

УДК 54.03

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-2-23-32

Эллипсометрическое исследование оптических свойств и процессов окисления прессованных порошков на основе сплавов алюминия

© 2019 г. Л.А. Акашев, Н.А. Попов, В.Г. Шевченко, А.И. Ананьев

Институт химии твердого тела (ИХТТ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Научно-производственное объединение им. С.А. Лавочкина, Московская обл., г. Химки

Статья поступила в редакцию 26.03.18 г., доработана 13.11.18 г., подписана в печать 26.11.18 г.

Приведены результаты эллипсометрического исследования прессованных порошков двойных сплавов на основе алюминия, содержащих 1,5 мас.% редкоземельных элементов (Sc, La, Ce, Sm), и литейных силуминов состава, мас.-%: Al–10Si–0,5Mg–0,3Fe–0,1Ca и Al–12Si–0,6Mg–0,5Fe–0,5Ca–0,45Na. Иммерсионным методом определены оптические постоянные массивных поликристаллических сплавов, полученных переплавом указанных порошков в вакууме, а также их оксидных пленок для длины волны $\lambda = 0,6328$ мкм. С использованием оптических постоянных этих материалов рассчитаны зависимости их отражательной способности от толщины поверхностной оксидной пленки. Выявлено, что с увеличением количества легирующего компонента и интерметаллидных фаз в сплаве уменьшается его отражательная способность. Оптические постоянные использовались также при построении модифицированных Δ – ψ -номограмм, полученных на основе уравнения Максвелла–Гарнетта, позволяющих определять толщины оксидных пленок частиц и объемные доли металла в прессованных порошках, а также исследовать процессы их окисления на воздухе. Показано, что окисление порошков алюминия ASD-4 и двойных сплавов Al–1,5%РЗМ при температуре 600 °С описывается простой моделью, в которой уменьшение доли металла приводит к увеличению толщины оксидной пленки. Оказалось, что окисление силуминов идет значительно быстрее и не описывается указанной моделью, что может быть связано с появлением жидкой фазы в порошке. Образование большого числа металлических капель на поверхности частиц приводит к увеличению количества металла на исследуемой поверхности таблетки в целом. Высокая скорость окисления силуминов на воздухе может быть обусловлена поверхностной активностью магния по отношению к алюминию в жидком состоянии.

Ключевые слова: эллипсометрия, номограмма, окисление, прессованные алюминиевые порошки, оптические свойства прессованных порошков.

Акашев Л.А. – канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник лаборатории физикохимии дисперсных систем ИХТТ УрО РАН (620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91). E-mail: akashev-ihim@mail.ru.

Попов Н.А. – канд. хим. наук, науч. сотрудник лаборатории физикохимии дисперсных систем ИХТТ УрО РАН. E-mail: n168@mail.ru.

Шевченко В.Г. – докт. хим. наук, зав. лабораторией физикохимии дисперсных систем ИХТТ УрО РАН. E-mail: shevchenko@ihim.uran.ru.

Ананьев А.И. – канд. техн. наук, главный металлург НПО им. С.А. Лавочкина (141402, Московская обл., г. Химки, Ленинградская ул., 24). E-mail: npol@laspace.ru.

Для цитирования: Акашев Л.А., Попов Н.А., Шевченко В.Г., Ананьев А.И. Эллипсометрическое исследование оптических свойств и процессов окисления прессованных порошков на основе сплавов алюминия. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия*. 2019. No. 2. С. 23–32. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-2-23-32.

Akashev L.A., Popov N.A., Shevchenko V.G., Ananyev A.I.

Ellipsometric study of optical properties and oxidation processes of compacted powders based on aluminum alloys

The paper presents the results of an ellipsometric study of compacted powders of aluminum-based binary alloys containing 1,5 wt.% of rare earth elements (Sc, La, Ce, Sm) and cast aluminum-silicon alloys with the following compositions: Al–10Si–0,5Mg–0,3Fe–0,1Ca and Al–12Si–0,6Mg–0,5Fe–0,5Ca–0,45Na. An immersion method was used to determine the optical constants of massive polycrystalline alloys obtained by remelting these powders in vacuum, as well as their oxide films for a wavelength $\lambda = 0,6328$ μm . Using the optical constants of these alloys, the dependence of their reflectivity on the surface oxide film thickness was calculated. It was found that an increase in the amount of the alloying component and intermetallic phases in the alloy decreases its reflectivity. In addition, the optical constants were used in the construction of modified Δ – ψ nomograms calculated using the Maxwell–Garnett equation that make it possible to determine the thicknesses of oxide films on particles and the volume fractions of metal in compacted powders, and to study the processes of their oxidation in air. It was shown that oxidation of aluminum ASD-4 powders and Al–1,5% REM binary alloys at 600 °C is described by a simple model where a decrease in the metal fraction

leads to an increase in the oxide film thickness. It turned out that the oxidation of aluminum-silicon alloys is much faster and not described by this model, which may be due to the appearance of a liquid phase in the powder. A large number of metal droplets on the surface of particles increase the amount of metal on the studied tablet surface in general. The high oxidation rate of aluminum-silicon alloys in air can be explained by the surface activity of magnesium in relation to liquid aluminum.

Keywords: ellipsometry, nomogram, oxidation, compacted aluminum powders, optical properties of compacted powders.

Akashev L.A. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Leading researcher, Laboratory of physicochemistry of dispersed systems, Institute of Solid State Chemistry of UB RAS (ISSC UB RAS) (620990, Russia, Ekaterinburg, Pervomayskaya str., 91). E-mail: akashev-ihim@mail.ru.

Popov N.A. – Cand. Sci. (Chem.), Researcher, Laboratory of physicochemistry of dispersed systems, ISSC UB RAS. E-mail: n168@mail.ru.

Shevchenko V.G. – Dr. Sci. (Chem.), Head of the Laboratory of physicochemistry of dispersed systems, ISSC UB RAS. E-mail: shevchenko@ihim.uran.ru.

Ananiev A.I. – Cand. Sci. (Tech.), Chief metallurgist, Scientific-Production Association named after S.A. Lavochkin (141402, Russia, Moscow reg., Khimki, Leningradskaya str., 24). E-mail: npol@laspace.ru.

Citation: Akashev L.A., Popov N.A., Shevchenko V.G., Ananyev A.I. Ellipsometric study of optical properties and oxidation processes of compacted powders based on aluminum alloys. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2019. No. 2. P. 23–32 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-2-23-32.

Введение

Алюминиевые порошки являются важнейшим материалом для селективного лазерного плавления и спекания (SLM, SLS) в связи с широким внедрением этих методов в различных современных производствах. При улучшении характеристик порошков, стандартизации, расширении их ассортимента актуальным становится изучение процессов поглощения света в этих материалах [1, 2], выявление их связи с химическим и фазовым составами, геометрией частиц, а также состоянием поверхности. Несмотря на большое количество экспериментальных и теоретических работ в данной области, информация о влиянии состава частиц, толщины оксидной пленки на оптические свойства металлических порошков весьма ограничена.

Справочные или экспериментально определяемые оптические коэффициенты поглощения и отражения веществ очень востребованы при построении различных теоретических моделей, описывающих взаимодействие и распространение света в порошках и пористых средах [3–13]. Знания об оптических свойствах порошков и их оксидных пленок, в особенности поглощательной способности, также могут быть использованы при оптимизации многих технологических параметров SLM/SLS-печати, таких, как мощность и диаметр лазерного пучка, скорость сканирования, стратегия обработки, давление рабочей атмосферы, температура предварительного нагрева порошкового слоя [14]. При использовании традиционных методов изучения поглощательной способности порошков — спектрофотометрии пропускания ви-

димого, УФ- и ИК-диапазонов, диффузного рассеяния — невозможно получить сведения о толщине оксидной пленки, ее оптических постоянных и оптических постоянных сплава, что значительно ограничивает их информативность.

В данной работе методом эллипсометрии исследованы оптические свойства массивных литых образцов, прессованных порошков алюминиевых сплавов и их оксидных пленок, определены толщины последних и оценена объемная доля металла в порошках до и после окисления на воздухе при температуре 600 °C.

Методика эксперимента

Образцы порошков составов, мас. %: Al–1,5Sc, Al–1,5La, Al–1,5Ce, Al–1,5Sm и АСД-4 (размер частиц $d \sim 10$ мкм), а также силумины Al–10Si–0,5Mg–0,3Fe–0,1Ca и Al–12Si–0,6Mg–0,5Fe–0,5Ca–0,45Na (соответственно силумины 1 и 2) ($d \sim 24\div 25$ мкм) получали методом распыления расплава инертным газом. Частицы имели сферическую форму, удельная поверхность составляла $0,3\text{--}0,4$ м²/г при содержании активного металла 94–98 %. Описание синтеза порошков подробно изложено в [15].

Порошки (0,7 г) запрессовывали в таблетки диаметром 13 мм при давлении 3,92 МПа (40 кг/см²), в результате чего на них формировалась плоская зеркальная поверхность. Критерием зеркальности являлась ее отражательная способность (R). Измеряя нулевым методом на эллипсометре

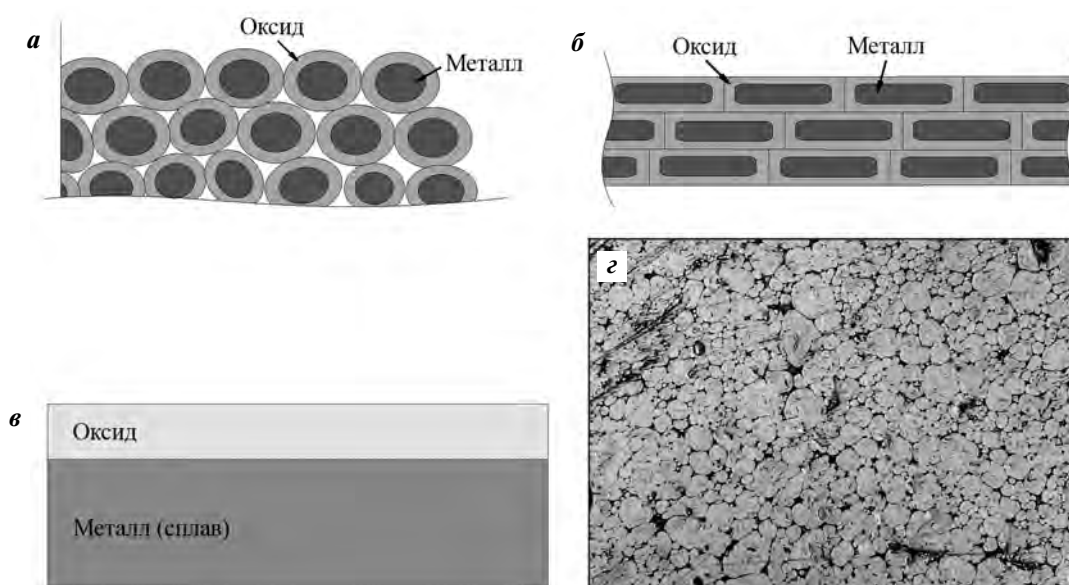


Рис. 1. Модели порошка до (а) и после (б) прессования, массивного образца (в) и микрофотография реальной поверхности таблетки АСД-4 (увеличение $500\times$, Neophot 32) (г)

ЛЭФ-3М эллипсометрические углы Δ и ψ [16], определяли толщину оксидной пленки на поверхности частиц прессованных порошков до и после окисления на воздухе в течение 1 ч при $t = 600^\circ\text{C}$. На рис. 1, а, б показаны модели порошка сплавов до и после прессования.

Отражающая поверхность представляла собой спрессованные металлические частицы, покрытые оксидной пленкой (см. рис. 1, б), последующее окисление которой приводит к постепенному уменьшению объемной доли металла и увеличению толщины пленки. Если известны показатели преломления обоих компонентов, то связь между ними и их объемными долями выражается уравнением Максвелла—Гарнетта для поляризуемости молекул [16]:

$$\frac{N_{\text{таб}}^2 - 1}{N_{\text{таб}}^2 + 2} = q \frac{N_{\text{сп}}^2 - 1}{N_{\text{сп}}^2 + 2} + (1 - q) \frac{n_{\text{ок}}^2 - 1}{n_{\text{ок}}^2 + 2}. \quad (1)$$

Здесь q и $(1 - q)$ — объемные доли сплава и оксида соответственно; $N_{\text{таб}} = n_{\text{таб}} - ik_{\text{таб}}$ и $N_{\text{сп}} = n_{\text{сп}} - ik_{\text{сп}}$ — комплексные показатели преломления прессованного порошка (таблетки) и сплава соответственно; $n_{\text{таб}}$, $n_{\text{сп}}$ и $n_{\text{ок}}$ — показатели преломления таблетки, сплава и оксида; $k_{\text{таб}}$ и $k_{\text{сп}}$ — коэффициенты поглощения таблетки и сплава; i — мнимая единица комплексного числа.

В процессе исследования оптических свойств порошков необходимо знать значения $n_{\text{сп}}$, $k_{\text{сп}}$, $n_{\text{ок}}$ и $k_{\text{ок}}$. Для их определения отдельно были приго-

товлены шлифы поликристаллических образцов сплавов, полученных расплавлением исследуемых порошков в вакууме. Таким образом, их поверхность представляла собой сплошную однослойную структуру: подложка—сплав (показатель преломления $n_{\text{сп}}$ и коэффициент поглощения $k_{\text{сп}}$), пленка естественного оксида (соответственно $n_{\text{ок}}$ и $k_{\text{ок}}$) (см. рис. 1, в).

Оптические постоянные сплавов ($n_{\text{сп}}$, $k_{\text{сп}}$) и их оксидных пленок ($n_{\text{ок}}$, $k_{\text{ок}}$) определяли иммерсионным методом [17]. Он заключается в измерении эллипсометрических углов Δ и ψ при погружении образца в прозрачные среды с различными показателями преломления (n_0) и построении фазовых номограмм в координатах Δ_1 — Δ_2 , где Δ_1 , Δ_2 — эллипсометрические углы, измеренные во внешних средах с разными значениями n_0 . В качестве иммерсионных жидкостей использовали этанол ($n_0 = 1,364$), анисовое масло ($n_0 = 1,5$), монобромнафталин ($n_0 = 1,66$). Структуру шлифов массивных сплавов изучали на оптическом микроскопе Neophot 32 и растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6390LA (СЭМ).

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены микрофотографии шлифов, где показаны типичные структуры поверхности массивных поликристаллических образцов силуминов и сплавов Al—1,5мас.%РЗМ.

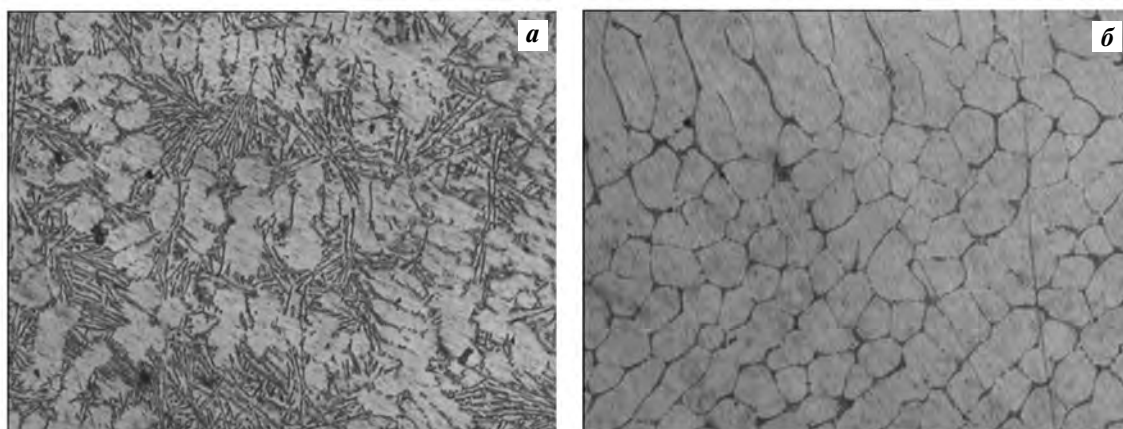


Рис. 2. Микрофотографии шлифов сплавов Al–12Si–0,6Mg–0,5Fe–0,5Ca–0,45Na (*а*) и Al–1,5La (*б*)
Увеличение 80 $\times$

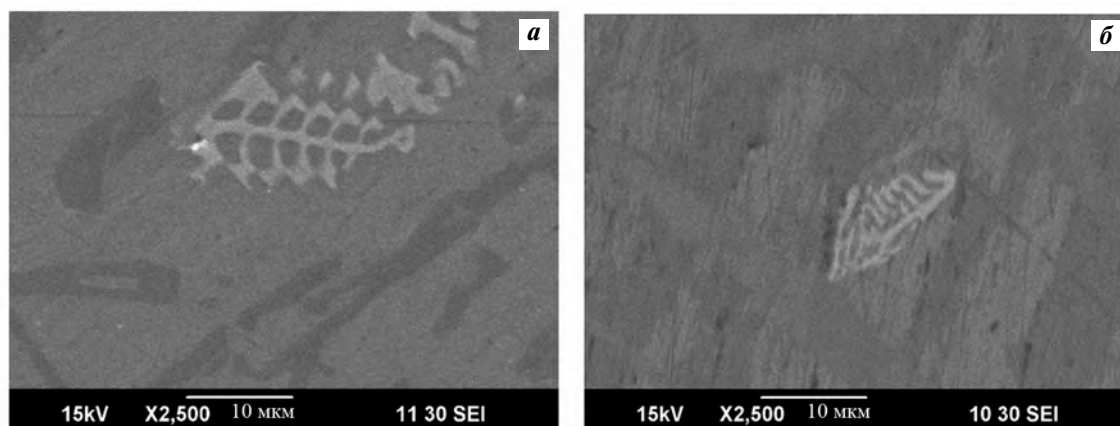


Рис. 3. Микрофотографии (СЭМ) шлифов силуминов Al–10Si–0,5Mg–0,3Fe–0,1Ca (*а*) и Al–12Si–0,6Mg–0,5Fe–0,5Ca–0,45Na (*б*)
Светлые включения соответствуют фазам типа Fe_xSiAl_y

Силумины имеют типичную для них игольчатую микроструктуру, содержащую крупные частицы эвтектики $\alpha(Al) + \beta(Si)$ [18, 19]. Рентгенофазовый анализ этих сплавов, а также исходных порошков показал наличие в них кристаллических решеток металлического Al и Si. На СЭМ-микрофотографиях также видно, что железо в обоих силуминах образует отдельную фазу типа Fe_xSiAl_y (рис. 3).

Рентгенофазовый анализ, а также точечная EDX-спектроскопия поверхности сплавов Al–1,5%РЗМ (рис. 2, б) показали, что они состоят из твердого раствора алюминия и интерметаллидных включений Al_3R (для сплавов Al–1,5Sc, Al–1,5Sm) либо $Al_{11}R_3$ (Al–1,5La, Al–1,5Ce), кристаллизующихся по границам зерен твердого раствора [20].

В таблице представлены оптические постоянные, полученные на исследуемых массивных литых образцах.

Оптические постоянные сплавов и их оксидных пленок при длине волны $\lambda = 0,63$ мкм

№ обр.	Сплав	$n_{ок}$	$k_{ок}$	$n_{сп}$	$k_{сп}$
1	Силумин 1	1,84	0,45	1,78	5,68
2	Силумин 2	1,8	0,45	1,76	5,43
3	Al + 1,5Sc	1,9	0	1,66	6,34
4	Al + 1,5La	1,8	0–0,1	1,43	6,42
5	Al + 1,5Ce	1,77	0–0,1	1,76	6,37
6	Al + 1,5Sm	1,8	0	1,69	6,29
7	Al	1,6	0	1,65	6,50

По соотношению $R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$ и основному

уравнению эллипсометрии [16] была рассчитана зависимость отражательной способности этих

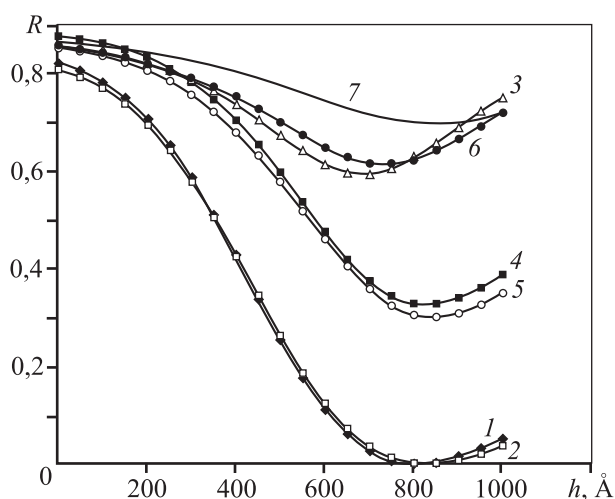


Рис. 4. Зависимость отражательной способности сплавов от толщины поверхностной оксидной пленки
1 – силумин 1, 2 – силумин 2, 3 – Al–1,5Sc, 4 – Al–1,5La, 5 – Al–1,5Ce, 6 – Al–1,5Sm, 7 – Al
 $\varphi = 0$, $\lambda = 0,63$ мкм

сплавов при длине волны лазера $\lambda = 0,63$ мкм и нормальном падении от толщины оксидных пленок (h). Полученные результаты (рис. 4) показали, что без оксидной пленки ($h = 0$) исследованные сплавы располагаются в порядке уменьшения отражательной способности в следующем порядке: Al–1,5La ($R = 0,88$); АСД-4 ($R = 0,87$); Al–1,5Sc ($R = 0,86$); Al–1,5Sm ($R = 0,86$); Al–1,5Ce ($R = 0,85$); силумин 1 ($R = 0,82$); силумин 2 ($R = 0,81$).

С ростом величины h в системе «оксидная пленка — поглощающая металлическая подложка» наблюдаются интерференционные явления. Из рис. 4 следует, что наиболее глубокий минимум отражательной способности наблюдается на силуминах 1 и 2 при $h \approx 800$ Å (80 нм). При толщине оксидной пленки менее 50 Å отличие в величинах R незначительно, что важно при практическом применении указанных сплавов.

Таким образом, можно предположить, что наличие в структуре силуминов крупных эвтектических включений и других фаз (см. рис. 1, а) обуславливает дополнительное поглощение света. Кроме того, повышенные значения коэффициента поглощения их оксидных пленок ($k_{ок} = 0,45$) усиливают это влияние.

Анализ оптических свойств изученных нами ранее сплавов Al–РЗМ двух составов (~2,5 и ~22 мас.% РЗМ) [21–23] дают полное основание полагать, что с увеличением количества легирующего компонента и интерметаллидных фаз поглощательная способность сплавов $A = 1 - R$ будет

только возрастать (рис. 5). Кроме того, в системе пленка—подложка также наблюдаются интерференционные явления с ростом толщины оксидной пленки.

С использованием полученных оптических констант (см. таблицу) была определена скорость уменьшения объемной доли металла (сплава) в прессованных таблетках в процессе их окисления с использованием модифицированной Δ – ψ -номограммы [24]. На рис. 6 показана такая номограмма для таблетки прессованного порошка алюминия. Горизонтальные линии равной толщины соответствуют толщине оксидного слоя (h), а вертикальные (q) — объемной доле металла. Расчет номограмм для прессованных порошков проводили по основному уравнению эллипсометрии с использованием формулы Максвелла—Гарнетта (1), вычисляя зависимость доли металла (сплава) в подложке (q) от ее оптических параметров ($N_{сп}$) при постоянной величине показателя преломления оксида ($n_{ок}$) [24]. На рис. 6 обозначены экспериментальные точки, соответствующие значениям Δ и ψ для поверхности таблетки порошка АСД-4, до и после 60 мин окисления на воздухе при температуре 600 °С. На рис. 7 и 8 представлены аналогичные номограммы, рассчитанные для прессованных порошков Al–1,5%РЗМ и силуминов.

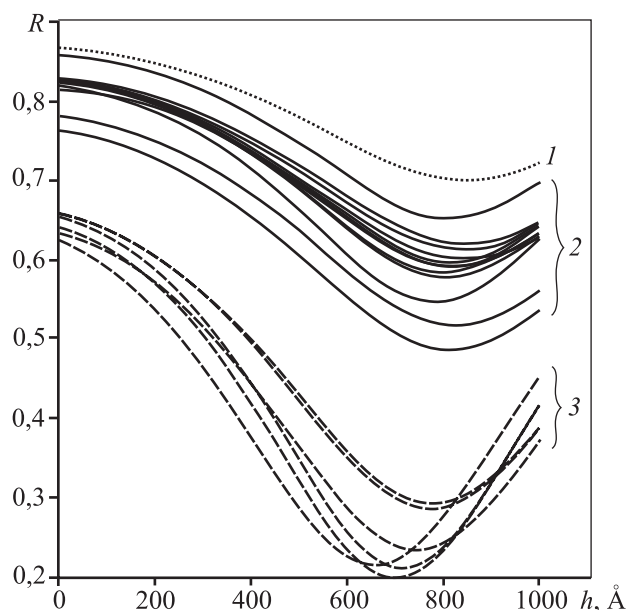


Рис. 5. Зависимость отражательной способности от толщины оксидной пленки поликристаллических образцов алюминия (1) и его сплавов с 1,0–2,5 мас.% РЗМ (2) и ~22 мас.% РЗМ (3)
 $\varphi = 0$, $\lambda = 0,63$ мкм

Эллипсометрические измерения поверхности прессованных таблеток на основе порошков алюминия показали, что на значения Δ и ψ могут оказывать влияние шероховатость пресс-форм и величина давления прессования. Поэтому для исключения этого фактора изучаемые таблетки должны быть изготовлены на одной пресс-форме, в одинаковых условиях прессования (в нашем случае — при давлении 3,92 МПа). Пикнометрическим методом была измерена объемная пористость полученных таблеток, которая составила $11 \pm 1\%$ (среднее значение для нескольких образцов). Тем не менее их поверхность характеризуется хорошим зеркальным отражением.

Например, для исходных таблеток АСД-4 отражательная способность равна 0,859, что совпадает с измеренным значением R для массивного образца. Для таблеток порошков Al—1,5Sc, Al—1,5La, Al—1,5Ce и Al—1,5Sm исходные значения R составили 0,846, 0,828, 0,834 и 0,831 соответственно. Близость значений R массивных образцов и таблеток объясняется следующим. В данной работе измерения проводили на гелий-неоновом лазере. Глубина проникновения его луча в таблетку равна $\delta = \lambda / (2\pi k)$, где $\lambda = 0,6328$ мкм, k — коэффициент поглощения. Было рассчитано, что при любых значениях q (доли металла) для исследуемых материалов $\delta \sim 15\text{--}20$ нм. При таких условиях влияние объемной пористости на показатели Δ , ψ и R несущественно по сравнению с влиянием шероховатости поверхности.

Из рис. 6 и 7 следует, что после окисления таблеток на воздухе в течение 60 мин при $t = 600^\circ\text{C}$ доля металла (сплава) в таблетках несколько уменьшилась, а толщина оксидного слоя существенно увеличилась, что свидетельствует о значительном превращении сплава в оксид в ходе окисления. При этом видно, что для порошков сплавов Al—1,5%РЗМ процесс окисления протекает активнее, чем для АСД-4.

Для таблетки АСД-4 отражательная способность уменьшилась до 0,823, для таблеток Al-сплавов значения R были еще меньше: 0,799 (Al—1,5Sc), 0,8 (Al—1,5La), 0,785 (Al—1,5Ce) и 0,795 (Al—1,5Sm).

Иначе происходит окисление таблеток порошков силуминов. После 5 мин окисления при $t = 600^\circ\text{C}$ наблюдалось увеличение угла ψ на 4—5 град, что свидетельствует о существенном изменении структуры поверхности этих таблеток (рис. 8). Мы предполагаем, что это может быть связано с частичным уплотнением порошка, сопрово-

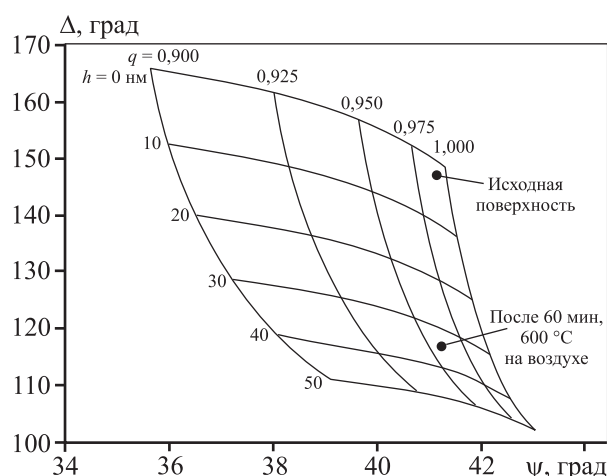


Рис. 6. Δ — ψ -нограмма для таблетки прессованного порошка алюминия АСД-4

$\varphi = 65^\circ$, $\lambda = 0,63$ мкм

ждающимся увеличением объемной доли металла на исследуемой поверхности. Поскольку температура плавления эвтектических силуминов составляет около 580°C [25], то при $t = 600^\circ\text{C}$ происходит оплавление таблеток. Полного их плавления не происходило, так как металлические частицы в них изолированы друг от друга оксидной пленкой. Появление жидкой фазы способствует увеличению числа металлических частиц на исследуемой поверхности. При дальнейшем окислении таблетки в течение 10 мин характер изменений порошка аналогичен поведению массивного литого сплава: увеличивается толщина оксидной пленки, а доля металла изменяется уже в гораздо меньшей степени.

После окисления на воздухе в течение 60 мин при 600°C поверхность таблеток силуминов практически не отражает падающий на нее луч лазера, поэтому окисление этих образцов, в отличие от сплавов Al—1,5%РЗМ, проводили в течение 10 мин. Магний, находящийся в составе исследуемых силуминов, в жидком состоянии обладает высокой поверхностной активностью по отношению к алюминию [26]. Его наличие на поверхности таблеток силуминов может быть причиной высокой скорости их окисления на воздухе.

На рис. 9 представлены зависимости объемной доли металла (q) в прессованных таблетках и толщины оксидной пленки от времени окисления при $t = 600^\circ\text{C}$ на воздухе. Измеренные значения q в спрессованных таблетках подтверждают данные по содержанию активного металла в исходных непрессованных порошках (94—98 %). Как следует из рис. 9, а, объемная доля металла исход-

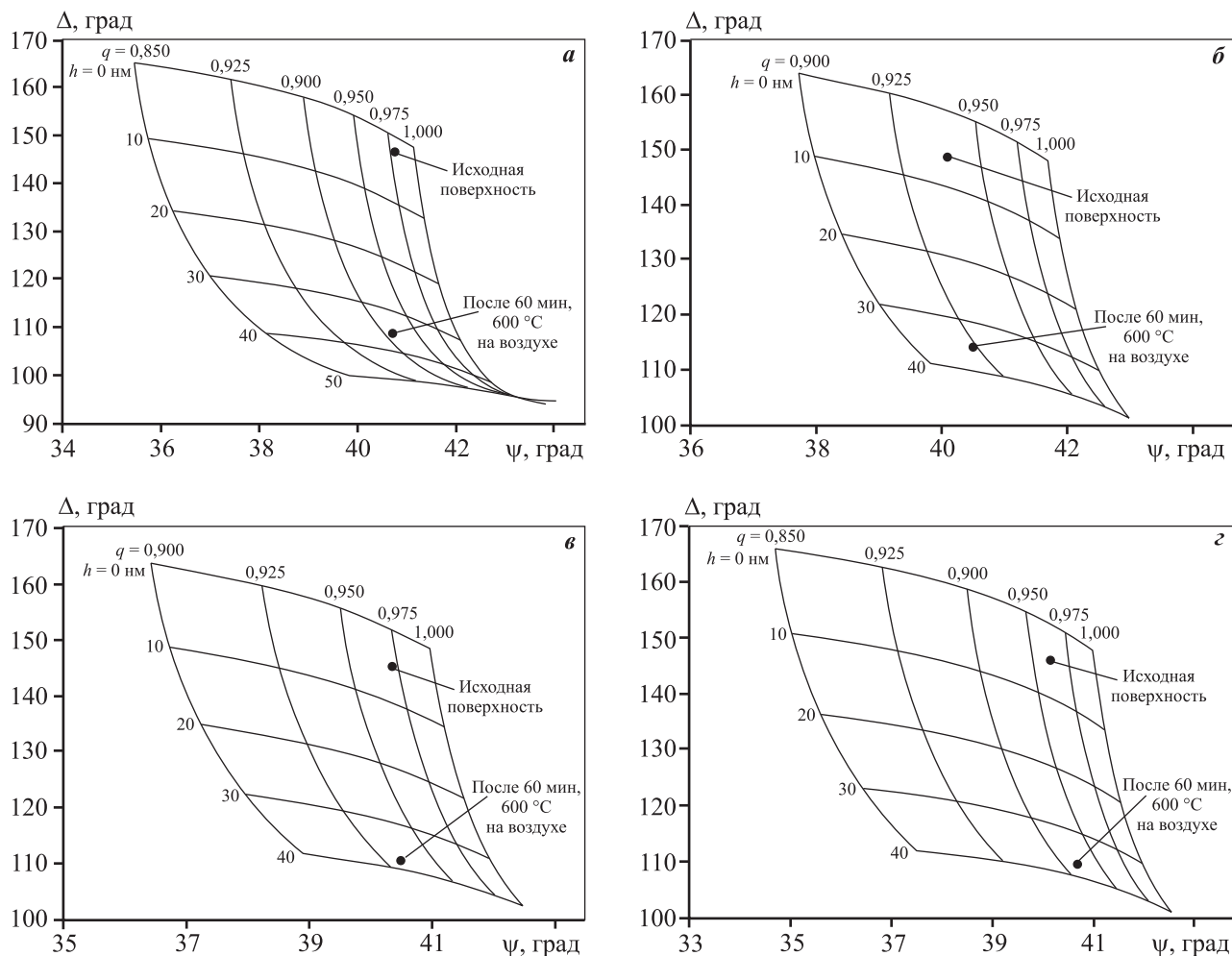


Рис. 7. Δ – ψ -номограммы для таблеток прессованных порошков

а – Al–1,5Sc, **б** – Al–1,5La, **в** – Al–1,5Ce, **г** – Al–1,5Sm

$\varphi = 65^\circ$, $\lambda = 0,63$ мкм

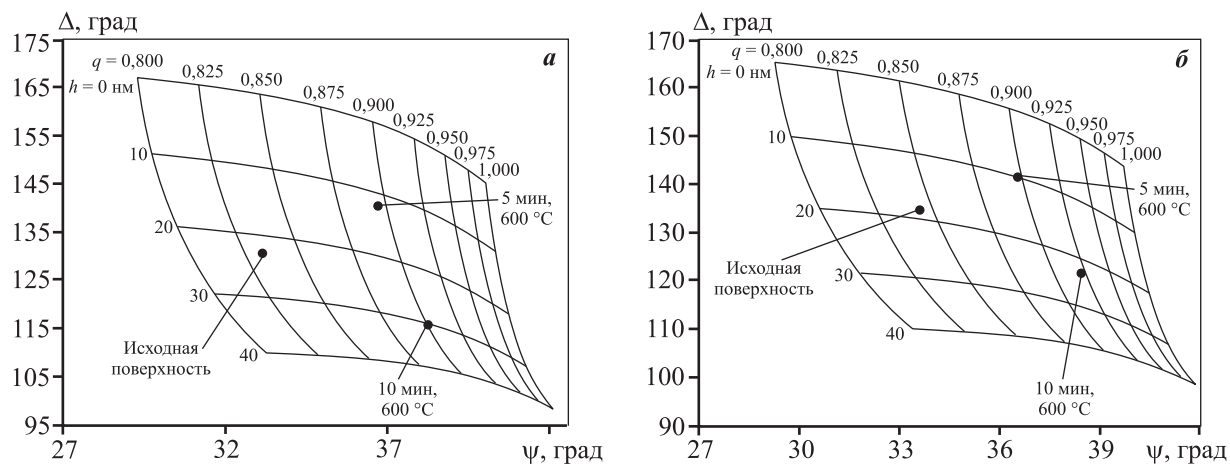


Рис. 8. Δ – ψ -номограммы для таблеток прессованных порошков силуминов

а – Al–10Si–0,5Mg–0,3Fe–0,1Ca, **б** – Al–12Si–0,6Mg–0,5Fe–0,5Ca–0,45Na

$\varphi = 65^\circ$, $\lambda = 0,63$ мкм

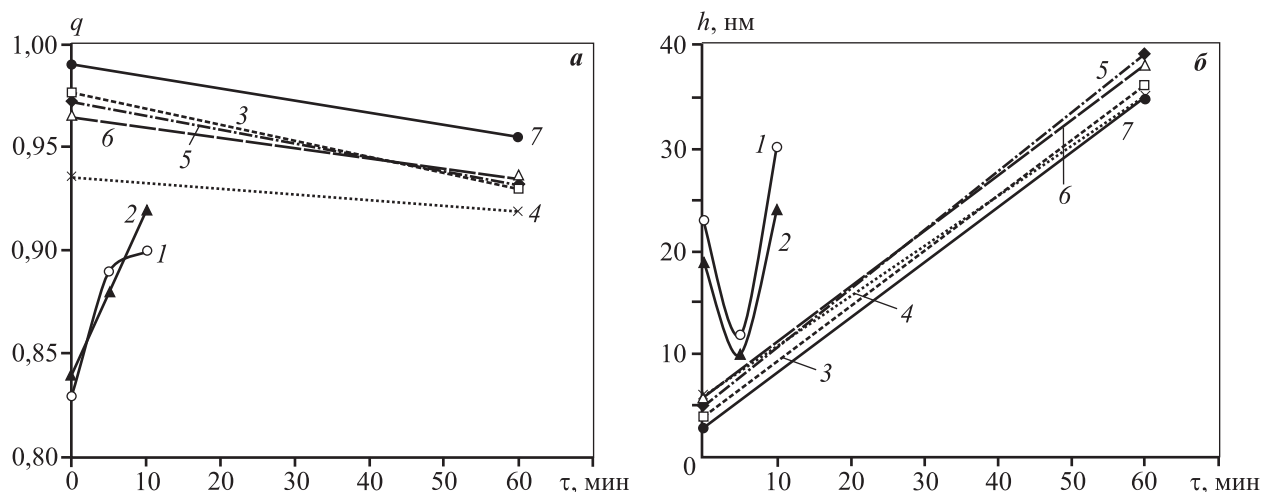


Рис. 9. Зависимости объемной доли металла (сплава) (а) и толщины оксидного слоя (б) от времени окисления таблеток при $t = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ на воздухе

1 – Al–10Si–0,5Mg–0,3Fe–0,1Ca; 2 – Al–12Si–0,6Mg–0,5Fe–0,5Ca–0,45Na; 3 – Al–1,5Sc; 4 – Al–1,5La; 5 – Al–1,5Ce; 6 – Al–1,5Sm; 7 – АСД-4

ных таблеток порошков силуминов значительно ниже, чем таблеток алюминия и двойных сплавов Al–1,5%PЗМ, а после окисления величина q сплавов уменьшается от 0,93 до 0,88, а у силуминов она, наоборот, возрастает от 0,83 до 0,9 и 9,92 соответственно. Из рис. 9, б видно, что толщина оксидных пленок на порошках алюминия и сплавах Al–1,5%PЗМ увеличивается, а у силуминов она сначала убывает, что связано с частичным уплотнением таблеток за счет появления жидкой фазы, а далее возрастает, как на поверхности массивного сплава. Расчет отражательной способности таблеток силуминов показал ее повышение от 0,6 до 0,72 (Al–10Si–0,5Mg–0,3Fe–0,1Ca) и от 0,62 до 0,74 (Al–12Si–0,6Mg–0,5Fe–0,5Ca–0,45Na).

В порядке возрастания коррозионной стойкости после окисления на воздухе в течение 60 мин при $t = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ сплавы алюминия с PЗМ располагаются в следующем ряду: Al–1,5%Ce, Al–1,5%Sm, Al–1,5%Sc, Al–1,5%La, АСД-4. Эти данные, полученные на прессованных порошках, согласуются с экспериментами по окислению обычных непрессованных порошков.

В работе [27] были представлены результаты исследования окисления сферических порошков чистого алюминия и с добавками 1,5 мас.% La, Ce, Sm, Ca и Ba на воздухе методом термогравиметрии. Из рис. 10 видно, что по активности термического окисления на воздухе при температурах выше 873 К непрессованные порошки располагаются в подобном порядке.

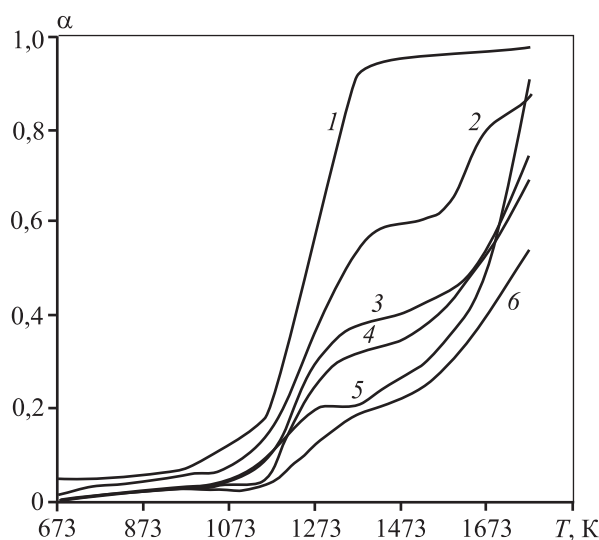


Рис. 10. Кинетические кривые окисления порошков алюминия и его сплавов с PЗМ, полученных распылением азота [27]

1 – Al–1,5Ba, 2 – Al–1,5Ca, 3 – Al–1,5Sm, 4 – Al–1,5Ce, 5 – Al–1,5La, 6 – АСД-4

Заключение

Методом иммерсионной эллипсометрии определены оптические постоянные двойных сплавов на основе алюминия Al–1,5мас.%PЗМ, близкого к эвтектическому, и литейных силуминов Al–(10÷12)Si–Mg, серийно используемых в лазерной 3D-печати, для длины волны гелий-неонового лазера $\lambda = 0,6328\text{ мкм}$. С использованием полу-

ченных данных рассчитаны зависимости отражательной способности сплавов от толщины поверхностной оксидной пленки $R(h)$. Показано, что с увеличением количества легирующего компонента и интерметаллидных фаз в сплаве уменьшается его величина R . Из модифицированных Δ - ψ -номограмм, рассчитанных с использованием уравнения Максвелла—Гарнетта, определены толщины оксидных пленок частиц и объемные доли металла в прессованных порошках, а также исследовано их окисление на воздухе при $t = 600^\circ\text{C}$.

Показано, что окисление порошков алюминия АСД-4 и двойных сплавов $\text{Al}-1,5\%\text{PЗМ}$ описывается простой моделью, в которой с уменьшением доли металла увеличивается толщина оксидной пленки. В порядке возрастания коррозионной стойкости после окисления на воздухе в течение 60 мин при $t = 600^\circ\text{C}$ сплавы алюминия с РЗМ располагаются в следующем ряду: $\text{Al}-1,5\%\text{Ce}$, $\text{Al}-1,5\%\text{Sm}$, $\text{Al}-1,5\%\text{Sc}$, $\text{Al}-1,5\%\text{La}$, АСД-4, что согласуется с результатами исследования окисления порошков этих сплавов гравиметрическим методом. Установлено, что окисление таблеток силицидов идет значительно быстрее и не описывается простой моделью, что обусловлено появлением жидкой фазы на поверхности таблеток.

Таким образом, показана возможность исследования оптических характеристик, активности спекания и окисления металлических порошков методом эллипсометрии, что важно при поиске и разработке новых марок исходного сырья в области SLM- и SLS-технологий.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием № АААА-А16-116122810219-4 и при частичной финансовой поддержке программы проекта №18-3-3-5.

Литература/References

1. Шишковский И.В. Лазерный синтез функционально-градиентных мезоструктур и объемных изделий. М.: Физматлит, 2009.
Shishkovskiy I.V. Laser synthesis of functional-gradient mesostructures and volume products. Moscow: Fizmatlit, 2009 (In Russ.).
2. Tolochko N.K., Laoui T., Khlopkov Yu.V., Mozharov S.E., Titov V., Ignatiev M.B. Absorptance of powder materials suitable for laser sintering. *Rapid Prototyping J.* 2000. Vol. 6. No. 3. P. 155—160.
3. Либенсон М.Н. Лазерно-индуцированные оптические и термические процессы в конденсированных средах и их взаимное влияние. СПб.: Наука, 2007.
Libenson M.N. Laser-induced optical and thermal processes in condensed media and their mutual influence. SPb.: Nauka, 2007 (In Russ.).
4. Кривилев М.Д., Харанжевский Е.В., Гордеев Г.А., Анкудинов В.Е. Управление лазерным спеканием металлических порошковых смесей. *Управление большими системами.* 2010. Вып. 31. С. 299—322.
Krivilev M.D., Haranzhevskij E.V., Gordeev G.A., Ankudinov V.E. Controlling laser sintering of metallic powder mixtures. *Upravlenie bolshimi sistemami.* 2010. Iss. 31. P. 299—322 (In Russ.).
5. Randrianalisoa J., Coquard R., Baillis D. Radiative transfer in two-phase dispersed materials. In: *Heat Transfer in Multi-Phase Materials. Advanced Structured Materials.* Vol. 2. Berlin: Springer Heidelberg, 2010. P. 187—234.
6. Иванов Р.А., Селезнёв В.Д. Моделирование и исследование лазерного плавления в методе 3D печати на примере порошка алюминия. *Физика. Технологии. Инновации:* Сб. науч. тр. Екатеринбург: УрФУ, 2015. С. 89—95.
Ivanov R.A., Seleznyov V.D. Modeling and investigation of laser melting in the 3D printing method using the example of aluminum powder. In: *Fizika. Tekhnologii. Innovatsii.* Ekaterinburg: Ural'skii federal'nyi universitet, 2015. P. 89—95 (In Russ.).
7. Baillis D., Sacadura J.F. Thermal radiation properties of dispersed media: theoretical prediction and experimental characterization. *J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer.* 2000. Vol. 67. P. 327—363.
8. Gusarov A.V., Kruth J.P. Modelling of radiation transfer in metallic powders at laser treatment. *Int. J. Heat Mass Transfer.* 2005. Vol. 48. P. 3423—3434.
9. Tancrez M., Taine J. Direct identification of absorption and scattering coefficients and phase function of a porous medium by a Monte Carlo technique. *Int. J. Heat Mass Transfer.* 2004. Vol. 47. P. 373—383.
10. Boley C.D., Khairallah S.A., Rubenchik A.M. Calculation of laser absorption by metal powders in additive manufacturing. *Appl. Optics.* 2015. Vol. 54. P. 2477—2482.
11. Laoui T., Wang X., Childs T.H.C., Kruth J.P., Froyen L. Modeling of laser penetration in a powder bed during selective laser sintering of metal powders: Simulations versus experiments. In: *Proc. SFF Symp.* Austin, 2000. P. 453—460.
12. Fischer P., Karapatis N., Romano V., Glardon R., Weber H.P. A model for the interaction of near-infrared laser pulses with metal powders in selective laser sintering. *Appl. Phys. A.* 2002. Vol. 74. P. 467—474.

13. Иванова А.М., Котова С.П., Куприянов Н.Л., Петров А.Л., Тарасова Е.Ю., Шишковский И.В. Физические особенности селективного лазерного спекания порошковых металл-полимерных композиций. *Квантовая электроника*. 1998. Т. 25. No. 5. С. 433—438.
Ivanova A.M., Kotova S.P., Kupriyanov N.L., Petrov A.L., Tarasova E.Yu., Shishkovsky I.V. Physical features of selective lasersintering of powder metal-polymer compositions. *Kvantovaya ehlektronika*. 1998. Vol. 25. No. 5. P. 433—438 (In Russ.).
14. Olakanmi E.O. Selective laser sintering/melting (SLS/SLM) of pure Al, Al—Mg, and Al—Si powders: Effect of processing conditions and powder properties. *J. Mater. Process. Technol.* 2013. Vol. 213. P. 1387—1405.
15. Гонюенко В.Г. Металлические порошки алюминия, магния, титана и кремния. Потребительские свойства и области применения. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2012.
Gopienko V.G. Metal powders of aluminum, magnesium, titanium and silicon. Consumer properties and applications. SPb.: Politekhnikheskiy univ., 2012 (In Russ.).
16. Azzam R.M.A., Bashara N.M. Ellipsometry and polarized light. Amsterdam: North-Holland Publi. Comp., 1977.
17. Егорова Г.А. Потанов Е.В. Раков А.В. Эллипсометрия тонких прозрачных пленок на алюминии. *Оптика и спектроскопия*. 1976. Т. 41. No. 4. С. 643—647.
Egorova G.A. Potapov E.V. Rakov A.V. Ellipsometry of thin transparent films on aluminum. *Optika i spektroskopiya*. 1976. Vol. 41. No. 4. P. 643—647 (In Russ.).
18. Kempen K., Thijs L., Van Humbeeck J., Kruth J.P. Mechanical properties of AlSi₁₀Mg produced by selective laser melting. *Phys. Proc.* 2012. Vol. 39. P. 439—446.
19. Aboulkhair N.T., Tuck C., Ashcroft I., Maskery I., Everitt N.M. On the precipitation hardening of selective laser melted AlSi₁₀Mg. *Metal. Mater. Trans. A*. 2015. Vol. 46. No. 8. P. 3337—3341.
20. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. В 3 т. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1.
Lyakishev N.P. Phase diagrams of double metal systems: Catalogue in 3 volumes. Vol. 1. Moscow: Mashinostroenie, 1996 (In Russ.).
21. Akashev L.A., Popov N.A., Kochedykov V.A., Shevchenko V.G. Ellipsometric study of the surface oxidation of aluminum-heavy REM alloys. *Russ. metallurgy (Metally)*. 2011. No. 2. P. 744—747.
22. Popov N.A., Akashev L.A., Kochedykov V.A., Shevchenko V.G. Thermal oxidation of the intermetallic Al₃Y surface. *Russ. metallurgy (Metally)*. 2013. No.8. P. 553—556.
23. Akashev L.A., Popov N.A., Kuznetsov M.V., Shevchenko V.G. Thermal oxidation of the surface of binary aluminum alloys with rare-earth metals. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2015. Vol. 89. No. 5. P. 852—856.
24. Акашев Л.А., Шевченко В.Г., Кочедыков В.А., Попов Н.А. Способ определения толщины тонкой прозрачной пленки: Пат. 2463554 (РФ). 2011.
Akashev L.A., Shevchenko V.G., Kochedykov V.A., Popov N.A. Method for determining the thickness of a thin transparent film: Pat. 2463554 (RF). 2011 (In Russ.).
25. Афанасьев В.К. Поршневые силумины: Учеб. пос. Кемерово: Полиграф, 2005.
Afanas'ev V.K. Piston silumins: Tutorial. Kemerovo: Poligraf, 2005 (In Russ.).
26. Garcia-Cordovilla C., Louis E., Pamies A. The surface tension of liquid pure aluminium and aluminium-magnesium alloy. *J. Mater. Sci.* 1986. Vol. 21. P. 2787—2792.
27. Кононенко В.И., Шевченко В.Г. Физикохимия активации дисперсных систем на основе алюминия. Екатеринбург: УрО РАН, 2006.
Kononenko V.I., Shevchenko V.G. Physicochemistry of activation of disperse systems based on aluminum. Ekaterinburg: UrO RAN, 2006 (In Russ.).