Fortuna, N. Savchenko, V. Rubtsov, E. Kolubaev // *Materials Characterization*. – 2021. – Vol. 172. – P. 110867. – DOI: 10.1016/j.matchar.2020.110867.
18. Controlling the porosity using exponential decay heat input regimes during electron beam wire-feed additive manufacturing of Al-Mg alloy / V.R. Utyaganova, A.V. Filippov, N.N. Shamarin, A.V. Vorontsov, N.L. Savchenko, S.V. Fortuna, D.A. Gurianov, A.V. Chumaevskii, V.E. Rubtsov, S.Yu. Tarasov // *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. – 2020. – Vol. 108. – P. 2823–2838. – DOI: 10.1007/s00170-020-05539-9.
19. Processing, microstructure, and mechanical behavior of AZ31 magnesium alloy fabricated by electron beam additive manufacturing / X. Zhang, H. Shi, X. Wang, S. Zhang, P. Luan, X. Hu, C. Xu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2023. – Vol. 938. – P. 168567. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.168567.
20. Wolf T., Fu Z., Körner C. Selective electron beam melting of an aluminum bronze: microstructure and mechanical properties // *Materials Letters*. – 2019. – Vol. 238. – P. 241–244. – DOI: 10.1016/j.matlet.2018.12.015.
21. Formation of microstructure and mechanical characteristics in electron beam additive manufacturing of aluminum bronze with an in-situ adjustment of the heat input / A.P. Zykhova, A.O. Panfilov, A.V. Chumaevskii, A.V. Vorontsov, S.Yu. Nikonov, E.N. Moskvichev, D.A. Gurianov, N.L. Savchenko, S.Yu. Tarasov, E.A. Kolubaev // *Russian Physics Journal*. – 2022. – Vol. 65, iss. 5. – P. 811–817. – DOI: 10.1007/s11182-022-02701-6.
22. The effect of heat input, annealing, and deformation treatment on structure and mechanical properties of electron beam additive manufactured (EBAM) silicon bronze / A. Filippov, N. Shamarin, E. Moskvichev, N. Savchenko, E. Kolubaev, E. Khoroshko, S. Tarasov // *Materials*. – 2022. – Vol. 15. – P. 3209. – DOI: 10.3390/ma15093209.
23. Structure and mechanical properties of Cu–Al–Si–Mn system-based copper alloy obtained by additive manufacturing / E.S. Khoroshko, A.V. Filippov, N.N. Shamarin, E.N. Moskvichev, V.R. Utyaganova, S.Yu. Tarasov, N.L. Savchenko, E.A. Kolubaev, V.E. Rubtsov, D.V. Lychagin // *Russian Physics Journal*. – 2021. – Vol. 64. – P. 333–339. – DOI: 10.1007/s11182-021-02333-2.
24. Casting of copper and copper alloys casting // *ASM Handbook*. Vol. 15. – ASM International, 2008. – P. 1026–1048.
25. Dynamic and post-dynamic recrystallization under hot, cold and severe plastic deformation conditions / T. Sakai, A. Belyakov, R. Kaibyshev, H. Miura, J.J. Jonas // *Progress in Materials Science*. – 2014. – Vol. 60. – P. 130–207. – DOI: 10.1016/j.pmatsci.2013.09.002.
26. Ponweiser N., Richter K.W. New investigation of phase equilibria in the system Al–Cu–Si // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2012. – Vol. 512. – P. 252–263. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.09.076.
27. Iqbal J., Ahmed F., Hasan F. Development of microstructure in silicon-aluminum-bronze // *Pakistan Journal of Engineering and Applied Sciences*. – 2008. – Vol. 3. – P. 47–53.

28. *Miettinen J.* Thermodynamic description of the Cu–Al–Si system in the copper-rich corner // *Calphad*. – 2007. – Vol. 31. – P. 449–456. – DOI: 10.1016/j.calphad.2007.05.001.

29. *Hisatsune C.* Constitution diagram of the copper–silicon–aluminium system // *Memoirs of the College of Engineering, Kyoto Imperial University*. – 1935. – Vol. 9. – P. 18–47.

30. *Wilson F.H.* The copper-rich corner of the copper–aluminum–silicon diagram // *Metals Technology*. – 1948. – Vol. 15. – P. 1–12.

31. Calorimetric measurements and assessment of the binary Cu–Si and ternary Al–Cu–Si phase diagrams / B. Hallstedt, J. Gröbner, M. Hampl, R. Schmid-Fetzer // *Calphad*. – 2016. – Vol. 53. – P. 25–38.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

© 2023 Авторы. Издательство Новосибирского государственного технического университета. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)



Obrabotka metallov - Metal Working and Material Science

Journal homepage: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov



Study of the properties of silicon bronze-based alloys printed using electron beam additive manufacturing technology

Andrey Filippov^{a,*}, Ekaterina Khoroshko^b, Nikolay Shamarin^c, Evgeny Kolubaev^d, Sergei Tarasov^e

Institute of Strength Physics and Materials Sciences SB RAS, 2/4, pr. Akademicheskii, Tomsk, 634055, Russian Federation

^a <https://orcid.org/0000-0003-0487-8382>, avf@ispms.ru, ^b <https://orcid.org/0000-0001-9078-5662>, eskhkhoroshko@gmail.com,
^c <https://orcid.org/0000-0002-4649-6465>, shnn@ispms.ru, ^d <https://orcid.org/0000-0001-7288-3656>, eak@ispms.ru,
^e <https://orcid.org/0000-0003-0702-7639>, tsy@ispms.ru

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 20 January 2023

Revised: 25 January 2023

Accepted: 01 February 2023

Available online: 15 March 2023

Keywords:

Additive technologies

Silicon bronze

Structure

Phase composition

Mechanical properties

Corrosion

Friction

Funding

This research was funded by Russian Science Foundation project № 21-79-00084, <https://rscf.ru/project/21-79-00084/>.

Acknowledgements

Research were conducted at core facility "Structure, mechanical and physical properties of materials".

ABSTRACT

Introduction. Additive technologies make it possible to curb material expenses by reducing allowances for the final dimensional machining of workpieces. For such expensive materials as copper and copper alloys, this method is considerably attractive from a perspective of increasing resource efficiency in production. The operational properties of the C65500 alloy manufactured using additive technologies have not been fully studied and require additional research. **The aim of the work** is to study the structural and phase state, mechanical and operational properties of C65500 bronze specimens printed using electron beam additive manufacturing technology. **In the work**, specimens made of C65500 wire with different heat input values are studied, some of which were subjected to thermal treatment and mechanical processing, as well as specimens, manufactured using multi-wire technology. **The work uses such research methods** as the study of corrosion resistance of bronze specimens using a potentiostat, confocal laser scanning microscopy, friction tests and X-ray phase analysis. **Results and discussion.** Processing of specimens by plastic deformation (compression) and subsequent annealing leads to the most serious structural changes. Based on X-ray phase analysis, it is found that higher silicon content is observed in the case of the addition of silumins to bronze. The study of mechanical properties shows that the specimens, printed using multi-wire technology, have the highest strength properties. During tribological testing, fluctuations in the value of the friction coefficient are revealed, due to the scheme of the experiment and the combined adhesive-oxidative mechanism of specimens' wear. The addition of 10 wt.% aluminum filament to bronze in the additive manufacturing process is an effective means for increasing the resistance of the material to electrochemical corrosion and increasing its wear resistance.

For citation: Filippov A.V., Khoroshko E.S., Shamarin N.N., Kolubaev E.A., Tarasov S.Yu. Study of the properties of silicon bronze-based alloys printed using electron beam additive manufacturing technology. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2023, vol. 25, no. 1, pp. 110–130. DOI: 10.17212/1994-6309-2023-25.1-110-130. (In Russian).

References

1. Schütze M., Feser R., Bender R. *Corrosion resistance of copper and copper alloys*. Wiley, 2011. 752 p.
2. Horn T.J., Gamzina D. Additive manufacturing of copper and copper alloys. *Additive Manufacturing Processes*. ASM International, 2020, pp. 388–418. DOI: 10.31399/asm.hb.v24.a0006579.

* Corresponding author

Filippov Andrey V., Ph.D. (Engineering), Head of Laboratory
 Institute of Strength Physics and Materials Sciences SB RAS
 2/4, pr. Akademicheskii,
 634055, Tomsk, Russian Federation
 Tel.: 8 (999) 178-13-40, e-mail: avf@ispms.ru

3. Adler L., Fu Z., Koerner C. Electron beam based additive manufacturing of Fe₃Al based iron aluminides – processing window, microstructure and properties. *Materials Science and Engineering A*, 2020, vol. 785, p. 139369. DOI: 10.1016/j.msea.2020.139369.
4. Ledford C., Rock C., Tung M., Wang H., Schroth J., Horn T. Evaluation of electron beam powder bed fusion additive manufacturing of high purity copper for overhang structures using in-situ real time backscatter electron monitoring. *Procedia Manufacturing*, 2020, vol. 48, pp. 828–838. DOI: 10.1016/j.promfg.2020.05.120.
5. Chumaevskii A.V., Kolubaev E.A., Osipovich K.S., Gurlanov D.A., Rubtsov V.E., Nikonov S.Y., Boltrushevich A.E. Obtaining of bimetallic product from nickel superalloy and heat-resistant bronze by wire-feed electron beam additive manufacturing. *Russian Physics Journal*, 2022, vol. 65, pp. 1231–1238. DOI: 10.1007/s11182-022-02756-5.
6. Fu Z., Ye J., Franke M., Körner C. A novel approach for powder bed-based additive manufacturing of compositionally graded composites. *Additive Manufacturing*, 2022, vol. 56, p. 102916. DOI: 10.1016/j.addma.2022.102916.
7. Filippov A.V., Khoroshko E.S., Shamarin N.N., Savchenko N.L., Moskvichev E.N., Utyaganova V.R., Kolubaev E.A., Smolin A.Y., Tarasov S.Y. Characterization of gradient CuAl–B₄C composites additively manufactured using a combination of wire-feed and powder-bed electron beam deposition methods. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, vol. 859, p. 157824. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.157824.
8. Zykova A., Chumaevskii A., Panfilov A., Vorontsov A., Nikolaeva A., Osipovich K., Gusarova A., Chebodaeva V., Nikonov S., Gurianov D., Filippov A., Dobrovolsky A., Kolubaev E., Tarasov S. Aluminum Bronze/ Udimet 500 composites prepared by electron-beam additive double-wire-feed manufacturing. *Materials (Basel)*, 2022, vol. 15, p. 6270. DOI: 10.3390/ma15186270.
9. Gotterbarm M.R., Seifi M., Melzer D., Džugan J., Salem A.A., Liu Z.H., Körner C. Small scale testing of IN718 single crystals manufactured by EB-PBF. *Additive Manufacturing*, 2020, vol. 36, p. 101449. DOI: 10.1016/j.addma.2020.101449.
10. Bäreis J., Semjatov N., Renner J., Ye J., Zongwen F., Körner C. Electron-optical in-situ crack monitoring during electron beam powder bed fusion of the Ni-base superalloy CMSX-4. *Progress in Additive Manufacturing*, 2022. DOI: 10.1007/s40964-022-00357-9.
11. Fortuna S., Gurianov D., Nikonov S., Ivanov K., Mironov Y., Vorontsov A. Features of the macro-, micro-, and fine structure of the nickel superalloy product material formed by the method of electron beam additive manufacturing. *Materials*, 2022, vol. 15, p. 8882. DOI: 10.3390/ma15248882.
12. Gurianov D., Fortuna S., Nikonov S., Kalashnikova T., Chumaevskii A., Utyaganova V., Kolubaev E., Rubtsov V. Assessment of structure and properties homogeneity after repairing of a nickel-based superalloy product by the electron beam additive technology. *Crystals*, 2022, vol. 12, p. 1400. DOI: 10.3390/cryst12101400.
13. Bieske J., Franke M., Schloffer M., Körner C. Microstructure and properties of TiAl processed via an electron beam powder bed fusion capsule technology. *Intermetallics*, 2020, vol. 126, p. 106929. DOI: 10.1016/j.intermet.2020.106929.
14. Knörlein J., Franke M.M., Schloffer M., Körner C. In-situ aluminum control for titanium aluminide via electron beam powder bed fusion to realize a dual microstructure. *Additive Manufacturing*, 2022, vol. 59, p. 103132. DOI: 10.1016/j.addma.2022.103132.
15. Reith M., Breuning C., Franke M., Körner C. Impact of the power-dependent beam diameter during electron beam additive manufacturing: a case study with γ -TiAl. *Applied Sciences*, 2022, vol. 12, p. 11300. DOI: 10.3390/app122111300.
16. Yang J., Fu Z., Ye J., Kübrich D., Körner C. Electron beam-based additive manufacturing of Fe_{93.5}Si_{6.5} (Wt.%) soft magnetic material with controllable magnetic performance. *Scripta Materialia*, 2022, vol. 210, p. 114460. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2021.114460.
17. Utyaganova V., Filippov A., Tarasov S., Shamarin N., Gurianov D., Vorontsov A., Chumaevskii A., Fortuna S., Savchenko N., Rubtsov V., Kolubaev E. Characterization of AA7075/AA5356 gradient transition zone in an electron beam wire-feed additive manufactured sample. *Materials Characterization*, 2021, vol. 172, p. 110867. DOI: 10.1016/j.matchar.2020.110867.
18. Utyaganova V.R., Filippov A.V., Shamarin N.N., Vorontsov A.V., Savchenko N.L., Fortuna S.V., Gurianov D.A., Chumaevskii A.V., Rubtsov V.E., Tarasov S.Yu. Controlling the porosity using exponential decay heat input regimes during electron beam wire-feed additive manufacturing of Al-Mg alloy. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2020, vol. 108, pp. 2823–2838. DOI: 10.1007/s00170-020-05539-9.

19. Zhang X., Shi H., Wang X., Zhang S., Luan P., Hu X., Xu C. Processing, microstructure, and mechanical behavior of AZ31 magnesium alloy fabricated by electron beam additive manufacturing. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, vol. 938, p. 168567. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.168567.
20. Wolf T., Fu Z., Körner C. Selective electron beam melting of an aluminum bronze: microstructure and mechanical properties. *Materials Letters*, 2019, vol. 238, pp. 241–244. DOI: 10.1016/j.matlet.2018.12.015.
21. Zykova A.P., Panfilov A.O., Chumaevskii A.V., Vorontsov A.V., Nikonov S.Yu., Moskvichev E.N., Gurianov D.A., Savchenko N.L., Tarasov S.Yu., Kolubaev E.A. Formation of microstructure and mechanical characteristics in electron beam additive manufacturing of aluminum bronze with an in-situ adjustment of the heat input. *Russian Physics Journal*, 2022, vol. 65, iss. 5, pp. 811–817. DOI: 10.1007/s11182-022-02701-6.
22. Filippov A., Shamarin N., Moskvichev E., Savchenko N., Kolubaev E., Khoroshko E., Tarasov S. The effect of heat input, annealing, and deformation treatment on structure and mechanical properties of electron beam additive manufactured (EBAM) silicon bronze. *Materials*, 2022, vol. 15, p. 3209. DOI: 10.3390/ma15093209.
23. Khoroshko E.S., Filippov A.V., Shamarin N.N., Moskvichev E.N., Utyaganova V.R., Tarasov S.Yu., Savchenko N.L., Kolubaev E.A., Rubtsov V.E., Lychagin D.V. Structure and mechanical properties of Cu–Al–Si–Mn system-based copper alloy obtained by additive manufacturing. *Russian Physics Journal*, 2021, vol. 64, pp. 333–339. DOI: 10.1007/s11182-021-02333-2.
24. Casting of copper and copper alloys. *ASM Handbook*. Vol. 15. ASM International, 2008, pp. 1026–1048.
25. Sakai T., Belyakov A., Kaibyshev R., Miura H., Jonas J.J. Dynamic and post-dynamic recrystallization under hot, cold and severe plastic deformation conditions. *Progress in Materials Science*, 2014, vol. 60, pp. 130–207. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2013.09.002.
26. Ponweiser N., Richter K.W. New investigation of phase equilibria in the system Al–Cu–Si. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, vol. 512, pp. 252–263. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.09.076.
27. Iqbal J., Ahmed F., Hasan F. Development of microstructure in silicon-aluminum-bronze. *Pakistan Journal of Engineering and Applied Sciences*, 2008, vol. 3, pp. 47–53.
28. Miettinen J. Thermodynamic description of the Cu–Al–Si system in the copper-rich corner. *Calphad*, 2007, vol. 31, pp. 449–456. DOI: 10.1016/j.calphad.2007.05.001.
29. Hisatsune C. Constitution diagram of the copper–silicon–aluminium system. *Memoirs of the College of Engineering, Kyoto Imperial University*, 1935, vol. 9, pp. 18–47.
30. Wilson F.H. The copper-rich corner of the copper-aluminum-silicon diagram. *Metals Technology*, 1948, vol. 15, pp. 1–12.
31. Hallstedt B., Gröbner J., Hampl M., Schmid-Fetzer R. Calorimetric measurements and assessment of the binary Cu–Si and ternary Al–Cu–Si phase diagrams. *Calphad*, 2016, vol. 53, pp. 25–38.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

© 2023 The Authors. Published by Novosibirsk State Technical University. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).