

Известия вузов ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

ISSN 0021-3438 (Print)

4 • 2015

Научно-технический журнал
Основан в 1958 г.
Выходит 6 раз в год

Proceedings of Higher Schools. Non-Ferrous Metallurgy

Журнал включен в перечень научных журналов, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней.

Журнал входит в базу данных (реферативный журнал) ВИНИТИ.

Журнал индексируется в РИНЦ, а также в зарубежных базах данных: Chemical Abstracts (Online), INIS, OCLC ArticleFirst, Ulrich's Periodicals Directory.

Лучшие статьи переводятся на английский язык и публикуются в журнале «Russian Journal of Non-Ferrous Metals» (RJNFM) (издается американским издательством Allerton Press, Inc.) – ISSN 1067-8212 (Print), 1934-970X (Online).

Электронный вариант RJNFM с 2007 г. размещается на платформе издательства Springer: <http://link.springer.com/journal/11981>

Редакция журнала

Фактический адрес: 119049, Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4, МИСиС, (корп. 4г, оф. 203)

Почтовый адрес: 119049, Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС», редакция журнала «Известия вузов. Цветная металлургия» (яч. 164)

Тел./факс: (495) 638-45-35.

E-mail: izv.vuz@misis.ru

Интернет: <http://cvmet.elpub.ru/index.php/jour>
<http://www.nmt.misis.ru>

Ведущий редактор Кудинова А.А.

Дизайн и верстка Легкая Е.А.

Подписка

Агентство «Урал-пресс»

Агентство «Роспечать» – индекс 70382

Объединенный каталог «Пресса России» – индекс 38610

Электронные версии отдельных статей или журнала в целом доступны на сайте: <http://www.kalvis.ru>
<http://cvmet.elpub.ru/index.php/jour>

Перепечатка материалов и использование их в любой форме, в том числе и в электронных СМИ, возможны только с письменного разрешения редакции.

Формат 60×88 1/8. Печ. л. 9,25

Сдано в набор 15.07.2015 г. Подписано в печать 12.08.2015 г.

Свидетельство о регистрации № 015842 от 13.03.1997 г.
Перерегистрация 30.12.2005 г. ПИ № ФС77-22637



© , НИТУ «МИСиС», ЗАО «Калвис», 2000 г.

© «Известия вузов. Цветная металлургия», МИСиС, ЗАО «Калвис», 2000 г.

© «Известия вузов. Цветная металлургия», 2015 г.

Учредители

ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»»

Адрес: 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4
<http://www.misis.ru>

ЗАО «Калвис» (издатель)

Юридический адрес: 119034, Москва, ул. Пречистенка, 37, стр. 2

Фактический адрес: 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4 (корп. 4г)

Почтовый адрес: 119034, Москва, а/я 48 для ЗАО «Калвис»
<http://www.kalvis.ru>

Главный редактор

Левашов Е.А. – докт. техн. наук, акад. РАЕН, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва)

Заместитель главного редактора

Игнаткина В.А. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва)

Редакционная коллегия

Алкацев М.И. – докт. техн. наук, проф., СКГМИ (ГТУ) (г. Владикавказ)

Арутюнов В.А. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва)

Вольдман Г.М. – докт. хим. наук, проф., МГУТХТ (МИТХТ) (г. Москва)

Галкин С.П. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва)

Горячев Б.Е. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва)

Гречников Ф.В. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., СГАУ (г. Самара)

Деев В.Б. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва)

Денисов В.М. – докт. хим. наук, проф., СФУ (г. Красноярск)

Дробот Д.В. – докт. хим. наук, проф., МГУТХТ (МИТХТ) (г. Москва)

Зайков Ю.П. – докт. хим. наук, проф., ИВТЭ УрО РАН (г. Екатеринбург)

Золоторевский В.С. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва)

Ильин А.А. – докт. техн. наук, акад. РАН, проф., МАТИ–РГТУ (г. Москва)

Лебедев В.А. – докт. хим. наук, проф., УрФУ (г. Екатеринбург)

Лопатин В.Ю. – канд. техн. наук, доцент, НИТУ «МИСиС» (г. Москва)

Мальцев В.В. – канд. техн. наук, НИЦ «Курчатовский институт» (г. Москва)

Мамяченков С.В. – докт. техн. наук, проф., УрФУ (г. Екатеринбург)

Медведев А.С. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва)

Набойченко С.С. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., УрФУ (г. Екатеринбург)

Немчинова Н.В. – докт. техн. наук, проф., ИрГТУ (г. Иркутск)

Поляков П.В. – докт. хим. наук, проф., СФУ (г. Красноярск)

Рычков В.Н. – докт. хим. наук, проф., УрФУ (г. Екатеринбург)

Салихов З.Г. – докт. техн. наук, проф., ИПУ РАН (г. Москва)

Сборщиков Г.С. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва)

Сизяков В.М. – докт. техн. наук, проф., НМСУ «Горный» (г. Санкт-Петербург)

Стрижко Л.С. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва)

Федоров А.Н. – канд. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва)

Чекмарев А.М. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., РХТУ (г. Москва)

Штанский Д.В. – докт. физ.-мат. наук, НИТУ «МИСиС» (г. Москва)

Louzguine D.V. – Prof., Dr., Tohoku Univ. (Japan)

McCloskey J.W. – Prof., Dr., Center of Advanced Mineral

and Metallurgical Processing Montana Tech. (USA)

Oye H.A. – Prof., Dr., Norw. Univ. of Sci. and Technol., Trondheim (Norway)

Sadoway D. – Prof., Dr., Massachusetts Inst. of Technol., Boston (USA)

Verhaege M. – Prof., Dr., Univ. of Gent (Belgium)

Yerokhin A.L. – Prof., Dr., Univ. of Sheffield (United Kingdom)

Zouboulis A.I. – Prof., Dr., Aristotle Univ. of Thessaloniki (Greece)

Izvestiya Vuzov

ISSN 0021-3438 (Print)

TSVETNAYA METALLURGIYA

4 • 2015

Scientific and Technical Journal
Founded in 1958
6 numbers per year

Proceedings of Higher Schools. Non-Ferrous Metallurgy

Journal is included into the list of the scientific journals recommended by the Highest Attestation Commission of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation for publishing the results of doctoral and candidate dissertations.

Abstracting/Indexing: RSCI (Russian Science Citation Index), VINITI Database (Abstract Journal), Chemical Abstracts (Online), INIS, OCLC ArticleFirst, Ulrich's Periodicals Directory.

The best articles are being translated into English and published into «Russian Journal of Non-Ferrous Metals» (RJNFM) (American publisher Allerton Press, Inc.): ISSN 1067-8212 (Print), 1934-970X (Online).

The electronic version of RJNFM is placed starting from 2007 at the platform of Springer publisher by address <http://link.springer.com/journal/11981>

Editorial Staff

Editorial office address: off. 203, MISIS, Leninskii pr. 4g, Moscow, 119049 Russia

Address for correspondence: «Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (box 164), MISIS, Leninskii pr. 4, Moscow, 119049 Russia

Phone/fax: (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@misis.ru

Internet address: <http://cvmet.elpub.ru/index.php/jour>
<http://www.nmt.misis.ru>

Staff editor Kudina A.A.

Layout designer Legkaya E.A.

Subscription

Ural-Press Agency

Rospechat Agency (subscription index 70382)

Press of Russia Union Catalog (subscription index 38610)

Online version: <http://www.kalvis.ru>
<http://cvmet.elpub.ru/index.php/jour>

This publication may not be reproduced in any form without permission.

Format 60x88 1/8. Quires 9,25

Signed print 12.08.2015

Certificate of registration No. 015842 (13.03.1997)

Re-registration PI No. FS77-22637 (30.12.2005)



© NUST «MISIS», CJSC «Kalvis», 2000

© «Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya», MISIS, CJSC «Kalvis», 2000

© «Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya», 2015

Founders

National University of Science and Technology «MISIS»

Address: MISIS, Leninskii pr. 4, Moscow, 119049 Russia

Internet address: <http://www.misis.ru>

CJSC «Kalvis» (Publisher)

Legal address: str. 2, Prechistenka 37, Moscow, 119034 Russia

Actual address: off. 403, MISIS, Leninskii pr. 4g, Moscow, 119049 Russia

Address for correspondence: p/o box 48, CJSC «Kalvis», Moscow, 119034 Russia

Internet address: <http://www.kalvis.ru>

Editor-in-Chief

Levashov E.A. – Prof., Dr. Sci., Head of Chair of Powder Metallurgy and Functional Coatings, and Head of SHS Center, National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Deputy Editor

Ignatkina V.A. – Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Editorial Board

Aikatshev M.I. – Prof., Dr. Sci., North Caucasus Mining Institute (State Technological University), Vladikavkaz, Russia

Arutyunov V.A. – Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Chekmarev A.M. – Corresponding Member of the RAS, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Deev V.B. – Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Denisov V.M. – Prof., Dr. Sci., Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

Drobot D.V. – Prof., Dr. Sci., Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology, Moscow, Russia

Fyodorov A.N. – Prof., Cand. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Galkin S.P. – Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Goryachev B.E. – Cand. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Grechnikov F.V. – Corresponding Member of the RAS, Prof., Dr. Sci., Samara State Aerospace University, Russia

Ilyin A.A. – Academician of the RAS, «MATI» – Russian State Technological University, Moscow, Russia

Lebedev V.A. – Prof., Dr. Sci., Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Lopatin V.Yu. – Cand. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Louzuine D.V. – Prof., Dr. Sci., Tohoku University, Japan

Mal'tsev V.V. – Cand. Sci., National Research Centre «Kurchatov Institute», Moscow, Russia

Mamyachenkov S.V. – Prof., Dr. Sci., Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

McCloskey J.W. – Prof., Center of Advanced Mineral and Metallurgical Processing Montana Tech., USA

Medvedev A.S. – Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Naboichenko S.S. – Corresponding Member of the RAS, Prof., Dr. Sci., Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Nemchinova N.V. – Prof., Dr. Sci., National Research Irkutsk State Technical University, Irkutsk, Russia

Oye H.A. – Prof., Dr., Norw. Univ. of Sci. and Technol., Trondheim, Norway

Polyakov P.V. – Prof., Dr. Sci., Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

Richkov V.N. – Prof., Dr. Sci., Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Sadoway D. – Prof., Dr., Massachusetts Inst. of Technol., Boston, USA

Salikhov Z.G. – Prof., Dr. Sci., V.A. Trapeznikov Institute of Control Sciences of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Sborshchikov G.S. – Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Shtansky D.V. – Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Sizyakov V.M. – Prof., Dr. Sci., National Mineral Resources University (University of Mines), St. Petersburg, Russia

Strizhko L.S. – Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Verhaege M. – Prof., Dr., Univ. of Gent, Belgium

Vol'dman G.M. – Prof., Dr. Sci., Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology, Moscow

Yerokhin A.L. – Prof., Dr., Univ. of Sheffield, United Kingdom

Zaikov Yu.P. – Prof., Dr. Sci. Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

Zolotarevskii V.S. – Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Zouboulis A.I. – Prof., Dr., Aristotle Univ. of Thessaloniki, Greece

СОДЕРЖАНИЕ

Металлургия цветных металлов

- 4 **Коровин В.А., Леушин И.О., Токарникова О.В., Курилина Т.Д., Слuzов П.А.**
Исследование технологической эффективности рафинирования и модифицирования медных сплавов дисперсной смесью карбонатов Ca, Ba, Sr

Металлургия редких и благородных металлов

- 9 **Петров Г.В., Бодуэн А.Я., Фокина С.Б., Сидорова М.С.**
Сорбционное извлечение рения из хромсодержащих сульфатных растворов низкоосновными анионитами Cybber

Литейное производство

- 15 **Зайцев А.А., Сентюрин Ж.А., Погожев Ю.С., Левашов Е.А., Санин В.Н., Юхвид В.И., Андреев Д.Е., Михайлов М.А., Капланский Ю.Ю.**
Получение литых электродов из наномодифицированного высокобористого сплава на основе алюминиды никеля для изготовления сферических гранул методом центробежного распыления

Обработка металлов давлением

- 25 **Баранов Г.Л.**
Определение контактных напряжений при осадке прямоугольной полосы
- 32 **Сидельников С.Б., Загиров Н.Н., Лопатина Е.С., Галиев Р.И., Рудницкий Э.А., Ворошилов Д.С., Сидельников А.С.**
Прогнозирование свойств металла при совмещенной обработке сплавов системы Al–PЗМ на основе поэтапной оценки их механических характеристик
- 38 **Романцев Б.А., Гончарук А.В., Алещенко А.С., Гамин Ю.В.**
Получение полых толстостенных профилей и труб из титановых сплавов методом винтовой прокатки

Металловедение и термическая обработка

- 42 **Нестеренко А.В., Новожионов В.И., Вичужанин Д.И.**
Влияние деформационной обработки на свойства и структуру полуфабрикатов, полученных твердофазной консолидацией титановой губки
- 48 **Логинов Ю.Н., Гладковский С.В., Потапов А.И., Фомин А.А., Салихьянов Д.Р.**
Исследование сопротивления деформации поликристаллического иридия

Порошковая металлургия цветных металлов и сплавов

- 55 **Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Швейко А.Н., Левашов Е.А., Штанский Д.В.**
Исследование тонких покрытий в системе Si–B–C–N, полученных с помощью магнетронного распыления мишеней SiBC
- 63 **Касимцев А.В., Юдин С.Н., Свиридова Т.А., Мальяров А.В., Зайцев А.А., Сентюрин Ж.А., Капланский Ю.Ю., Погожев Ю.С., Левашов Е.А.**
Получение спеченного сплава на основе интерметаллида TiAl. Часть 1. Гидридно-кальциевая технология получения порошкового сплава Ti–47Al–2Nb–2Cr и его свойства

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

- 69 **Курбаткина В.В., Пацера Е.И., Рахимова А., Логачева А.И., Левашов Е.А.**
Получение субмикронных порошков и наноструктурированных гранул на основе NiAl методом СВС из механически активированной смеси

CONTENTS

Metallurgy of Nonferrous Metals

- 4 **Korovin V.A., Leushin I.O., Tokarnikova O.V., Kurilina T.D., Sluzov P.A.**
Investigation into the Manufacturing Efficiency of Refining and Modifying Copper Alloys with a Dispersed Mixture of Carbonates Ca, Ba, Sr

Metallurgy of Rare and Precious Metals

- 9 **Petrov G.V., Boduen A.Ya., Fokina S.B., Sidorova M.S.**
Sorption Recovery of Rhenium from Chromium-Containing Sulfate Solutions by the Cybber Low-Basic Anionites

Foundry

- 15 **Zaitsev A.A., Sentyurina Zh.A., Pogochev Yu.S., Levashov E.A., Sanin V.N., Yuxhvid V.I., Andreev D.E., Mikhailov M.A., Kaplanskii Yu.Yu.**
Fabrication of Cast Electrodes from Nanomodified Nickel Aluminide-Based High-Boron Alloy to Fabricate Spherical Powders Using the Plasma Rotating Electrode Process

Pressure Treatment of Metals

- 25 **Baranov G.L.**
Determination of Contact Stresses when Upsetting a Rectangular Strip
- 32 **Sidelnikov S.B., Zagirov N.N., Lopatina E.S., Galiev R.I., Rudnitskiy E.A., Voroshilov D.S., Sidelnikov A.S.**
Prediction of Properties of Metal upon Combined Alloy Processing of the Al–REM System Based on the Stepwise Evaluation of Their Mechanical Properties
- 38 **Romantsev B.A., Goncharuk A.V., Aleshchenko A.S., Gamin Yu.V.**
Production of Thick-Wall Hollow Profiles and Tubes Made of Titanium Alloys by Screw Rolling

Physical Metallurgy and Heat Treatment

- 42 **Nesterenko A.V., Novozhonov V.I., Vichuzhanin D.I.**
Influence of Deformation Treatment on the Properties and Structure of Semi-finished Products by Solid-Phase Consolidation of Titanium Sponge
- 48 **Loginov Yu.N., Gladkovskii S.V., Potapov A.I., Fomin A.A., Salikhyanov D.R.**
Investigation into the Deformation Resistance of Polycrystalline Iridium

Powder Metallurgy of Nonferrous Metals and Alloys

- 55 **Kiryukhantsev-Korneev F.V., Sheveyko A.N., Levashov E.A., Shtansky D.V.**
Investigation of the Si–B–C–N Thin Coatings Deposited Using Magnetron Sputtering of SiBC Targets
- 63 **Kasimtsev A.V., Yudin S.N., Sviridova T.A., Malyarov A.V., Zaitsev A.A., Sentyurina Zh.A., Kaplanskii Yu.Yu., Pogochev Yu.S., Levashov E.A.**
Producing the Sintered Alloy Based on the TiAl Intermetallic Compound. Part 1: Calcium-Hydride Fabrication Technology of the Ti–47Al–2Nb–2Cr Powder Alloy and Its Properties

Self-Propagating High-Temperature Synthesis

- 69 **Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Rakhimova A., Logacheva A.I., Levashov E.A.**
Fabrication of Submicron Powders and Nanostructured NiAl-Based Granules by the SHS Method from a Mechanically Activated Mixture

УДК 621.745.456

DOI dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-4-4-8

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАФИНИРОВАНИЯ И МОДИФИЦИРОВАНИЯ МЕДНЫХ СПЛАВОВ ДИСПЕРСНОЙ СМЕСЬЮ КАРБОНАТОВ Ca, Ba, Sr

© 2015 г. В.А. Коровин, И.О. Леушин, О.В. Токарникова,
Т.Д. Курилина, П.А. Слuzов

Нижегородский государственный технический университет (НГТУ)

ОАО «Литейно-механический завод» (ЛМЗ), г. Семенов, Нижегородская обл.

Статья поступила в редакцию 21.01.14 г., доработана 27.03.14 г., подписана в печать 10.04.14 г.

Исследовано рафинирующее и модифицирующее влияние карбонатов кальция, бария и стронция на микроструктуру и механические свойства заготовок из латуни. Возможность применения дисперсных карбонатов в рафинирующих и модифицирующих смесях подтверждена термодинамическими расчетами. Показано, что введение в расплав латуни данных соединений улучшает механические свойства отливок. Экспериментальным путем подобран состав препаратов с использованием методов оптимизации. Высокая эффективность рафинирующей смеси с модифицирующим эффектом на базе карбонатов подтверждена промышленными испытаниями.

Ключевые слова: расплав, рафинирование, модифицирование, карбонаты, шихта, микроструктура, механические свойства, экология.

The refining and modifying influence of calcium, barium, and strontium carbonates on the microstructure and mechanical properties of brass billets is investigated. The possibility of applying dispersed carbonates in refining and modifying mixtures is confirmed by thermodynamic calculations. It is shown that the introduction of these compounds in the brass composition improves the mechanical properties of casts. The composition of preparations is chosen experimentally using the optimization methods. A high efficiency of the carbonate-based refining mixture with a modifying effect is confirmed by industrial tests.

Keywords: melt, refining, modifying, carbonates, charge, microstructure, mechanical properties, ecology.

Постановка задачи

В настоящее время на многих заводах, выпускающих отливки из цветных сплавов, существует проблема получения качественной продукции при использовании низкокачественной шихты. Применение качественных шихтовых материалов оправдано с технологической точки зрения, но не выгодно с экономической, так как увеличение стоимости

шихты будет повышать себестоимость продукции и, как следствие, может привести к снижению конкурентоспособности готовых изделий. Однако использование в качестве шихты лома и отходов собственного производства неизбежно ведет к загрязнению сплавов различными примесями и повышению их газонасыщенности, а значит, к снижению качества

Коровин В.А. — канд. техн. наук, доцент кафедры «Металлургические технологии и оборудование» НГТУ (603950, ГСП-41, г. Нижний Новгород, ул. Минина, 26/2, 3-й учеб. корп.). Тел./факс: (831) 436-43-95. E-mail: lmps@nntu.nnov.ru.

Леушин И.О. — докт. техн. наук, заведующий той же кафедрой. E-mail: igoleu@yandex.ru.

Токарникова О.В. — аспирант, инженер той же кафедры. E-mail: lmps@nntu.nnov.ru.

Курилина Т.Д. — ст. преподаватель той же кафедры. E-mail: kurilinatd@yandex.ru.

Слuzов П.А. — начальник технологического бюро ЛМЗ (606653, Нижегородская обл., г. Семенов, ул. Промышленная, 3). Тел./факс: (831) 625-21-91. E-mail: semlmz@rambler.ru.

отливок и производству продукции, не соответствующей запросам потребителей.

Данную проблему можно решить путем рафинирующей и модифицирующей обработки расплава. Рафинирование позволяет использовать шихту более низкого качества, а модифицирование — улучшить структуру и повысить механические свойства отливок, а следовательно, получить продукцию, соответствующую требованиям нормативной документации [1–9].

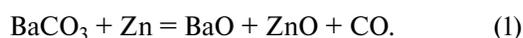
Кроме того, в настоящее время наблюдается тенденция к ужесточению требований к предельно допустимым выбросам в атмосферу, поэтому необходимо решение вопросов оздоровления экологической ситуации в цехах литья отливок из латуни и бронзы.

Цель настоящей работы состояла в оценке возможности использования карбонатов кальция, бария и стронция для рафинирования и модифицирования сплавов на основе меди.

Теоретические положения

Ряд экологических проблем можно успешно решить, используя карбонаты металлов, которые в расплавах на основе меди претерпевают термическую диссоциацию и реагируют с компонентами расплава с образованием большого количества рафинирующих высокодисперсных газовых пузырьков диоксида и оксида углерода [10].

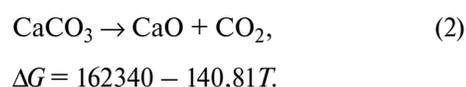
Особый интерес представляют карбонаты кальция, бария и стронция. С их помощью можно реализовать классический адсорбционно-флотационный механизм рафинирования с модифицирующим эффектом. Термодинамические расчеты вероятных химико-термических реакций показали, что в системе $\text{BaCO}_3\text{—Cu—Zn}$ при температурах рафинирующей обработки возможно протекание реакции



При температурах 800 и 1000 °С изменение энергии Гиббса для реакции взаимодействия карбоната бария с цинком составляет $\Delta G = -575,5$ и $-671,8$ кДж/моль соответственно. Таким образом, при введении BaCO_3 в расплав латуни будет протекать реакция диссоциации карбоната бария в сторону формирования его оксидов. Образующиеся пузырьки СО, являясь вакуум-камерами для растворенных в расплаве водорода и кислорода, будут, всплывая, рафинировать металл от газов и неметаллических

включений по адсорбционно-флотационному механизму.

Реакция диссоциации карбонатов может протекать и с образованием CO_2 . Применение карбонатного комплекса создает условия для формирования окислительной зоны над зеркалом металла и предотвращения дальнейшего окисления цинка. В качестве рафинирующей добавки можно использовать карбонат кальция (CaCO_3), который в жидких металлах претерпевает термическую диссоциацию, образуя большое количество рафинирующих высокодисперсных газовых пузырьков CO_2 . Диссоциация карбоната кальция протекает по реакции [11]



Термодинамические расчеты показали, что разложение CaCO_3 в атмосферном воздухе должно протекать при $T > 1159$ К. Однако перенос указанной температуры начала диссоциации на реакцию разложения карбоната кальция, помещенного в расплав, является ошибочным.

Если CaCO_3 и CaO — чистые конденсированные фазы, то константа равновесия реакции (2) численно равна упругости диссоциации: $K_p = p_{\text{CO}_2}$. Таким образом, равновесие реакции диссоциации карбоната кальция для каждой конкретной температуры устанавливается при некотором парциальном давлении углекислого газа. Чтобы сдвинуть установившееся равновесие в сторону диссоциации CaCO_3 , нужно или увеличить температуру, или удалить часть образовавшегося CO_2 , уменьшив тем самым его парциальное давление. Если при некоторой температуре значение p_{CO_2} поддерживается более низким, чем равновесное давление, то процесс разложения CaCO_3 идет непрерывно.

Термодинамические расчеты, характеризующие диссоциацию и ошлаковывание при использовании карбонатов кальция, бария и стронция, выполнены в [12], а их результаты представлены в табл. 1.

Эффективной рафинирующей обработкой металла не всегда достаточно для получения качественных отливок. Для повышения их механических и эксплуатационных свойств необходимо обеспечить мелкодисперсную структуру. Наиболее распространенным и эффективным технологическим приемом в этом направлении является модифицирование сплавов. В этой связи в качестве модификатора для сплавов медной группы очень интересен карбонат

Таблица 1

Термодинамические характеристики реакций разложения карбонатов и ошлаковывания оксидов алюминия и кремния

Химическая реакция	Константа реакции	ΔG , кДж/моль, при T , К			
		1200	1300	1400	1500
Карбонат натрия					
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2$	$\lg K_p^{\text{Na}_2\text{CO}_3} = (-16797,5/T) + 7,824$	212,1	197,14	-170,55	-185,54
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$	$\lg K_p^{\text{Na}_2\text{CO}_3} = (-5212,8/T) + 7,778$	-78,87	-93,76	-108,66	-123,55
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{NaAlO}_2 + \text{CO}_2$	$\lg K_p^{\text{Na}_2\text{CO}_3} = (-117107/T) + 53,54$	1011,78	909,25	806,7	704,2
Карбонат кальция					
$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$	$\lg K_p^{\text{CaCO}_3} = (-9365,8/T) + 8,388$	160,2	158,6	157	155,4
$\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$	$\lg K_p^{\text{CaCO}_3} = (-5737,4/T) + 8,366$	-82,39	-98,41	-114,43	-130,45
$\text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{CaAl}_2\text{O}_4 + \text{CO}_2$	$\lg K_p^{\text{CaCO}_3} = (23968/T) + 9,612$	-680	-698,2	-716,6	-735
Карбонат бария					
$\text{BaCO}_3 \rightarrow \text{BaO} + \text{CO}_2$	$\lg K_p^{\text{BaCO}_3} = (-12622,7/T) + 9,256$	29,02	11,3	-6,43	-24,15
$\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{BaSiO}_3 + \text{CO}_2$	$\lg K_p^{\text{BaCO}_3} = (-4010,6/T) + 7,899$	-104,7	-119,8	-134,95	-150,08
$\text{BaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{BaAl}_2\text{O}_4 + \text{CO}_2$	$\lg K_p^{\text{BaCO}_3} = (-8840,8/T) + 8,227$	160,6	159,5	158,7	158
Карбонат стронция					
$\text{SrCO}_3 \rightarrow \text{SrO} + \text{CO}_2$	$\lg K_p^{\text{SrCO}_3} = (-12251,8/T) + 8,761$	1,6	0,8	-0,01	-0,81
$\text{SrCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{SrSiO}_3 + \text{CO}_2$	$\lg K_p^{\text{SrCO}_3} = (-5190,9/T) + 9,087$	-109,4	-126,8	-144,2	-161,6
$\text{SrCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{SrAl}_2\text{O}_4 + \text{CO}_2$	$\lg K_p^{\text{SrCO}_3} = (-12054/T) + 9,021$	23,2	5,9	-11,4	-28,7

стронция. Модифицирование двойной латуни наблюдается при содержании в расплаве 0,007—0,010 мас.% Sr.

Анализ результатов

Из полученных данных следует, что в интервале температур 1200—1500 К самопроизвольное протекание процесса термической диссоциации карбоната натрия термодинамически обладает максимальной вероятностью. Реакции термической диссоциации карбонатов бария и стронция также происходят при температуре плавки медных сплавов. Карбонат кальция в качестве раскислителя посредством барботирования расплава пузырьками углекислого газа для медных сплавов не может быть рекомендован, поскольку он диссоциирует при более высоких температурах, чем $T_{\text{пл}}$ медных сплавов.

Рассмотрев термодинамические условия ошлаковывания оксидов кремния и алюминия путем их взаимодействия с карбонатами натрия (традиционная технология) и сравнив их с условиями реакций с карбонатами бария, стронция и кальция, получены следующие выводы.

При температуре плавления медных сплавов процесс ошлаковывания оксида кремния протекает самопроизвольно при обработке (в порядке убывания величины изобарного потенциала) карбонатами стронция, бария, кальция и натрия, а оксида алюминия — при введении в расплав карбоната кальция. При добавке карбоната стронция процесс вероятен при температурах выше 1350 К. При обработке расплава карбонатами натрия и бария ошлаковывания оксида алюминия не происходит.

Следовательно, смесь карбонатов указанных металлов оказывает интенсивное рафинирующее действие на расплав бронзы.

Исследовательская часть

В условиях ОАО «Литейно-механический завод» (г. Семенов, Нижегородская обл.) были проведены эксперименты по определению эффективности обработки расплава латуни в ковше карбонатами Ва, Sr, Са.

Объектом исследования являлась латунь марки ЛЦ40С, которую плавил в индукционной печи из готовой шихтовой смеси. После ее расплавления и

Таблица 2
Влияние карбонатов металлов на механические свойства латуни

№ обр.	Добавка	Механические свойства	
		σ_B , кг/мм ²	δ , %
1	—	43,5	13,1
2	BaCO ₃	52,23	9,5
3	SrCO ₃	45,22	22,67
4	CaCO ₃	42,68	17,3

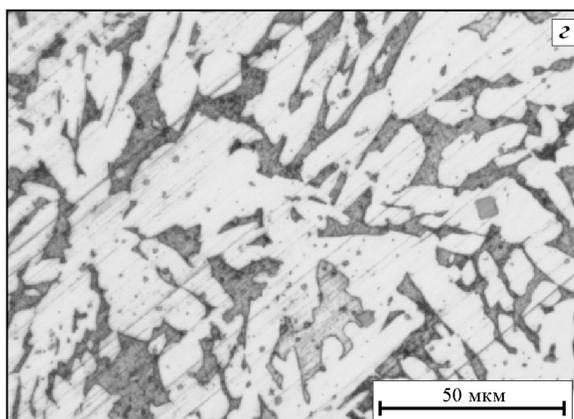
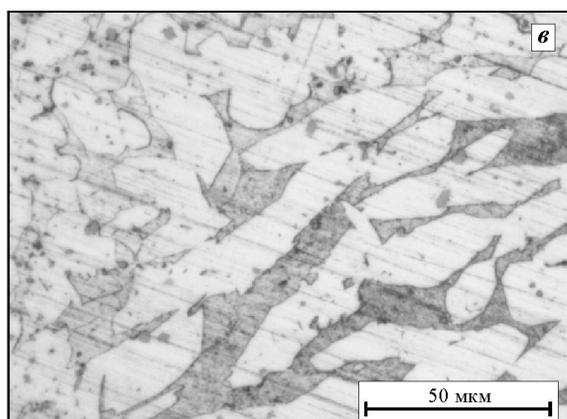
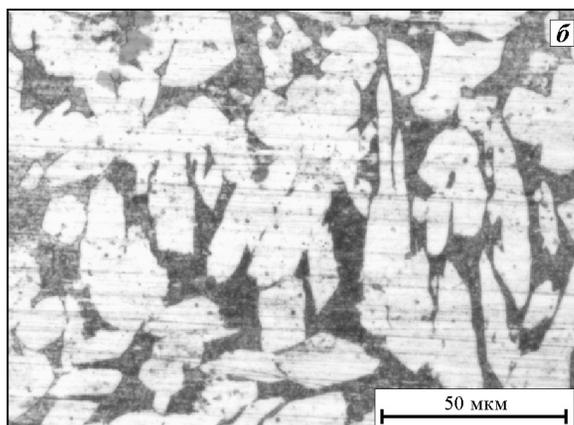
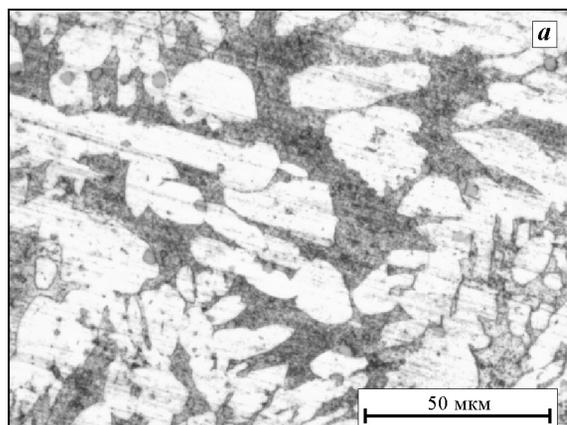
Таблица 3
Влияние смеси карбонатов на механические свойства латуни

№ обр.	Состав смеси	Механические свойства	
		σ_B , кг/мм ²	δ , %
1	BaCO ₃ + CaCO ₃	44,08	20,0
2	SrCO ₃ + CaCO ₃	43,82	17,3
3	SrCO ₃ + BaCO ₃	48,0	13,3

подогрева до заданной температуры (850 °С) расплав поступал в ковш объемом 5 кг, где проводилась его обработка карбонатами. Карбонатный комплекс представляет собой светлый порошок, состоящий из CaCO₃, SrCO₃, BaCO₃ и Na₂CO₃. Перед использованием он предварительно просушивался и в определенном количестве (0,025 кг [2]) в бумажном пакете помещался на дно ковша перед наполнением его расплавом. Перемешивание происходило за счет струи металла и его движения в заполняющемся ковше. Специальная выдержка металла в ковше не предусмотрена.

В табл. 2 приведены результаты испытания механических свойств образцов латуни после обработки расплава карбонатами, а на рисунке — их микроструктуры.

На основании полученных данных были проведены исследования эффективности совместного введения карбонатов бария, стронция и кальция (по 0,5 мас.% каждого), результаты которых показаны в табл. 3.



Микроструктура латуни до (а) и после обработки карбонатами бария (б), стронция (в) и кальция (г)
Увеличение 500^х

Анализ результатов

Исследование образцов латуни с добавками карбонатов металлов позволило выявить наличие заметного модифицирующего эффекта при введении барий-стронциевой смеси (см. табл. 3, обр. 3).

Соли и соединения Sr малотоксичны, при их использовании следует руководствоваться правилами техники безопасности при работе с солями щелочных и щелочно-земельных металлов [13]. Токсичность и радиоактивность стронция при использовании его в виде соли значительно меньше, чем, например, в виде лигатуры Al—Sr (10 мас.% Sr), которая широко распространена для модифицирования алюминиевых расплавов. Накоплением Sr в материале заготовок и изделий можно пренебречь из-за его малого содержания в смеси карбонатов.

Готовая часть отлитой заготовки идет на дальнейшую обработку, а литниковые системы, используемые в составе возврата собственного производства наряду с бракованными отливками, составляют около 10 % в составе шихты. Таким образом, содержание остаточного количества стронция в расплаве пренебрежимо мало, а следовательно, накопление его соединений с экологической точки зрения несущественно и их утилизация не требуется.

Результаты введения комплекса карбонатов для обр. 1 и 2 подтверждают термодинамический расчет, согласно которому наличие в составе смеси CaCO₃ не приводит к заметному улучшению качества сплава. Об этом свидетельствуют и испытания механических свойств (табл. 3).

Преимущества разрабатываемого процесса выражаются, в первую очередь, в положительном влиянии на качество заготовки, во вторую — в получении такого результата без ухудшения экологической составляющей технологии и даже в повышении экологической безопасности процесса обработки расплава и улучшении условий труда, что обусловлено появлением над зеркалом металла пузырьков оксида и диоксида углерода.

Заключение

Результаты проведенных исследований показывают возможность и эффективность рафинирования и модифицирования расплава латуни смесью BaCO₃ и SrCO₃, что сопровождается повышением механических свойств получаемых отливок.

Литература

1. Pat. 4612168 A (US). Thomas Process for refining brass and aluminum scraps / Harold K. [эл. ресурс]. URL: <http://www.google.com/patents/US4612168>
2. Технология плавки медных сплавов [эл. ресурс]. URL: <http://www.trastcomp.ru/tehnologiya-plavki-mednyh-splavov/>
3. Рафинирование бронз и латуней [эл. ресурс]. URL: <http://www.allbest.ru/>
4. *Bydalek I A.W.* The Results of the Brass Refining Process in the Reducer Conditions // Archives of Foundry Engineering. 2014. Vol. 14, № 1. P. 21—24.
5. Пат. 2307874 (РФ). Способ рафинирования меди и медных сплавов (варианты) / А.Н. Задиранов, А.М. Ткалич. 2007 [эл. ресурс]. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2307874>
6. Пат. 2185455 (РФ). Способ рафинирования меди и сплавов на медной основе / Л.В. Шамаков, В.И. Черемискин, Н.А. Мочалов, К.Н. Трубецкой, Г.А. Денисов, С.Н. Мочалов, А.А. Кузнецов [эл. ресурс]. URL: <http://ru-patent.info/21/85-89/2185455.html>
7. *Бадмажапова И.Б.* Исследование процесса и разработка технологии рафинирования латуни с целью получения литых заготовок с регламентируемым содержанием примесей кремния, алюминия и свинца: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. 2009 [эл. ресурс]. URL: <http://tekhnosfera.com/issledovanie-protsessi-i-razrabotka-tehnologii-rafinirovaniya-latuney-s-tselyu-polucheniya-lityh-zagotovok-s-reglamentiruemyim-soderzhanie-primesej-kremniya-aliuminija-i-svintsa>
8. Пат. 337194 (РФ). Способ модифицирования железосодержащих медных сплавов / В.А. Кондратьев, З.М. Либенсон, М.М. Ткачев, А.Н. Валов, В.И. Рязанов. 1972.
9. Mining and Refining of Copper [эл. ресурс]. URL: <http://science.howstuffworks.com/>
10. *Чайкина Н.В., Чайкин В.А., Задруцкий С.П., Немнюк Б.М., Розум В.А.* Рафинирующая смесь с модифицирующим эффектом на основе карбонатов // Заготовительные производства в машиностроении. 2012. № 1. С. 3—7.
11. *Коровин В.А., Ульянов В.А., Токарникова О.В., Служов П.А.* Особенности использования рафинирующе-модифицирующего флюса при литье латуней // Сб. тр. XI съезда литейщиков России. Екатеринбург, 2013. С. 112—115.
12. *Волков А.И., Жарский И.М.* Большой химический справочник [эл. ресурс]. URL: <http://istudy.su/bolshoj-ximicheskij-spravochnik-a-i-volkov-i-m-zharskij-2005/>
13. Справочник химика [эл. ресурс]. URL: <http://chem100.ru/elem.php?n=38>

УДК 546.719

DOI dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-4-9-14

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ ИЗ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ НИЗКООСНОВНЫМИ АНИОНИТАМИ СУББЕР

© 2015 г. Г.В. Петров, А.Я. Бодуэн, С.Б. Фокина, М.С. Сидорова

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», г. Санкт-Петербург

Статья поступила в редакцию 21.04.14 г., доработана 27.05.14 г., подписана в печать 11.06.14 г.

Для извлечения рения из многокомпонентных серно-кислотных растворов опробованы образцы низкоосновных анионитов Cybber с различными функциональными группами и типом матрицы. Установлено, что анионит SX002 проявляет повышенную емкость при сорбции из растворов с низким содержанием Re, а ALX220 применим для извлечения Re при его высоких концентрациях в растворе. Ионный фон технологического раствора оказывает влияние на емкость сорбентов по рению. При изучении кинетических характеристик выявлено, что процессы сорбции на ионитах лимитируются внутренней диффузией. Проверка ионитов на технологических Cr-содержащих растворах свидетельствует о возможности применения анионитов ALX220 и SX002 для извлечения рения.

Ключевые слова: рений, сорбция, Cybber, серно-кислотные растворы.

Low-basic Cybber anionites with various functional groups and matrix type are tested for recovery of rhenium from multicomponent sulfuric acid solutions. It is established that anionite SX002 manifests an increased capacity during the sorption from solutions with a low Re content, while anionite ALX220 is applicable to recover Re at its high concentrations in the solution. The ionic background of the industrial solution affects the capacity of sorbents with respect to rhenium. When studying the kinetic characteristics, it is revealed that sorption processes on ionites are limited by the internal diffusion. The tests of ionites as applied to Cr-containing solutions indicate the possibility of using anionites ALX220 and SX002 to recover rhenium.

Keywords: rhenium, sorption, Cybber, sulfuric acid solutions.

Введение

В практическом отношении основными экономически приемлемыми и наиболее освоенными на данный момент источниками рения являются продукты и полупродукты, полученные при переработке молибденитового и медного сульфидного сырья [1–4], основанной на различных пирометаллургических процессах. В условиях высоких температур рений возгоняется из рудного сырья с газовым потоком в виде легколетучего оксида Re_2O_7 [1]. При мокрой очистке технологических газов (электропечных и конвертерных), поступающих в серно-кислотное

производство, до 50 % Re переходит в промывную серную кислоту. Ее переработка с получением товарного перрената аммония основана на процессах сорбции и экстракции [5–7].

При этом на операциях получения перрената аммония некоторое количество рения (5,6 %) и сопутствующего ему осмия в восстановленной форме выделяются в самостоятельный промпродукт — межфазные осадки [8]. Среднее содержание рения в промпродукте составляет 131,6 кг/т [9, 10]. Осадок сорбционной технологии представляет собой рых-

Петров Г.В. — докт. техн. наук, профессор кафедры металлургии НМСУ «Горный» (199026, г. Санкт-Петербург, В.О., 21-я линия, 2). E-mail: petroffg@yandex.ru.

Бодуэн А.Я. — канд. техн. наук, доцент той же кафедры. E-mail: bodyen-anna@mail.ru

Фокина С.Б. — канд. техн. наук, ассистент той же кафедры. E-mail: fokina_sb@mail.ru.

Сидорова М.С. — аспирантка той же кафедры. E-mail: myguiero@gmail.com.

лую рассыпчатую смесь, а экстракционной схемы — мазуто-, смоло- или гудроноподобную массу [11].

Технологии извлечения Os и Re из межфазных осадков основаны на окислении различных малорастворимых соединений элементов с целью их перевода в газовую фазу либо в раствор. На данном принципе построена схема их переработки, по которой межфазный осадок переводят в серно-кислотный раствор и обрабатывают дихроматом калия, взятым в избытке для максимальной отгонки осмия и перевода рения в раствор. В результате образуются Cr-содержащие растворы с концентрацией Re до 1,3 г/л на фоне высоких концентраций хрома, селена и серной кислоты. Согласно данным работы [12] показатели извлечения рения из серно-кислотных растворов низкоосновным анионитом Purolite A170 в присутствии ионов хрома и селена существенно снижаются.

Высокое содержание рения в растворах от переработки межфазных осадков определяет необходимость его извлечения из них [13]. В связи с этим в настоящей работе были изучены характеристики сорбции рения из серно-кислотных растворов низкоосновными анионитами Cybber с различными функциональными группами и типом матрицы (табл. 1) [14].

Материалы и методы исследования

Предварительное кондиционирование ионитов проводилось по следующей методике. Анионит обрабатывали 1 н. раствором NaCl в течение 2–4 ч, затем промывали водой и помещали в 1 н. раствор NaOH. По истечении 2–4 ч его промывали водой и повторяли описанный цикл, после чего анионит переводили в требуемую форму выдержкой в подго-

товленном растворе в течение суток. Затем раствор декантировали и сорбент промывали водой до слабокислой реакции.

Емкостные свойства сорбентов изучались в статических условиях на модельных и реальных технологических растворах. В статике навеску сорбента массой 2 г обрабатывали в течение определенного времени раствором объемом 100 мл, содержащим рений, при заданной температуре. Перемешивание осуществлялось в закрытых конических колбах на механическом встряхивателе.

Предварительные эксперименты показали, что время, необходимое для установления равновесия при работе на всех исследованных сорбентах, составило 5 ч. Модельные растворы содержали 0,05–0,5 г/л рения, вводимого в виде перрената калия.

При изучении кинетики сорбции были использованы растворы с исходным содержанием 0,05 г/л Re и 200 г/л H₂SO₄. Скорость перемешивания устанавливалась в диапазоне 50–150 об/мин. В реальных растворах концентрации основных элементов колебались в пределах, г/л: 150–200 H₂SO₄, 20–80 Cr, 2,5–5,0 Se и 0,1–1,3 Re. Десорбцию рения проводили раствором аммиака объемом 50 мл.

Растворы после сорбции анализировали на содержание рения. Состав полученных растворов изучали с использованием масс-спектрометрии с индукционно-связанной плазмой (ICP-MS) на спектрометре Spectrace 5000 Tracor X-ray и атомно-абсорбционным методом.

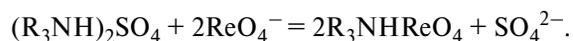
Результаты исследования и их обсуждение

Изотермы сорбции были сняты при варьировании исходной концентрации рения в растворе

Таблица 1
Характеристики анионитов Cybber

Характеристика	Наименование сорбента				
	EV009	EV011	ALX260	ALX220	SX002
Функциональная группа	Полиамин	Полиамин	Третичный амин	Третичный амин	Третичный амин
Тип матрицы	Макропористая	Макропористая	Гелевая	Макропористая	Макропористая
Общая обменная емкость, экв/л	0,007	0,009	1,6	≥1,45	1,7
Размер гранул, мм	0,315–1,25	0,315–1,25	0,45–1,20	0,60–1,20	0,71–1,25
pH	1–9	–	0–8	0–8	1–9

от 0,05 до 0,5 г/л и содержания серной кислоты в растворах 50 г/л. Взаимодействие перренат-ионов с функциональными группами (третичные амины) анионитов может происходить по следующей реакции:



На рис. 1 приведены изотермы сорбции рения из серно-кислотных модельных растворов исследуемыми анионитами

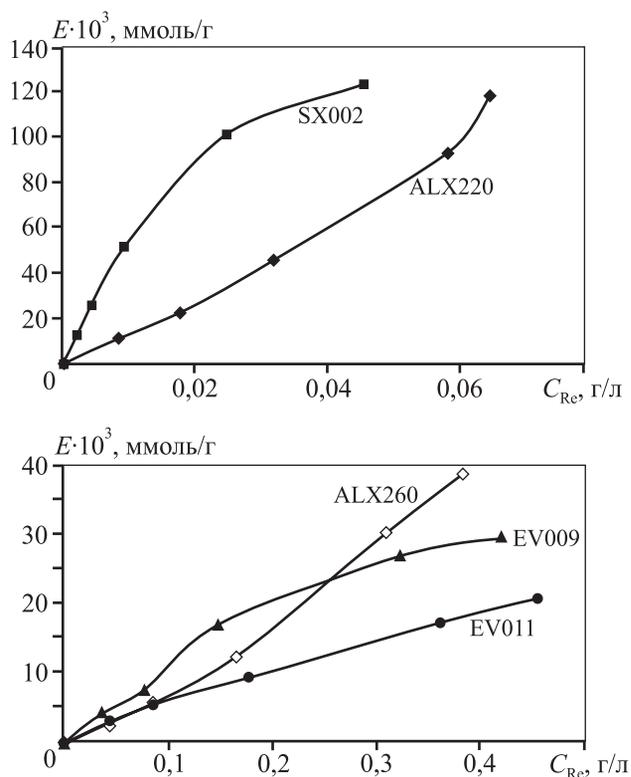


Рис. 1. Изотермы сорбции рения из серно-кислотных модельных растворов исследуемыми анионитами

Таблица 2
Обработка изотерм сорбции рения на анионитах Cybber по уравнениям Ленгмюра

Марка анионита	Константа Ленгмюра, л/г	E_{max} , 10^{-3} ммоль/г	R^2
ALX220	$(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$	118,25	0,9692
SX002	$(2,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	38,71	0,9994
EV011	$(1,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	20,70	0,9982
EV009	$(1,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	29,57	0,9891
ALX260	$(1,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$	123,06	0,9995

двумя анионитами. Из представленных данных видно, что в условиях эксперимента все опробованные аниониты способны поглощать рений. Наиболее высокие емкостные характеристики принадлежат макропористым анионитам ALX220 и SX002 с третичными аминами в качестве функциональных групп.

Обработку изотерм сорбции рения анионитами Cybber проводили с использованием уравнения Ленгмюра (табл. 2). На основании полученных данных для дальнейшего изучения были отобраны 2 образца — ALX220 и SX002.

В связи с тем, что основным фактором, влияющим на диссоциацию функциональных групп и набухание ионита, является кислотность среды, то была изучена зависимость емкости (E) отобранных образцов от содержания серной кислоты в растворе. Так как в технологическом растворе оно не постоянно, а меняется в некоторых пределах, опыты по оценке влияния концентрации H_2SO_4 на емкость сорбентов проводились в широком интервале ее величины. Графические результаты экспериментов представлены на рис. 2.

Также была проведена оценка влияния на сорбционные характеристики сорбентов Cybber присутствующих в технологическом растворе ионов селена и хрома. Результаты статической сорбции рения из хром- и селенсодержащих растворов с концентрацией 0,5 г/л Re и 200 г/л H_2SO_4 приведены в табл. 3.

Ионы хрома и селена снижают емкость анионитов по отношению к рению. Наибольшее влияние оказывает анион 6-валентного хрома, который подавляет сорбцию, а также как сильный

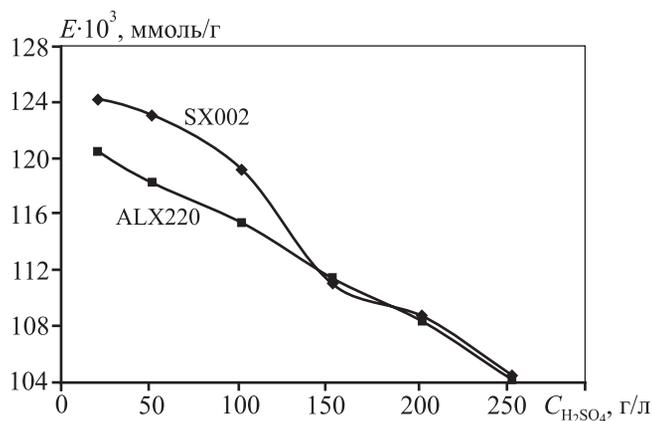


Рис. 2. Зависимость емкости анионитов ALX220 и SX002 по рению от концентрации серной кислоты

Таблица 3
Влияние ионов хрома и селена на сорбцию рения анионитами SX002 и ALX220

Примесный ион	Концентрация иона, г/л	Анионит SX002			Анионит ALX220		
		Емкость ионита		Извлечение рения в смолу $\epsilon_{Re}, \%$	Емкость ионита		Извлечение рения в смолу $\epsilon_{Re}, \%$
		мг/г	10^{-3} ммоль/г		мг/г	10^{-3} ммоль/г	
Se^{6+}	2,5	18,80	101,08	75,20	17,15	92,20	68,60
	5,0	17,65	94,89	70,60	14,70	79,03	58,80
	10,0	16,10	86,56	64,40	11,00	59,14	44,00
Cr^{6+}	2,5	11,10	59,68	44,40	11,00	59,14	44,00
	5,0	9,25	49,73	37,00	9,30	50,00	37,20
	10,0	6,00	32,26	24,00	6,30	33,87	25,20
Cr^{3+}	0,5	19,00	102,15	76,00	19,30	103,76	77,20
	5,0	17,85	95,97	71,40	18,10	97,31	72,40
	10,0	15,65	84,14	62,60	16,25	87,37	65,00

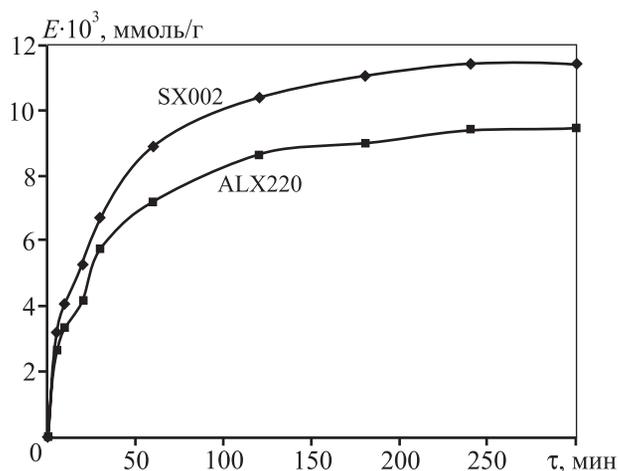


Рис. 3. Интегральные кинетические кривые сорбции рения анионитами SX002 и ALX220 при $T = 298$ К

окислитель способен вызывать деструкцию ионитов. Следует отметить высокую чувствительность анионита ALX220 к присутствию анионов селена в растворе.

Интегральные кинетические кривые сорбции рения анионитами SX002 и ALX220 при $T = 298$ К представлены на рис. 3.

Аниониты характеризуются высокой скоростью сорбции, при этом более 70 % извлекаемого рения концентрируется в течение первых 30–35 мин сорбции.

Асимптотическое приближение зависимости

степени обмена (F) от времени сорбции (τ) в начальный момент определяется следующим выражением:

$$F = \frac{6}{r_0} \sqrt{\bar{D} \tau / \pi},$$

где \bar{D} — эффективный коэффициент диффузии рения в смоле, $m^2 \cdot c^{-1}$; r_0 — радиус частицы сорбента, м. Поэтому зависимость $F(\sqrt{\tau})$ при внутрисферном механизме кинетики линейна, а при пленочной — нелинейна.

Принято считать, что в сильно разбавленных растворах скорость процесса лимитируется пленочной диффузией. В этом случае имеет место уравнение

$$\ln(1 - F) = -\frac{3DC^0}{r_0 \delta m} \tau,$$

где D — коэффициент диффузии иона в растворе, $m^2 \cdot c^{-1}$; δ — толщина диффузионной пленки, м; C^0 — концентрация иона в растворе, моль/л; m — количество сорбированного иона, кг.

То есть при пленочном механизме диффузии зависимость $-\ln(1 - F) = f(\tau)$ должна быть линейной [15]. Поэтому для определения лимитирующей стадии процесса кинетические данные были обработаны в функциональных координатах $-\ln(1 - F) - \tau$ и $F - \sqrt{\tau}$ (рис. 4).

Полученные графические зависимости говорят

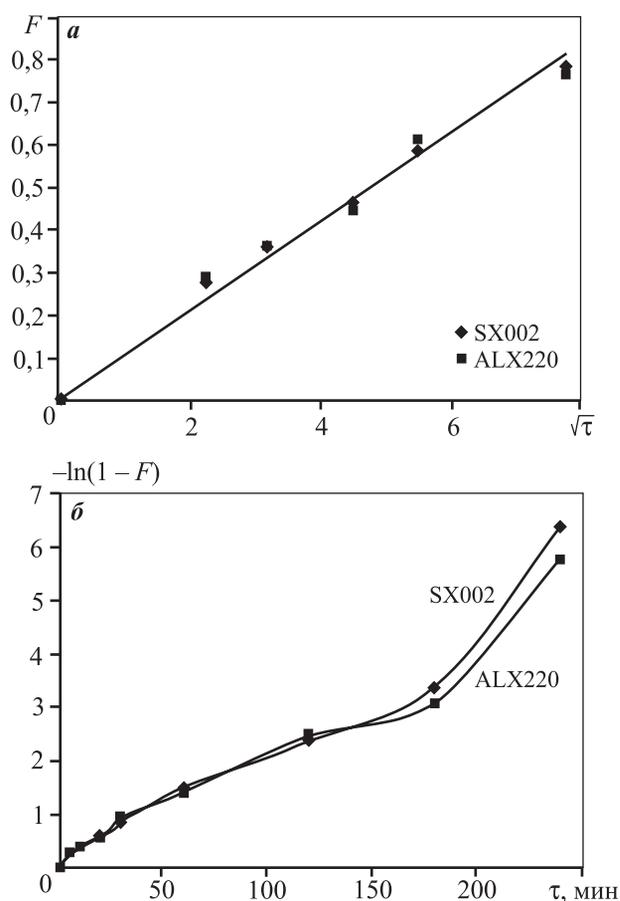


Рис. 4. Кинетические кривые сорбции рения в функциональных координатах $F-\sqrt{\tau}$ (а) и $-\ln(1-F)-\tau$ (б)

Таблица 4
Эффективные коэффициенты диффузии рения в анионитах SX002 и ALX220

Анионит	T, К	$\tau_{0,5}$, с	\bar{D} , $10^{-11} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$
SX002	298	1320	1,39
ALX220		1400	1,31

о том, что определяющей стадией сорбции на анионитах SX002 и ALX220 является внутренняя диффузия.

Расчет эффективных коэффициентов диффузии рения в анионите проводили с использованием уравнения, учитывающего время полуобмена ($\tau_{0,5}$, с) [15]:

$$\bar{D} = 0,03r^2 / \tau_{0,5}$$

Радиус сорбента был рассчитан с учетом фрак-

ции размером 0,8–1,0 мм, используемой в кинетических экспериментах, по следующей формуле:

$$r = 0,435(r_{\min} + r_{\max})$$

Полученные в результате расчета значения коэффициента диффузии приведены в табл. 4. Порядок значений \bar{D} (10^{-11}) подтверждает диффузионный характер процесса сорбции.

При сорбции рения из технологического раствора, содержащего, г/л: 1,3 Re, 75 Cr(III), 7,0 Cr(IV) и 4,5 Se, емкость анионита ALX220 составила 0,16 ммоль/г, а SX002 — 0,14 ммоль/г.

Данные экспериментов по десорбции рения свидетельствуют о высокой элюирующей способности 8 %-ного раствора аммиака. Более 70 % Re вымывается за один контакт. Повышение концентрации аммиачного раствора практически не влияет на извлечение Re. За один цикл сорбции—десорбции удалось повысить содержание рения в растворе в 8–10 раз.

Заключение

В ходе проведенных исследований по сорбционному извлечению рения из многокомпонентных сульфатных растворов установлено, что макропористые аниониты Cybber марок ALX220 и SX002 позволяют получить высокие относительно других опробованных образцов показатели сорбции рения. С их использованием процесс протекает во внутридиффузионной области. Следует отметить возможность применения анионита SX002 при низких исходных концентрациях Re. При сорбции рения из модельных и технологических растворов с высоким ионным фоном аниониты ALX220 и SX002 показывают сопоставимые значения сорбционной емкости (см. табл. 3).

Литература

1. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М. *Металлургия рения*. М.: Наука, 2007.
2. Балмасов Г.Ф., Блохин А.А., Копырин А.А. Извлечение рения в процессе переработки медно-никелевых концентратов // *Цв. металлы*. 1995. № 1. С. 32–34.
3. Парецкий В.М., Бессер А.Д., Гедгагов Э.И. Пути повышения производства рения из рудного и техногенного сырья // *Цв. металлы*. 2008. № 10. С. 17–21.
4. Халезов А.Б. К вопросу о расширении минерально-сырьевой базы рения в Российской Федерации // *Разведка и охрана недр*. 2009. С. 13–17.

5. *Садыканова С.Э., Загородняя А.Н., Абишева З.С.* Поведение рения в процессе экстракционной переработки промывной серной кислоты с получением перрената аммония // Тр. Междунар. конф. «Металлургия XXI века — состояние и стратегия развития». Алматы, 2006. С. 311—314.
6. *Касиков А.Г., Арешина Н.С., Кудряков М.В., Хомченко О.А.* Комплексная переработка промывной серной кислоты медно-никелевого производства экстракционным способом // Хим. технология. 2004. № 6. С. 25—31.
7. *Оспанов Е.А., Гедгагов Э.И., Оспанов Н.А., Захарьян С.В.* Разработка технологии получения высокочистого перрената аммония на Балхашском медеплавильном заводе Республики Казахстан // Тез. докл. 7-го Междунар. симп. «Технеций и рений: изучение свойств и применение» (Москва, 4—7 июля 2011 г.). М., 2011. С. 75.
8. *Петров Г.В., Бодуэн А.Я., Спыну А.Ю., Богинская А.С.* Особенности поведения редких микрокомпонентов при переработке сульфидных медных руд и пути повышения их производства // Сб. докл. 4-го Междунар. конгресса «Цветные металлы — 2012». Красноярск, 2012. С. 158—160.
9. *Абишева З.С.* Повышение степени извлечения рения на Жезказганском медеплавильном заводе // Цв. металлы. 2003. № 6. С. 69—73.
10. *Загородняя А.Н., Абишева З.С., Букуров Т.Н.* Распределение рения и осмия по продуктам переработки сульфидного медного сырья // Цв. металлы. 1997. № 9. С. 47—50.
11. *Загородняя А.Н.* О составе осадков, образующихся в процессе твердофазной реэкстракции рения // Комплексная переработка минерального сырья: Сб. тр. Алматы, 2002. С. 52—56.
12. *Блохин А.А., Амосов А.А., Мурашкин Ю.В.* Оценка возможности сорбционного извлечения рения из промывной серной кислоты систем мокрой очистки медно-никелевого производства // Цв. металлы. 2006. № 8. С. 94—98.
13. *Бодуэн А.Я., Петров Г.В., Спыну А.Ю.* и др. Попутное извлечение редких микроэлементов при комплексной переработке сульфидных медных руд // Metallurg. 2014. № 1. С. 83—85.
14. Описание анионитов Cybber [эл. ресурс]. Режим доступа: <http://www.szhk.ru/osnovnye-smoly-dlya-gidrometallurgii>
15. *Иониты в цветной металлургии / Под ред. К.Б. Лебедева.* М.: Металлургия, 1975.

УДК 620.22

DOI dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-4-15-24

ПОЛУЧЕНИЕ ЛИТЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ИЗ НАНОМОДИФИЦИРОВАННОГО ВЫСОКОБОРИСТОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИДА НИКЕЛЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СФЕРИЧЕСКИХ ГРАНУЛ МЕТОДОМ ЦЕНТРОБЕЖНОГО РАСПЫЛЕНИЯ

© 2015 г. А.А. Зайцев, Ж.А. Сентюрин, Ю.С. Погожев, Е.А. Левашов,
В.Н. Санин, В.И. Юхвид, Д.Е. Андреев, М.А. Михайлов, Ю.Ю. Капланский

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Научно-учебный центр СВС МИСиС–ИСМАН, г. Москва

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН),
Московская обл.

Статья поступила в редакцию 30.04.15 г., подписана в печать 07.05.15 г.

Предложена комплексная технология производства заготовок из материала на основе высокобористого алюминид никеля. Она включает в себя изготовление полуфабрикатов сплава совмещенным методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и центробежного литья из оксидного сырья и последующий вакуумный индукционный переплав с введением модифицирующих структуру лигатур на основе Al, содержащих наноразмерный ZrO_2 . Изучена эволюция микроструктуры и фазового состава на всех технологических переделах. По предложенной технологии получена литая цилиндрическая заготовка, модифицированная ZrO_2 , которая обладает высокой чистотой по газовым примесям (O – 0,005 мас.%, N – 0,0001 мас.%) и пригодна для дальнейшего получения гранул методом центробежного распыления.

Ключевые слова: алюминид никеля, гранулы, аддитивные технологии, центробежное распыление электрода, ликвация, СВС-литье, вакуумный индукционный переплав.

A complex manufacturing method of the billets from the material based on high-boron nickel aluminide is proposed. The method includes manufacturing the semifinished alloy products using a combined method of self-propagating high-temperature synthesis and centrifugal casting from oxide feedstock and subsequent vacuum induction remelting with introducing Al-based foundry alloys containing nanosized ZrO_2 and modifying the structure. The evolution of the microstructure and phase composition is investigated at all production stages. A cast ZrO_2 -modified cylindrical billet, which possesses high purity in regards to gas impurities (O – 0,005 wt.% and N – 0,0001 wt.%) and is suitable for the further production of powders by the plasma rotating electrode process, is fabricated according to the proposed technology.

Keywords: nickel aluminide, spherical powders, additive technologies, plasma rotating electrode process (PREP), liquation, SHS casting, vacuum induction remelting.

Зайцев А.А. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН (119049, г. Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (499) 236-32-91. E-mail: aazaitsev@bk.ru.

Сентюрин Ж.А. – инженер, аспирант НУЦ СВС. Тел.: (495) 955-22-26. E-mail: sentyurina_misis@mail.ru.

Погожев Ю.С. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник НУЦ СВС. Тел.: (499)-236-32-91. E-mail: pogozhev@rambler.ru.

Левашов Е.А. – докт. техн. наук, акад. РАЕН, директор НУЦ СВС, зав. кафедрой порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) МИСиС. Тел.: (495) 638-45-00. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Санин В.Н. – докт. техн. наук, вед. науч. сотрудник лаборатории жидкофазных СВС-процессов и литых материалов ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, 8). Тел.: (496)52-46-355. E-mail: svn@ism.ac.ru

Юхвид В.И. – докт. техн. наук, зав. той же лабораторией. Тел.: (846) 335-18-24. E-mail: yukh@ism.ac.ru.

Андреев Д.Е. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник той же лаборатории. Тел.: (49652) 46-229. E-mail: ade@ism.ac.ru.

Михайлов М.А. – зав. лабораторией металлургии стали и ферросплавов (МСФ) МИСиС. E-mail: mikhailovma@mail.ru.

Капланский Ю.Ю. – лаборант НУЦ СВС. E-mail: ykaplansky@mail.ru.

Введение

В связи с активным развитием аддитивных технологий получения изделий сложной конфигурации увеличивается потребность в порошках-прекурсорах, удовлетворяющих требованиям современных установок для аддитивного производства. Для получения качественного изделия необходимы исходные порошки правильной сферической формы и регламентированной зернистости [1].

На сегодняшний день одним из самых перспективных методов получения высококачественных сферических порошков (гранул) является плазменное центробежное распыление расходуемой заготовки, которая представляет собой цилиндрический пруток или слиток [2]. По данной технологии в настоящее время успешно получают гранулы марочных сплавов на основе никеля, титана, хрома и др. [3–5].

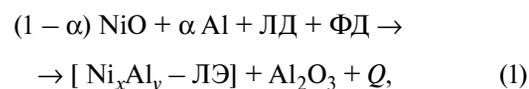
Для развития авиационно-космической техники требуется создание новых жаропрочных материалов, работающих в экстремальных условиях. Особое внимание уделяется сплавам на основе экзотического алюминидов никеля, которые обладают уникальным сочетанием химических, физических и эксплуатационных свойств, таких как высокая температура плавления, химическая стабильность, низкая плотность, высокие жаростойкость и коррозионная стойкость [6, 7]. Однако, несмотря на вышеперечисленные достоинства, данные сплавы до сих пор не получили широкой промышленной реализации, что связано с их недостаточной технологичностью ввиду практически нулевой пластичности и низкой прочности при комнатной температуре.

Получение сплавов на основе NiAl классическими металлургическими методами с последующей механической обработкой осложнено высокой хрупкостью материалов и склонностью к растрескиванию в процессе обработки. Решение данной проблемы возможно за счет использования аддитивных технологий, позволяющих получить заготовку изделия, близкую к конечной форме и требующую минимальной последующей механической обработки [8]. Поэтому изготовление гранул на основе NiAl, пригодных для аддитивных технологий, в настоящее время является актуальной научно-технической задачей.

Для использования в этих целях метода центробежного распыления необходима заготовка в виде цилиндрического слитка диаметром 55–80 мм и

длиной 500–700 мм. При этом исходная заготовка должна иметь минимальную ликвацию, равномерную микроструктуру, отсутствие внутренних дефектов, а также обладать необходимым запасом прочности, для того чтобы выдерживать центробежные нагрузки при распылении со скоростями порядка $(16\div 20)\cdot 10^3$ об/мин.

Традиционно слитки на интерметаллидной основе получают по технологии вакуумного многостадийного переплава особо чистых компонентов [9], которая является весьма дорогостоящей и энергозатратной. Одним из относительно новых направлений получения жаропрочных материалов является СВС-металлургия [10–12], представляющая собой комбинацию двух материалообразующих процессов: самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [13] и металлотермии [14]. В качестве исходного сырья в СВС-металлургии используются смеси порошков оксидов металлов с восстановителем, способные к горению. В общем виде химическую схему для получения литых сплавов на основе алюминидов никеля методом СВС-металлургии можно представить как [15]



где ЛД — легирующие добавки (Cr_2O_3 , MoO_3 , V_2O_5 , MnO_2 и др.); ЛЭ — легирующие элементы (Cr, Mo, Co, V, Mn и др.); ФД — функциональные добавки (CaF_2 , CaO_2 , CaCrO_4 и др.).

Температура горения таких порошковых смесей может достигать 3000°C , что превышает температуру плавления конечных продуктов — металлического сплава и оксида алюминия, позволяя таким образом осуществить гравитационную сепарацию металлического расплава от шлака за счет разницы в их удельных весах и получить продукты в литом состоянии. Преимуществами данного способа являются использование оксидного сырья, которое значительно дешевле, чем порошок чистого металла, а также низкие энергетические затраты. Кроме того, метод СВС-металлургии позволяет получать полуфабрикаты жаропрочных материалов с гомогенной, безликвационной структурой. Однако данный способ не пригоден для изготовления длинномерных заготовок необходимых размера и геометрии.

В данной работе предложена инновационная комплексная технология получения заготовок на основе алюминидов никеля для последующего из-

готовления гранул методом центробежного распыления, включающая в себя получение полуфабриката методом центробежного СВС-литья и его последующий вакуумный индукционный переплав (ВИП). На первом этапе СВС-металлургия обеспечивает изготовление полуфабрикатов из жаропрочных материалов на интерметаллидной основе с гомогенной, безликвационной структурой; на втором — полученные полуфабрикаты подвергаются ВИП с добавлением алюминиевых лигатур, содержащих нанодобавки в оптимальном количестве, что позволяет модифицировать структуру сплава и увеличить его прочностные характеристики.

Целью работы являлось изучение эволюции микроструктуры и фазового состава высокобористого сплава на основе эквивалентного алюминиды никеля на всех технологических переделах предложенной схемы производства заготовок для центробежного распыления.

Методика исследования

В качестве объекта исследования был выбран сплав F-10H-3 на основе алюминиды никеля следующего состава, мас. %: 63,0 Ni, 13,6 Al, 14,7 Mo, 4,0 Cr, 0,4 Mn, 3,3 B и 1,0 Hf.

Для получения литого СВС-полуфабриката в работе использовались порошки бора, оксидов никеля, молибдена, хрома, марганца, а также металлов — алюминия и гафния. Основные их характеристики приведены в табл. 1.

Реакционная смесь готовилась при следующем соотношении компонентов, мас. %: 46,9NiO + 22,5Al + 11,7MoO₃ + 2,9Cr₂O₃ + 0,3MnO₂ + 0,1Hf + 1,7B + 10,6Al₂O₃ + 3,3Na₃AlF₆. Схема приготовления экзотермических составов включала их дозировку и смешивание в планетарном смесителе в течение 15 мин.

Готовая смесь помещалась в графитовую форму, внутренняя поверхность которой была защищена огнеупорным слоем из тугоплавкого неорганического соединения на основе корунда. Форма размещалась на роторе центрифуги, после чего смесь локально воспламенялась с помощью вольфрамовой спирали, и осуществлялся синтез в режиме го-

рения при центробежном ускорении 60±10 g. После завершения процесса СВС продукт охлаждался и извлекался из формы. Он представлял собой двухслойный слиток: сверху — оксидный раствор (шлак) на основе корунда, снизу — жаропрочный сплав на основе алюминидов никеля (целевой продукт) заданного состава.

Для переработки полуфабриката проводился двухстадийный переплав в защитной инертной атмосфере. На первой стадии осуществлялся рафинирующий индукционный переплав полуфабриката в индукционной печи. Его плавка происходила в периклазовом тигле при температуре 1680—1700 °С в атмосфере аргона марки ВЧ (99,995 % Ar), которым заполнялась камера печи после откачки до диффузионного вакуума (10⁻⁵ Па), при давлении 95 кПа. Скорость индукционного нагрева составляла 150±30 °С/мин. Для удаления газообразных примесей полученный расплав выдерживали при температуре 1680—1700 °С в течение 3 мин и разливали (при включенном индукторе) в графитовый тигель диаметром 50—100 мм, предварительно установленный в камере печи, в котором происходила кристаллизация слитка. По окончании процесса разлива индуктор отключался. Охлаждение полученного слитка из жаропрочного сплава на основе NiAl осуществлялось в камере печи в атмосфере аргона в течение 3—5 ч.

На второй стадии переплава проводился гомогенизирующий индукционный переплав получен-

Таблица 1
Характеристики исходных компонентов и функциональных добавок

Вещество	Марка	ГОСТ, ТУ	Размер частиц, мкм, не более	Содержание, мас. %
Основные исходные компоненты				
NiO	ОСЧ	ТУ 6-09-02439-87	40	99,0
Al	ПА-4	ГОСТ 60-58-73	140	98,0
MoO ₃	ЧДА	ТУ 6-09-4471-77	40	99,0
Cr ₂ O ₃	Ч	ТУ 6-09-4272-84	20	99,0
MnO ₂	ЭДМ	ГОСТ 25823-83	30	91,5
Hf	ГФМ-1	ТУ 48-4-176-85	—	—
B	Термобор СВС-М	ТУ 88-1.134-89	—	>82,2
Функциональные добавки				
Электрокорунд (Al ₂ O ₃)	Белый, 25А, F 320	ГОСТ 28818-90	16—49	98—99
Na ₃ AlF ₆	КП	ГОСТ 10561-80	—	—

ного слитка с дополнительным легированием кусковым алюминием марки А99 (для компенсации содержания Al, испарившегося при рафинирующем переделе) и порошковыми лигатурами на его основе с наноразмерным модификатором в виде частиц ZrO_2 . В качестве последнего использовался плазмохимический порошок с удельной поверхностью 10–14 m^2/g производства Северского химического комбината, Россия. Лигатуры Al + $ZrO_{2\text{нано}}$ вводились в расплав через вакуумный затвор в камере печи в количестве, обеспечивающем концентрацию наночастиц от 0,5 до 1,5 об. % и содержание алюминия $13,6 \pm 1,0$ мас. % в составе сплава.

Получение смесей для изготовления лигатуры осуществлялась в планетарной шаровой мельнице марки МПП-1 (фирма «Техника и технология дезинтеграции», Россия) с гравитационным фактором не менее 90 g путем смешивания алюминиевого порошка марки ПА-4 с наноразмерными частицами в соотношении 3 : 1 по массе. Диаметр размольных тел составлял 3–5 мм, соотношение масс шары : материал = 10 : 1, время обработки 5 мин. Компактная порошковая лигатура получалась холодным прессованием в стальной прессформе диаметром 20–50 мм при нагрузке 3–5 t/cm^2 , что обеспечивало относительную плотность на уровне 0,7–0,9.

Условия вторичного передела были идентичны первому ВИП. Индукционное перемешивание расплава обеспечивало равномерное распределение нанодобавок по объему слитка. Его разливка проводилась при включенном индукторе в графитовый тигель диаметром 50–100 мм с теплоизолированной прибыльной частью высотой 15–25 % от высоты электрода. Охлаждение полученного электрода осуществлялось в камере индукционной печи в атмосфере аргона в течение 3–5 ч, после чего он извлекался из изложницы, а поверхность очищалась от остатков литейной формы.

Микроструктуру полученных сплавов и их химический состав исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на сканирующем электронном микроскопе «Hitachi S-3400N» (Япония), оснащенный рентгеновским энергодисперсионным спектрометром NORAN, позволяющим проводить микроанализ рентгеновского спектра (МРСА). Рентгеноструктурный фазовый анализ (РФА) выполняли на установке ДРОН-3 (Россия) с использованием CoK_{α} - и CuK_{α} -излучения при углах $2\theta = 10 \div 110^\circ$. Концентрацию газовых примесей опре-

деляли путем восстановительного плавления с использованием анализатора ТС-436 фирмы «LECO» (США), а содержание алюминия в сплаве — методом аналитической химии. Твердость измеряли по методу Виккерса с применением твердомера HVS-50 («L.H. Testing Instruments CO. LTD.», Китай) при нагрузке 10 Н.

Экспериментальная часть

Особенности кристаллизации, структура и фазовый состав СВС-полуфабрикатов высокобористого сплава на основе NiAl

Результаты рентгенофазового анализа полуфабрикатов, полученных методом СВС-литья, выявили в составе образцов 3 фазы: NiAl, $Ni_{20}Al_3B_6$ и (Mo,Cr)B (рис. 1 и табл. 2). Примечательным является наличие около 30 мас. % $Ni_{20}Al_3B_6$, формирование которого стало возможным из-за значительного легирования сплава бором. Некоторые свойства τ -боридов на основе NiAl фаз обобщены в работах [16, 17], а возможность получения этой фазы методом СВС-литья показана в [15, 18]. Параметр решетки $a_{NiAl} = 2,869 \text{ \AA}$, что свидетельствует о формировании неэквивалентного соединения. Зависимость a_{NiAl}

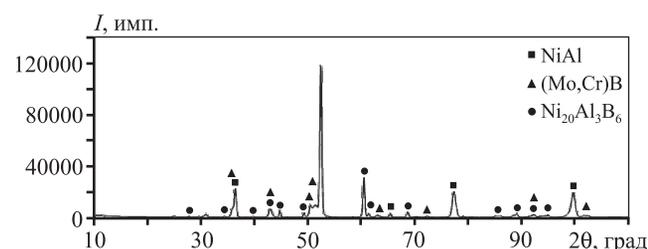


Рис. 1. Рентгеновский спектр образцов сплава F-10-N-3 после СВС-литья

Таблица 2
Результаты РФА СВС-полуфабрикатов сплава F-10-N-3

Фаза	Структурный тип	Объемная доля, %	Массовая доля, %	Периоды решетки, \AA
NiAl	cP2/1	68	62	$a = 2,869$
$Ni_{20}Al_3B_6$	cF116/1	25	29	$a = 10,519$
(Mo,Cr)B	oC8/2	7	9	$a = 3,106$ $b = 8,307$ $c = 3,033$

от содержания Ni (ат.%) описывается следующими уравнениями [19]:

$$a_{\text{NiAl}} = 0,266819 + 0,000438\text{Ni при } 45 \leq \text{Ni} \leq 50, \quad (2)$$

$$a_{\text{NiAl}} = 0,299839 - 0,000222\text{Ni при } 50 \leq \text{Ni} \leq 60. \quad (3)$$

Согласно расчету количество Ni в интерметаллиде с периодом решетки $a = 2,869 \text{ \AA}$ составляет 46 и 58 ат.% в случае его недостатка и избытка соответственно.

Исследование микроструктуры (РЭМ) полуфабрикатов, полученных методом СВС-литья (рис. 1), выявило наличие четырех структурных составляющих (рис. 2). Фаза (Mo,Cr)B представлена светлыми включениями преимущественно игольчатой формы с характерной длиной 20–80 мкм и диаметром зерен 5–15 мкм. Такая форма кристаллов обусловлена более чем в 2 раза отличающимися значениями параметров решетки орторомбической фазы a и c от b . Зерна (Mo,Cr)B характеризуются значительной ликвацией: их центральная часть обогащена более тугоплавким Mo, а периферия — менее тугоплавким Cr (рис. 3).

Матрица материала состоит из темных округлых зерен фазы NiAl, между которыми расположена самая легкоплавкая фаза в системе — $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$. Четвертая структурная составляющая сплава — фаза на основе гафния — представлена равноосными зерна-

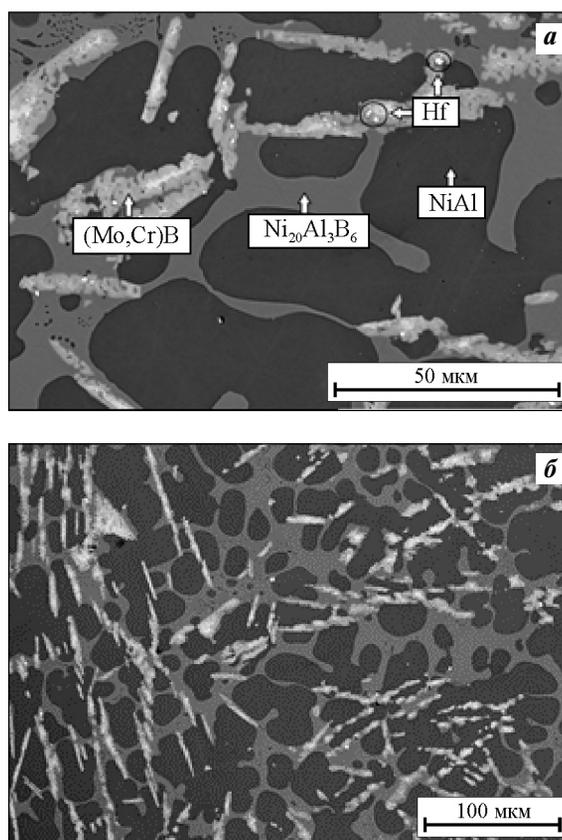


Рис. 2. Общий вид микроструктуры сплава F-10H-3 после СВС-литья

a — увеличение $1000\times$, b — $300\times$

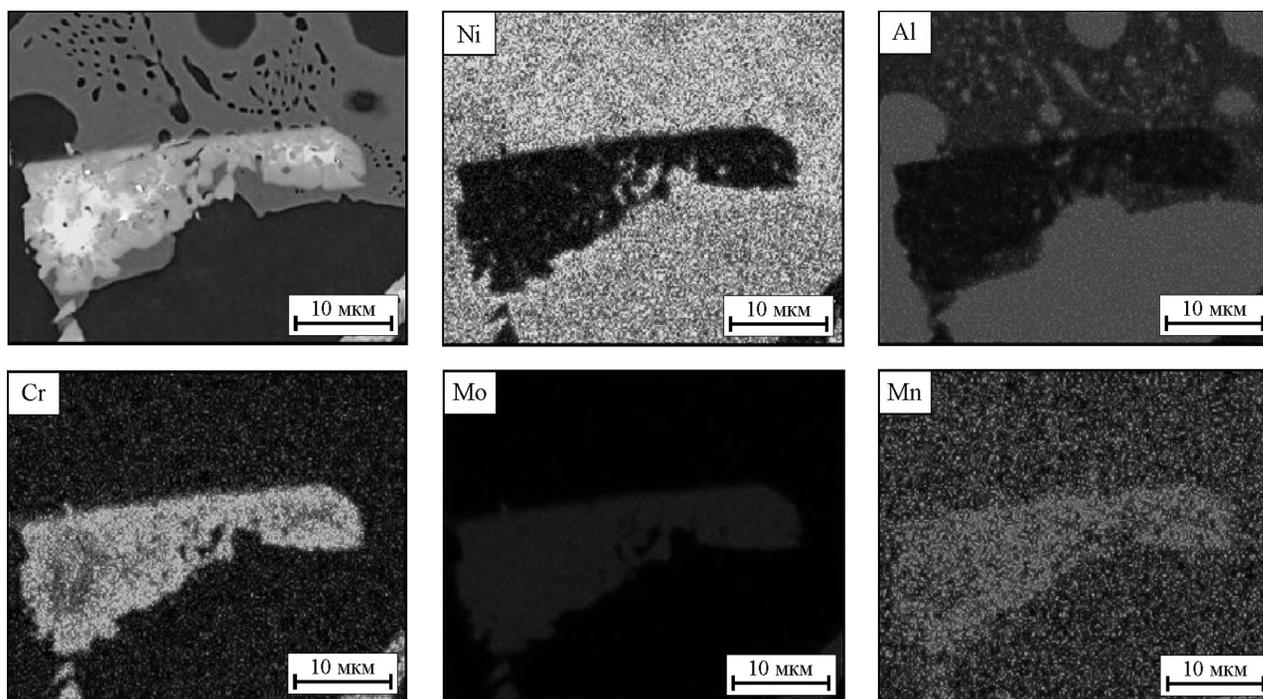


Рис. 3. Карта распределения элементов в сплаве F-10H-3

ми диаметром 0,5–2,0 мкм, находящимися преимущественно внутри или на границах зерен (Mo,Cr)B (рис. 4).

Анализ микроструктуры образцов после СВС-литья позволяет предположить стадийность кристаллизации. Первой при охлаждении кристаллизуется в виде мелких равноосных зерен фаза на основе Hf (вероятнее всего, это один из боридов гафния). Затем на ней, как на центрах кристаллизации, кристаллизуются огольчатые зерна (Mo,Cr)B, причем из-за процессов ликвации состав этой фазы изменяется от центра к периферии. После этого из расплава кристаллизуется в виде дендритов основная струк-

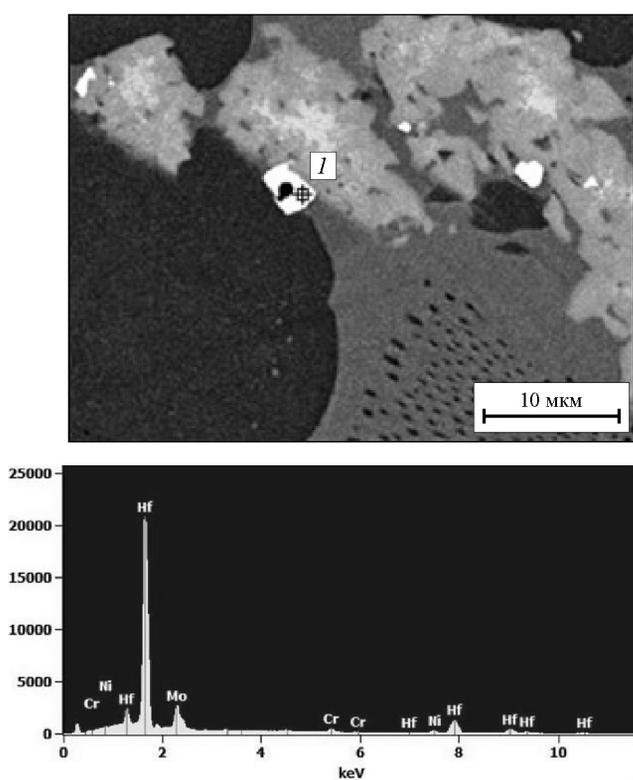


Рис. 4. Спектр МРСА фазы на основе Hf

турная составляющая сплава — NiAl, а при дальнейшем охлаждении в междендритном пространстве затвердевают соединения $Ni_{20}Al_3B_6$.

Подтверждением предложенного механизма кристаллизации являются преимущественное расположение зерен фазы на основе Hf внутри (Mo,Cr)B, «лепестковая» форма зерен NiAl, характерная для сечений дендритных колоний, а также почти полное отсутствие зерен (Mo,Cr)B внутри NiAl. Из этого можно сделать вывод, что в процессе роста дендритных колоний NiAl фаза (Mo, Cr)B перемещалась вместе с движущейся границей жидкость—твердое.

Кристаллизация фазы $Ni_{20}Al_3B_6$ также имеет свои особенности, предположительно связанные со скоростью охлаждения расплава. Из рис. 5 видно, что внутри ее крупных зерен встречаются колонии одновременной кристаллизации высокодисперсного интерметаллида NiAl (размер частиц менее 1 мкм) внутри τ -борида, в то же время при затвердевании тонких (менее ~15 мкм) прослоек $Ni_{20}Al_3B_6$ такие скопления не образуются.



Рис. 5. Особенности кристаллизации фазы $Ni_{20}Al_3B_6$

Таблица 3
Элементный состав фаз по данным МРСА

Элемент	NiAl		(Mo,Cr)B (периферия зерна)		(Mo,Cr)B (центр зерна)		$Ni_{20}Al_3B_6$		Фаза, обогащенная Hf	
	ат. %	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %	мас. %
Ni	60,1	76,6	15,0	12,3	10,8	7,9	83,0	91,4	8,4	3,5
Al	39,9	23,4	3,2	1,2	2,9	1,3	17,0	8,6	1,8	0,6
Cr	—	—	38,0	27,6	21,4	13,8	—	—	4,4	1,6
Mo	—	—	43,8	58,8	64,8	77,0	—	—	21,3	14,3
Hf	—	—	—	—	—	—	—	—	63,7	79,9

Элементный состав фаз, полученный с помощью МРСА, представлен в табл. 3. Метод не позволяет достоверно определять содержание легких элементов (В), и поэтому приведенные данные дают завышенную оценку. Результаты МРСА фазы NiAl позволяют однозначно утверждать, что концентрация Ni превышает 50 ат.%, поэтому для более точной ее оценки было использовано уравнение (3), и реальное содержание Ni в интерметаллиде составило 58 ат.%. Изменение соотношения Cr к Mo в периферийных и центральных областях фазы (Mo,Cr)B подтверждает гипотезу о сильной ликвации этой структурной составляющей.

Структура и фазовый состав высокобористого сплава на основе NiAl после вакуумного индукционного переплава

Одной из существенных проблем, связанных с получением интерметаллидных сплавов методом ВИП, является изменение их состава. Он варьируется по содержанию элементов и соединений, имеющих высокую упругость паров при температуре плавки, а в случае интерметаллидов на основе NiAl обеднение сплава происходит в первую очередь по алюминию. Это обусловлено высоким значением упругости паров Al по сравнению с Ni, а также ле-

тучестью субокислов алюминия при температуре плавки. В табл. 4 приведены результаты химического анализа содержания Al в исходном образце сплава после СВС-литья и ВИП.

В результате переплава зафиксирована убыль концентрации Al в сплаве почти на 10 мас.%, поэтому последующие плавки проводились с лигатурами, обеспечивающими дошихтовку расплава из расчета на 13,5 мас.% Al.

Рентгеновские спектры образцов, полученных ВИП без модификатора и с добавлением 1,5 об.% ZrO₂, представлены на рис. 6. Сплав характеризуется наличием 4 фаз: NiAl, Ni₂₀Al₃B₆, (Mo,Cr)B и HfB. Параметр решетки фазы NiAl после ВИП не изменился, и его зависимость от количества ZrO₂ в сплаве не выявлена. Примечательно, что с ростом содержания ZrO₂ от 0 до 1,5 об.% наблюдается значимое увеличение параметра решетки фазы HfB с 4,595 до 4,624 Å, а также общее ее содержание в сплаве (табл. 5).

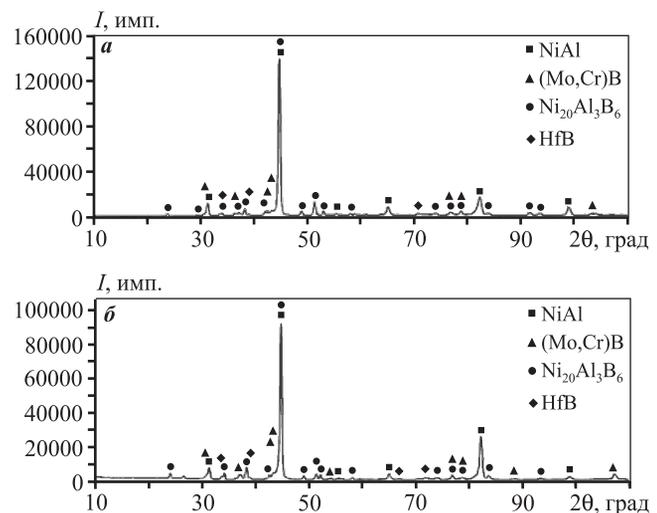


Рис. 6. Рентгеновские спектры образцов после ВИП

a – базовый сплав F-10H-3,
б – F-10H-3 + 1,5об.%ZrO₂

Таблица 4

Содержание газовых примесей и Al в образцах F-10H-3 до и после ВИП

Процесс	Al, мас.%	O, мас.%	N, мас.%
СВС-литье	12,9	0,301	0,0091
ВИП при 1600 °С, без легирования	3,1	0,014	0,0005
Легирование 11,5 мас.% Al, ВИП при 1600 °С	10,8	0,021	0,0005

Таблица 5

Результаты полуколичественного РФА сплава F-10H-3 после ВИП

Фаза	F-10H-3			F-10H-3 + 1,0об.%ZrO ₂			F-10H-3 + 1,5об.%ZrO ₂		
	Структурный тип	Мас. доля, %	Период <i>a</i> , Å	Структурный тип	Мас. доля, %	Период <i>a</i> , Å	Структурный тип	Мас. доля, %	Периоды, Å
NiAl	cP2/1	67,5	2,869	cP2/1	61,3	2,869	cP2/1	63,5	<i>a</i> = 2,869
Ni ₂₀ Al ₃ B ₆	cF116/1	26,9	10,532	cF116/1	34,5	10,530	cF116/1	29,6	<i>a</i> = 10,518
(Mo,Cr)B	oC8/2	5,3	–	oC8/2	3,7	–	oC8/2	6,1	<i>a</i> = 3,084 <i>b</i> = 8,247 <i>c</i> = 3,032
HfB	cF8/2	0,3	4,595	cF8/2	0,5	4,622	cF8/2	0,8	<i>a</i> = 4,624

Таблица 6
Результаты химического анализ на кислород и азот образцов F-10H-3 после ВИП

Состав образца, об.%	O, мас.%	N, мас.%
Базовый	0,023	0,0004
+ 0,5 ZrO ₂	0,007	0,0003
+ 1 ZrO ₂	0,006	0,0002
+ 1,5 ZrO ₂	0,005	0,0001

Практически важным является вопрос термодинамической стабильности оксида циркония в процессе переплава. По результатам химического анализа слитков после ВИП (табл. 6) с добав-

кой ZrO₂ содержание кислорода составляет менее 0,01 мас.%. Однако только за счет введения 1,5 об.% (1,34 мас.%) ZrO₂ его количество в сплаве должно быть не менее $1,34(2Ar_O/Ar_{ZrO_2}) = 0,35$ мас.%, что на 2 порядка превосходит экспериментальные данные. По-видимому, в процессе ВИП происходит восстановление оксида циркония, а сплав обогащается на $1,34(Ar_{Zr}/Ar_{ZrO_2}) = 0,99$ мас.% цирконием, активно реагирующим с прочими компонентами.

Несмотря на восстановление ZrO₂ в процессе плавки, наблюдается существенное модифицирование структуры слитка, зависящее от концентрации ZrO₂ в лигатуре, что подтверждается результатами РЭМ. Если в исходном сплаве фаза (Mo,Cr)B крис-

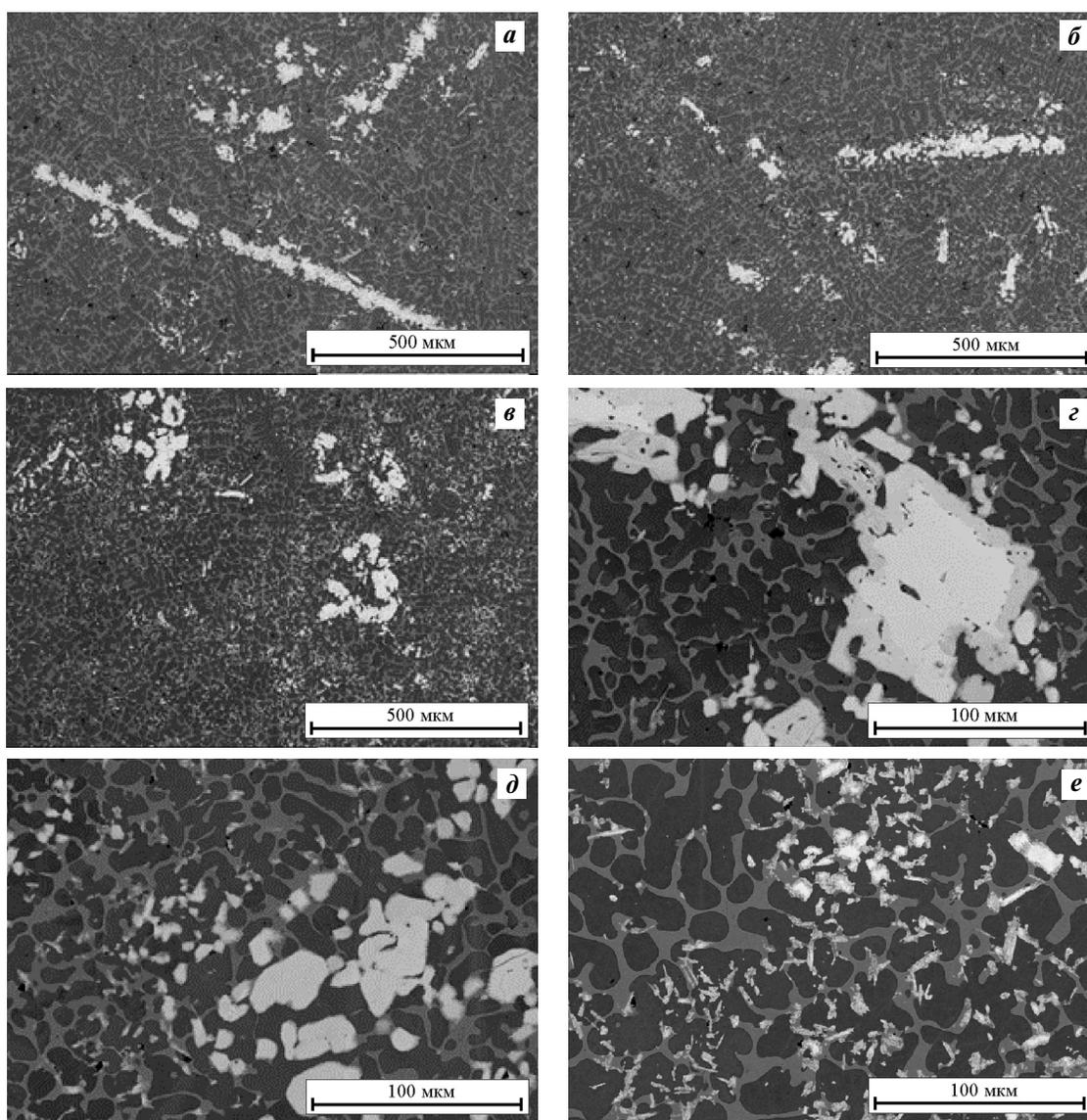


Рис. 7. Микроструктура сплавов после ВИП, легированных ZrO₂ в различных концентрациях, об. %: 0 (а, д), 1,0 (б, е), 1,5 (в, з)

а–в: увеличение 100[×], д–е – 500[×]

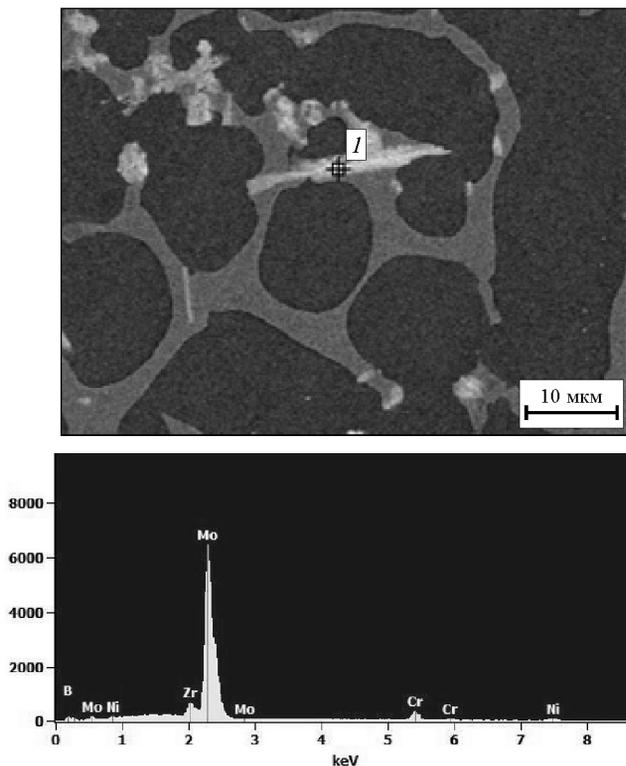


Рис. 8. Результаты локального МРСА в образце сплава F-10H-3, легированного 1 % ZrO_2

таллизуется преимущественно неравноосными частицами длиной до 600 мкм (рис. 7, а), причем распределена она достаточно неравномерно по объему материала, то в образце с 1,5 об.% ZrO_2 скопления (Mo,Cr)В имеют форму, близкую к равноосной, и не превышают в диаметре 200 мкм. Значительная доля этой фазы в модифицированном слитке кристаллизовалась равномерно распределенными по объему образца дисперсными выделениями размером менее 10 мкм (см. рис. 7, е). Результаты локального МРСА выявили наличие Zr в спектрах фазы (Mo,Cr)В (рис. 8). Это позволяет сделать предположение, что высокодисперсные частицы (Hf,Zr)В являются центрами кристаллизации для фазы (Mo,Cr)В.

Модифицирование сплава незначительно повлияло на абсолютное значение твердости: рост HV относительно базового образца не превосходит 15 ед., причем с увеличением концентрации легирующей добавки (ZrO_2) за счет равномерного распределения фазы (Mo,Cr)В наблюдается уменьшение стандартного отклонения от математического ожидания (рис. 9).

По результатам проведенных исследований из СВС-полуфабриката методом ВИП была изготовлена наномодифицированная заготовка длиной 530 мм и диаметром 57 мм, пригодная для дальней-

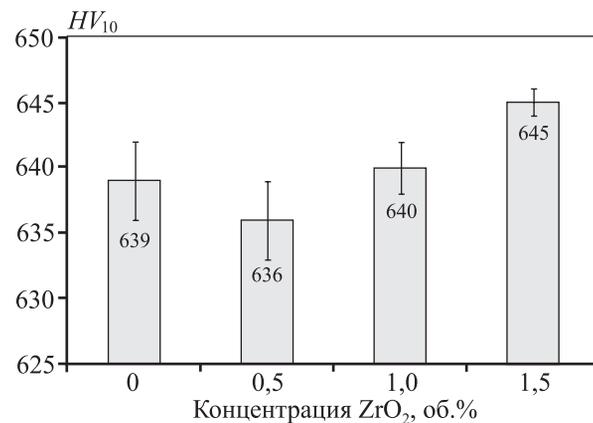


Рис. 9. Значения твердости образцов сплава в зависимости от концентрации в нем ZrO_2



Рис. 10. Внешний вид отливки электрода из наномодифицированного жаропрочного сплава на основе NiAl

шего получения гранул методом центробежного распыления (рис. 10).

Выводы

1. Методом СВС-литья изготовлен полуфабрикат из высокобористого сплава F-10H-3 на основе NiAl. Изучены микроструктура и фазовый состав сплава. Полуфабрикат имеет 4 структурных составляющих: NiAl, $Ni_{20}Al_3B_6$, (Mo,Cr)В и включения на основе Hf. Предложен механизм кристаллизации сплава.

2. В процессе вакуумного индукционного переплава (ВИП) происходит рафинирование сплава от газовых примесей (O, N), приводящее к уменьшению их концентрации более чем на порядок. Также наблюдается снижение содержания Al в сплаве на 10 мас.%, что требует дополнительного введения Al в расплав с целью корректировки состава.

3. После ВИП в микроструктуре сплава наблюдается неравномерное распределение фазы (Mo,Cr)В, кристаллизующейся в виде неравноосных зерен длиной до 600 мкм. Введение в расплав наномоди-

фикатора ZrO_2 в количестве от 0,5 до 1,5 об.% приводит к существенному измельчению зерен фазы (Mo,Cr)B. При этом значительная доля последней кристаллизуется равномерно распределенными по объему образца дисперсными выделениями размером менее 10 мкм. По результатам проведенных исследований выбрана оптимальная концентрация ZrO_2 , составившая 1,5 об.%.

4. Из СВС-полуфабриката методом ВИП изготовлена наномодифицированная заготовка из высокобористого сплава на основе NiAl, предназначенная для получения сферических гранул методом центробежного распыления. Сплав имеет высокую чистоту по газовым примесям (O — 0,005, N — 0,0001 мас.%) и обладает относительно равномерной структурой.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, соглашение № 14.578.21.0040, проект RFMEFI57814X0040, ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям научно-технологического комплекса России на 2014—2020 годы».

Литература

1. Murr L.E., Martinez E., Amato K.N. et al. Fabrication of Metal and Alloy Components by Additive Manufacturing: Examples of 3D Materials Science // J. Mater. Res. Technol. 2012. Vol. 1, № 1. P. 42—54.
2. Ahsana M. N., Pinkertona A.J., Moatb R.J. et al. A comparative study of laser direct metal deposition characteristics using gas and plasma-atomized Ti—6Al—4V powders // Mater. Sci. Eng. A. 2011. Vol. 528, № 25-26. P. 7648—7657.
3. Береснев А.Г., Логунов А.В., Логачева А.И. и др. Жаропрочные сплавы, получаемые методом металлургии гранул // Авиакосмическая техника и технология. 2008. № 2. С. 35—40.
4. Логунов А.В., Береснев А.Г., Логачева А.И. Проблемы и перспективы применения металлургии гранул для ракетно-космической техники // Двигатель. 2008. № 2. С. 8—10.
5. Логачева А.И., Сентюринна Ж.А., Логачев И.А. Сферические порошки перспективных никелевых и титановых российского производства и аддитивные технологии производства изделий ответственного назначения из них // Сб. докл. 9-го Междунар. симп. «Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка». (Минск, Белоруссия, 8—10 апреля 2015 г.). Ч. 1. С. 146—152.
6. Frommeyer G., Rablbauer R. High Temperature Materials Based on the Intermetallic Compound NiAl Reinforced by Refractory Metals for Advanced Energy Conversion Technologies // Mater. Technol., Steel Res. Intern. 2008. Vol. 79, № 7. P. 507—512.
7. Westbrook J.H., Fleischer R.L. Intermetallic Compounds, Structural Applications of Intermetallic Compounds. Wiley, 2000. Vol. 3.
8. Gibson I., Rosen D.W., Stucker B. Additive Manufacturing Technologies: Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing. Springer Science and Business Media, 2009.
9. Pat. 100497700 (CN). NiAl—Cr(Mo) biphasic eutectic crystal intermetallic compound modified by Ta / Liu X., Gong S., Zhang Z., Tang L. 2007.
10. Merzhanov A.G. Self-propagating high temperature synthesis: Twenty years of search and findings // Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials / Eds. Z.A. Munir, J.B. Holt et al. N.Y.: VCH, 1990. P. 1—53.
11. Yukhvid V.I., Sanin V.N., Merzhanov A.G. The Influence of High Artificial Gravity on SHS Processes // Processing by Centrifugation / Eds. L.L. Regel, W.R. Wilcox. N.Y.: Kluwer Academic, 2001. P. 185—200.
12. Sanin V., Andreev D., Ikornikov D., Yukhvid V. Cast Intermetallic Alloys by SHS Under High Gravity // J. Acta Phys. Polonica. A. 2011. Vol. 120, № 2. P. 331—335.
13. Merzhanov A.G. The Chemistry of SHS // J. Mater. Chem. 2004. Vol. 14, № 12. P. 179—191.
14. Лякишев Н.П., Плинер Ю.Л., Игнатенко Г.Ф., Лаппо С.И. Аллюминотермия. М.: Металлургия, 1978.
15. Санин В.Н., Икорников Д.М., Юхвид В.И., Левашов Е.А. Центробежная СВС-металлургия литых сплавов на основе алюминиды никеля, высоколегированных бором // Цветные металлы. 2014. № 11. С. 83—88.
16. Campbell C.E., Boettinger W.J. Transient liquid-phase bonding in the Ni—Al—B system // Metal. Mater. Trans. A. 2000. Vol. 31, № 11. P. 2835—2847.
17. Кудін В.Г., Осіпов О.С., Білявіна Н.М. и др. Синтез бориду $Ni_{23-x}Al_xB_6$ реакційним спіканням в умовах високого тиску та температури // Доповіді Національної академії наук України. 2011. № 6. С. 97—101.
18. Sanin V.N., Ikornikov D.M., Andreev D.E. et al. Cast NiAl/Ni₂₀Al₃B₆ Composites by Centrifugal SHS // Intern. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2014. Vol. 23, № 4. P. 230—237.
19. Noebe R.D., Bowman R.R., Nathal M.V. Review of the Physical and Mechanical Properties and Potential Applications of the B2 Compound NiAl // NASA Technical Memorandum 105598. 1992. P. 126.

УДК 621.735.32

DOI dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-4-25-31

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНТАКТНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ ПРИ ОСАДКЕ ПРЯМОУГОЛЬНОЙ ПОЛОСЫ

© 2015 г. **Г.Л. Баранов**Уральский федеральный университет (УрФУ) им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
г. Екатеринбург*Статья поступила в редакцию 05.02.14 г., доработана 13.06.14 г., подписана в печать 20.06.14 г.*

Получены замкнутые аналитические решения задачи плоской деформации для контактных напряжений в зонах с переменными силами трения при осадке полосы из идеального жесткопластического материала. Установлено, что использование для зоны скольжения точного условия пластичности Мизеса вместо приближенного, записанного в главных напряжениях, с учетом трения по закону Кулона приводит к существенному (в 2–4 раза при $f > 0,2$) увеличению расчетной длины зоны скольжения. Для согласования теоретических результатов с экспериментальными предложен новый метод расчета контактных напряжений, при котором их распределения в зонах скольжения и застоя получены из решения задачи плоской деформации с использованием параболической аппроксимации условия пластичности. Найдены размеры зон скольжения и застоя в зависимости от показателей контактного трения. Определены условия появления пиков вблизи от торца полосы на эпюре нормальных напряжений. Показана возможность существования зон торможения при касательных контактных напряжениях, меньших предела текучести при чистом сдвиге τ_y . Уточнены формулы для определения усилия осадки.

Ключевые слова: осадка; контактные напряжения; условие пластичности; усилие осадки.

Closed analytical solutions of a plane strain problem for contact stresses in zones with variable friction forces for upsetting the strip made of ideal rigid-plastic material are derived. It is established that the use of the Mises exact plasticity condition for the slip zone instead of the approximate one written in principal stresses allowing for the Coulomb friction law leads to an essential (by a factor of 2–4 at $f > 0,2$) increase in the calculated slip zone length. To match the theoretical results with the experimental ones, a new method for calculating the contact stresses is proposed, in which their distributions in the slip and stagnation zones are derived from the solution of the plane strain problem using a parabolic approximation of the plasticity condition. The sizes of slip and stagnation zones are found depending on the characteristics of contact friction and conditions of appearance of the peaks near the strip end in the normal stress diagram are determined. The possibility of occurrence of retardation zones under tangent contact stresses lower than the yield point under simple shear τ_y are determined. Formulas for determining the upsetting force are refined.

Keywords: upsetting process, contact stresses, plasticity condition, upsetting force.

Введение

Распределение напряжений на контактной поверхности инструмента и заготовки при обработке металлов давлением оказывает существенное влияние на характер протекания технологических процессов и качество получаемых изделий [1]. Существующие модели контактного трения [2–6] не являются универсальными, их применение требует адаптации к конкретным условиям протекания процесса и согласования с результатами экспериментов.

При осадке полосы в условиях плоской деформации на контактной поверхности очага деформации в общем случае экспериментально установлено наличие трех характерных зон: скольжения, торможения и застоя [7]. В зоне скольжения у торца полосы контактные касательные напряжения возрастают, в зоне торможения — остаются постоянными и в зоне застоя — снижаются, обращаясь в нуль на оси симметрии полосы. Контактные нормальные напряже-

*Баранов Г.Л. — докт. техн. наук, профессор кафедры «Детали машин» УрФУ (622002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19).
Тел.: (343)375-46-94. Email: bargeleo@mail.ru.*

ния увеличиваются по направлению от торца к оси симметрии полосы. В ряде случаев на эпюрах нормальных напряжений наблюдаются пики вблизи от торца полосы.

При достаточной длине полосы анализ напряжений в процессе осадки сводится к решению задачи плоской деформации в прямоугольной системе координат. Дифференциальные уравнения равновесия в этом случае имеют вид

$$\frac{\partial \sigma_x}{\partial x} + \frac{\partial \tau}{\partial y} = 0, \quad (1a)$$

$$\frac{\partial \sigma_y}{\partial y} + \frac{\partial \tau}{\partial x} = 0. \quad (1б)$$

Условие пластичности для идеального жесткопластического материала выглядит следующим образом:

$$\sigma_x - \sigma_y = 2\tau_s \sqrt{1 - (\tau/\tau_s)^2}, \quad (2)$$

где τ_s — предел текучести при чистом сдвиге.

Точные решения системы уравнений (1) с условием (2) получены Прандтлем для зоны торможения. Для зон скольжения и застоя имеются либо численные методы [8–10], либо приближенные решения [11, 12]. При определении контактных напряжений в этих зонах широко применяется инженерный метод [7], суть которого заключается в том, что из двух уравнений равновесия рассматривается только (1a). Для его решения используются допущение о линейной зависимости касательных напряжений от координаты y и приближенное условие пластичности в главных напряжениях:

$$\sigma_x - \sigma_y = 2\tau_s.$$

Считается, что на контактной поверхности в зоне скольжения касательные напряжения изменяются по закону Кулона. При достаточной ширине полосы $2a$ в конце зоны скольжения они достигают значения τ_s . В зоне застоя длиной $2h$ (где h — половина толщины полосы) касательные напряжения пропорциональны расстоянию от оси симметрии полосы.

Отметим основные недостатки существующей модели расчета контактных напряжений:

— отсутствует оценка погрешности от замены точного условия пластичности приближенным;

— применение закона Кулона для зоны скольжения не обеспечивает обращения в нуль касательных напряжений на торце полосы и не объясняет наличия в этой зоне пиков на эпюре нормальных напряжений;

— допущение о том, что в зоне торможения независимо от наличия или отсутствия смазки касательные напряжения равны τ_s , не согласуется с результатами экспериментов [7];

— для зоны застоя отсутствуют обоснования использования линейного закона изменения касательных напряжений и выбора длины зоны.

Целью данной работы являлось создание методики расчета контактных напряжений при осадке прямоугольной полосы, снимающей вышеперечисленные ограничения, и на ее основе проведено уточнение существующих зависимостей для определения усилия осадки.

Контактные напряжения при использовании закона трения Кулона

Оценим погрешность, связанную с использованием приближенного условия пластичности в рамках существующей модели. Допуская на основании решения Прандтля, что касательные напряжения в зоне скольжения линейно зависят от координаты y , представим их в следующем виде:

$$z = \tau/\tau_s = (y/h)\sin\Phi, \quad (3)$$

где Φ — функция, зависящая только от x .

Из условия пластичности (2) выразим σ_x , подставим в уравнение (1a) и выполним преобразования:

$$\frac{\partial \sigma_y}{\tau_s \partial x} + 2 \frac{\partial \sqrt{1-z^2}}{\partial x} + \frac{\sin \Phi}{h} = 0. \quad (4)$$

Введем следующие обозначения для относительных контактных напряжений: $p = -\sigma_y/\tau_s$, $z_k = z$ при $y = h$. Примем, что контактные напряжения в зоне скольжения подчиняются закону трения Кулона:

$$z_k = fp, \quad (5)$$

где f — коэффициент трения.

Подставим в уравнение (4) $y = h$, $z = z_k = \sin\Phi$ и с учетом (5) получим после преобразований следующее дифференциальное уравнение для определения Φ :

$$\Phi'(\cos\Phi + 2f\sin\Phi) = (f\sin\Phi)/h, \quad (6)$$

где $\Phi' = d\Phi/dx$.

Его решение представим в виде

$$(\ln z_k)/f + 2\arcsin z_k = x/h + C_1, \quad (7)$$

где C_1 — произвольная постоянная.

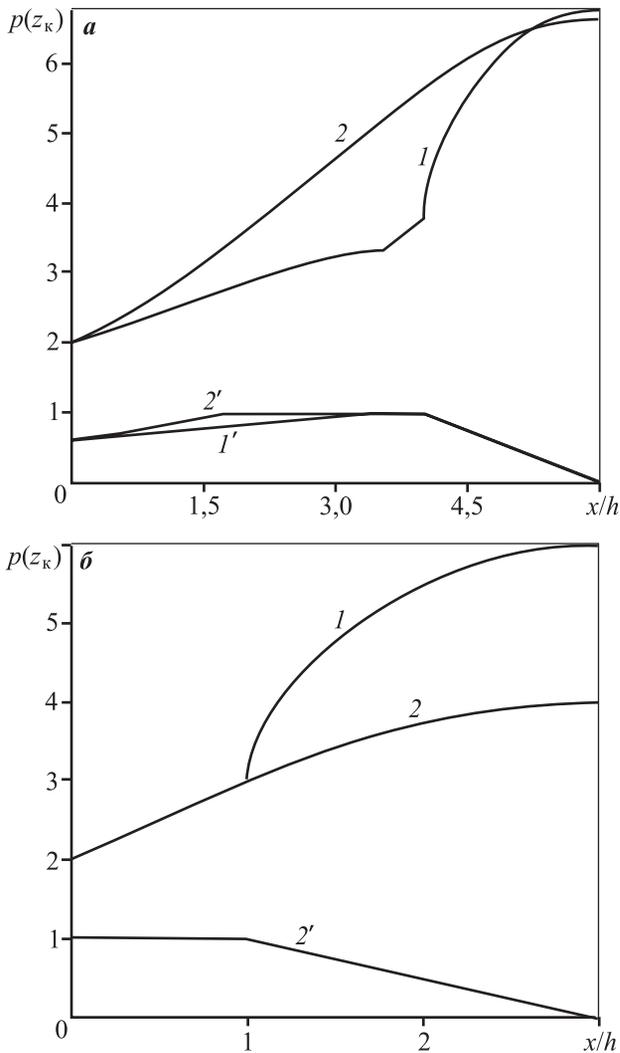


Рис. 1. Эпюры контактных напряжений при использовании закона Кулона в зоне скольжения и линейной зависимости $\tau(x)$ в зоне застоя
a – при наличии зоны скольжения для $f=0,3$
б – при ее отсутствии
1 и 1' – эпюры p и z_k для точного условия пластичности
2 и 2' – полученные инженерным методом

Начало координат для зоны скольжения совместим с левым торцом полосы. Величину C_1 найдем из граничного условия

$$z_k = z_0 = fp_0 \quad \text{при } x = 0,$$

где p_0 – относительное контактное напряжение на торце. Отсюда

$$C_1 = (\ln z_0)/f + 2 \arcsin z_0.$$

Максимальная возможная ширина зоны скольжения (L_c) определяется по уравнению (7) из условия $z_k = 1$:

$$\psi = 0,5L_c/h = 0,5(\pi - C_1). \tag{8}$$

В этом случае напряжение на границе зон скольжения и торможения определим по формуле

$$p_1 = 1/f.$$

Результаты расчета ψ при $p_0 = 2$ приведены ниже:

f	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
ψ	9,42	3,45	1,78	0,92	0

Примем, следуя работе [7], ширину зоны застоя $L_3 = 2h$. Зона торможения на эпюре касательных контактных напряжений может появиться при выполнении условия $a > L_c + L_3$. Если $a < L_c + L_3$, то при $a > L_3$, с учетом допущения о постоянстве ширины зоны застоя, ширина зоны скольжения уменьшится до значения $L_{c1} = a - L_3$. В этом случае давление p_1 на границе зон застоя и скольжения определим из решения уравнения (7), которое после подстановки $x = L_{c1}$ и преобразований запишем в виде

$$(\ln \theta)/f + 2 \arcsin \theta = a_0 - 2 + C_1, \tag{9}$$

где $a_0 = a/h$, $\theta = pf$.

Параметр θ показывает, во сколько раз усилие p_1 на границе зоны скольжения для двухзонной эпюры меньше, чем для трехзонной.

Анализ эпюр нормальных напряжений в зоне скольжения показал, что замена условия пластичности в главных напряжениях условием (2) качественно изменяет характер эпюр (рис. 1, *a*). При $f > 0,25$ вогнутая форма эпюры сменяется выпуклой. На границе с зоной торможения при $x = L_c$ производная dp/dx обращается в нуль. Длина зоны скольжения, рассчитанная по предложенной методике, при $f < 0,15$ практически не отличается от полученной инженерным методом. С ростом коэффициента трения отношение указанных длин (γ) существенно возрастает: $\gamma \approx 2$ при $f = 0,3$, $\gamma \approx 4$ при $f = 0,4$.

Контактные напряжения в зоне застоя

Начало координат расположим на расстоянии $2h$ от оси симметрии полосы. Принимая на основании [7], что в этой зоне касательные напряжения линейно зависят от координат x и y , обращаясь в нуль на осях симметрии полосы, запишем для трехзонной эпюры

$$z = \tau/\tau_s = y/h (1 - 0,5x/h).$$

В соответствии с уравнением (1а) продифференцируем τ по y , выразим σ_x через σ_y из условия пластичности (2) и с учетом принятых обозначений при $y = h$ получим после преобразований выражение для определения контактных нормальных напряжений:

$$p = 2\sqrt{1 - (1 - 0,5x_1)^2} + x_1(1 - 0,25x_1) + C_2, \quad (10)$$

где $x_1 = x/h$, $C_2 = p_2$ — произвольная постоянная, определяемая из следующего условия на границе зон торможения и застоя: $p = p_2$ при $x = 0$. Зависимости $p(x)$ для двухзонных эпюр приведены в работе [13].

Как следует из выражения (10), на границе с зоной торможения производная $dp/dx \rightarrow \infty$. Максимальное контактное напряжение (p_{\max}) в этой зоне действует на оси симметрии полосы при $x_1 = 2$. На основании (10) имеем $p_{\max} = p_2 + 3$, а при расчете инженерным методом $p_{\max} = p_2 + 1$. Таким образом, использование точного условия пластичности приводит к увеличению прироста нормального контактного напряжения в зоне застоя в 3 раза. В результате для небольших значений a_0 при отсутствии зоны скольжения заметно возрастает усилие осадки. Например, для очага деформации по рис. 1, б при $a_0 = 3$ это повышение достигает 30 %.

В завершение этого раздела статьи отметим, что использование произвольно выбранных зависимостей контактных касательных напряжений на участках с переменными силами трения (закона Кулона в зоне скольжения и линейного закона в зоне застоя) приводит к эпюрам нормальных напряжений с резкими изломами на границах зон при наличии зоны торможения. Такая форма эпюр не подтверждается экспериментально. Полученные зависимости (7) и (10) позволяют усовершенствовать методику расчета контактных напряжений и оценить погрешность от замены точного условия пластичности приближенным, записанным в главных напряжениях, однако в рамках принятых допущений они не дают возможность избавиться от описанных во введении недостатков, присущих существующей модели расчета.

Разработка новой методики расчета контактных напряжений

Очевидно, что закон изменения касательных напряжений следует выбирать из решения системы уравнений равновесия (1) совместно с условием пластичности (2). Указанная система путем исклю-

чения нормальных напряжений сводится к одному уравнению относительно $z = \tau/\tau_s$ [7]:

$$\pm 2 \frac{\partial^2 \sqrt{1-z^2}}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 z}{\partial y^2}. \quad (11)$$

В работе [14] показано, что при аппроксимации кривой пластичности Мизеса участками параболы по формуле

$$\eta = \sqrt{1-z^2} \approx A_i - B_i z^2$$

решением уравнения (11) является выражение

$$z = \tau/\tau_s = \pm (y/h) \mu \operatorname{th} K_i (x - S_i), \quad (12)$$

где A_i и B_i — постоянные коэффициенты, определяемые положением участка аппроксимации на кривой пластичности; $\mu = \tau_{\max}/\tau_s$ — показатель трения; τ_{\max} — наибольшее касательное напряжение на контактной поверхности; $K_i = 4\mu B_i/h$; S_i — произвольная постоянная. Здесь и далее в случае использования знаков (\pm) или (\mp) верхний знак относится к участку возрастания касательных напряжений, нижний — их убывания.

Нормальные контактные напряжения получим из уравнения (1а), подставляя в него τ из формулы (12), σ_x из (2) и выполнив преобразования:

$$p = G_i + 2\sqrt{1 - \mu^2 \operatorname{th}^2 \lambda_i} \pm (0,25/B_i) \ln(\operatorname{ch} \lambda_i), \quad (13)$$

где G_i — произвольная постоянная; $\lambda_i = K_i(x - S_i)$.

Как показано в работе [14], при $\operatorname{th} \lambda_i \rightarrow 1$ зависимость (13) сводится к решению Прандтля: $p = D + \mu x/h$ (здесь D — произвольная постоянная). Поэтому при использовании функций (12) для описания касательных напряжений нет необходимости в рассмотрении специально выделенной зоны торможения. Она получается естественным образом при расчете по формуле (12) в случае $\operatorname{th} \lambda_i \rightarrow 1$.

Таким образом, с точки зрения математического описания эпюра контактных касательных напряжений состоит из двух участков: возрастания и убывания. В средней части эпюры при достаточной ширине полосы изменение касательных напряжений пренебрежимо мало, и внешне эта часть эпюры выглядит как участок с постоянными касательными напряжениями.

Рассмотрим порядок формирования эпюры контактных напряжений для участка возрастания касательных напряжений. Начало координат совместим с торцем полосы. Граничное условие на торце для касательных напряжений представим в виде $\tau = 0$ при $x = 0$. Нормальные напряжения p_0 при $x = 0$ оп-

ределим из условия отсутствия нормальной силы на торце [15]:

$$p_0 = 2(1 + \mu^2/3).$$

На первом участке аппроксимации при малых τ имеем: $i = 1$, $B_1 = 0,5$, $S_1 = 0$, $K_1 = 4\mu B_1/h$, $\lambda_1 = 2\mu x/h$, $G_1 = p_0 - 2$. Примем, что этот участок заканчивается при $z = z_1$, а второй, соответственно, при $z = z_2$. Тогда для второго участка на основании [15] запишем

$$B_2 = \frac{1}{\sqrt{1-z_1^2} + \sqrt{1-z_2^2}}. \quad (14)$$

Длину первого участка определим из (12) при $y = h$ и $z = z_1$:

$$x_1 = (0,5/K_1) \ln[(\mu + z_1)/(\mu - z_1)] + S_1. \quad (15)$$

Нормальные напряжения в его конце найдем из (13):

$$p_1 = G_1 + 2\sqrt{1-z_1^2} \mp (0,125/B_1) \ln[1 - (z_1/\mu)^2]. \quad (16)$$

Произвольные постоянные S_2 и G_2 для второго участка вычислим из условия равенства нормальных и касательных напряжений на границе обоих участков:

$$S_2 = x_1 + B_1(S_1 - x_1)/B_2,$$

$$G_2 = G_1 \pm 0,125(1/B_2 - 1/B_1) \ln[1 - (z_1/\mu)^2]. \quad (17)$$

Заменяя в формулах (14)–(17) индекс 1 на i , а 2 на $i + 1$, получим рекуррентные соотношения для анализа контактных напряжений в случае i участков аппроксимации кривой пластичности.

Зависимости (12) для расчета касательных напряжений на участках их возрастания и убывания отличаются только знаком. Введение новой независимой переменной $u = -x$ и совмещение начала координат с осью симметрии полосы позволяют определять касательные напряжения на участке убывания по той же методике, что и на участке возрастания.

Рассмотрим порядок построения эпюры нормальных напряжений. Разбиваем контактную поверхность очага деформации от оси симметрии до торца полосы на две равные по длине зоны. Для первой от торца зоны (зоны возрастания касательных напряжений) строим по описанной выше методике эпюру нормальных напряжений от торца полосы до точки с координатой $x = 0,5a$. Соответствующее этой точке относительное нормальное напряжение обозначим p_{a1} .

Далее переходим к зоне убывания касательных напряжений. Для первого от оси симметрии полосы участка аппроксимации в этой зоне запишем $u = 0$, $G_1 = p_m - 2$, где p_m — произвольная постоянная, равная неизвестному напряжению на оси симметрии полосы. Принимая $p_m = 0$, последовательно для каждого участка аппроксимации кривой пластичности определяем нормальные напряжения, начиная от оси симметрии полосы и заканчивая в точке с координатой $u = 0,5a$. Напряжение в этой точке обозначим p_{a2} .

Расчет нормальных напряжений для зоны убывания касательных напряжений выполняем так же, как для зоны возрастания. Отличие будет лишь в знаке перед последним членом в формулах (13), (16) и (17). При известных значениях p_{a1} и p_{a2} определяем $p_m = p_{a1} - p_{a2}$, пересчитываем нормальные напряжения в этой зоне при новом значении p_m и достраиваем недостающую часть эпюры нормальных напряжений.

На рис. 2 представлены эпюры контактных касательных напряжений, построенные по разработанной методике. Анализ результатов их расчета позволил установить следующее.

Полученные эпюры состоят из двух зон: возрастания и убывания, которые симметричны относительно точки, отстоящей на расстоянии $0,5a$ от торца полосы, длина каждой зоны равна $0,5a$. В пределах каждой из них выделим участок, на котором относительные касательные напряжения меняются в диапазоне $0 \leq z_k \leq 0,99\mu$, и для зоны возрастания z_k назовем его «участком скольжения», для зоны убывания — «участком застоя». Длины участков скольжения (L_c) и застоя (L_3) равны между собой, пропорциональны высоте h и уменьшаются с ростом μ :

μ	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
L_c/h	6,54	3,14	1,94	1,26	0,72

На участке контактной поверхности длиной $L_T = a - L_c - L_3$ изменение касательных напряжений не превышает 1 %. Назовем этот участок «зоной торможения». Эпюры нормальных контактных напряжений в зонах возрастания и убывания касательных напряжений существенно отличаются друг от друга. Нормальное напряжение на торце полосы достигает максимального значения $p_0 = 2,67$ при $\mu = 1$. При изменении показателя трения в диапазоне $0,6 \leq \mu \leq 1$ с ростом x напряжение p уменьшается, достигая минимального значения p_{\min} при $x \approx 0,82h$.

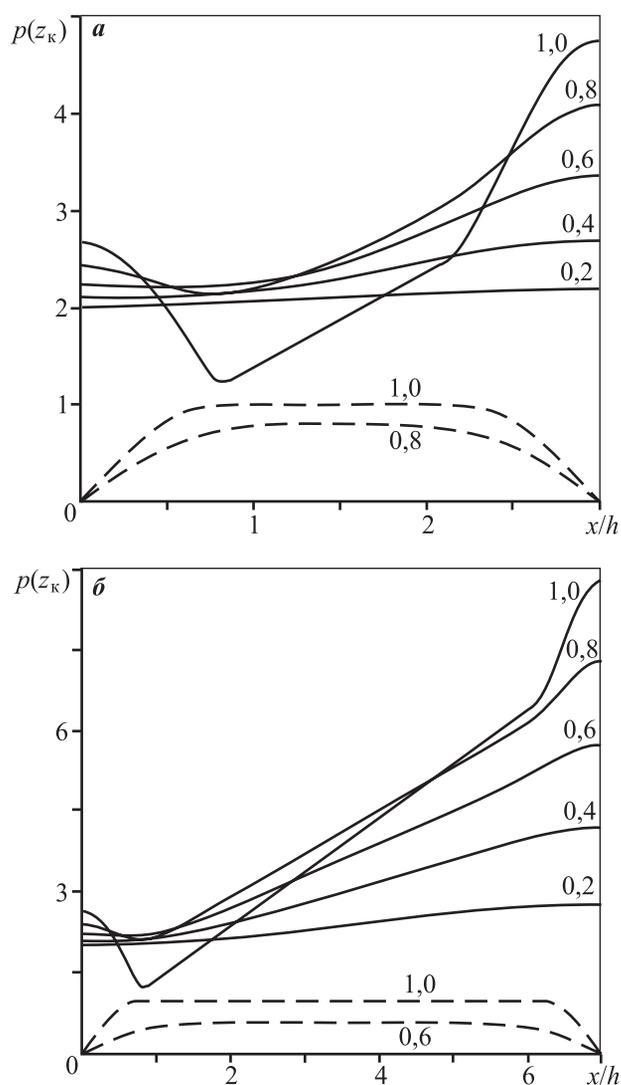


Рис. 2. Эпюры контактных напряжений, полученные предложенным методом
 а – $a_0 = 3$, б – 7
 Штриховые кривые – эпюры касательных напряжений, сплошные – эпюры нормальных напряжений
 Цифры у кривых – значения показателя трения μ

Наименьшее значение $p_{\min} = 1,25$ соответствует $\mu = 1$. С уменьшением μ величина p_{\min} возрастает: так, при $\mu = 0,8$ получили $p_{\min} = 2,15$. При $\mu \leq 0,55$ пики на эпюре нормальных напряжений вблизи от торца полосы не наблюдаются, с ростом x напряжения p монотонно увеличиваются от p_0 на торце до p_m на оси симметрии полосы.

Изменение нормальных напряжений в зоне застоя зависит от μ : так, при $\mu = 1$ величина $\Delta p = p_m - p_3 = 2,15$, а при $\mu = 0,8$ значение $\Delta p = 1,37$ (здесь p_3 – относительное нормальное напряжение при $u = L_3$). Зона торможения появляется при выполнении усло-

вия $a > L_c + L_3$. Зависимость $p(x)$ в этой зоне близка к линейной:

$$p = D + \mu x/h.$$

При сравнительно небольших значениях показателя трения кривую пластичности для всего очага деформации можно заменить одним участком аппроксимации. В этом случае $B_i = 0,5$, и формулы для расчета контактных напряжений на основании (12) и (13) преобразуем следующим образом:

$$z_k = \pm \mu \operatorname{th} \lambda_i, \tag{18}$$

$$p = G_i + 2\sqrt{1 - \mu^2 \operatorname{th}^2 \lambda_i} \pm 0,5 \ln(\operatorname{ch} \lambda_i). \tag{19}$$

Здесь $\lambda_i = 2\mu x/h$ и $G_i = p_0 - 2$ для зоны возрастания z_k ; $\lambda_i = 2\mu u/h$ и $G_i = p_m - 2$ для зоны убывания z_k .

Длины зон L_c и L_3 определим из условия $\operatorname{th} \lambda_i = 0,99$:

$$L_c = L_3 = 0,5h\lambda_i/\mu = 1,32h/\mu.$$

Величину p_m найдем из условия равенства нормальных напряжений на границе зон возрастания и убывания z_k . Указанное условие на основании формулы (19) после преобразований представим в виде

$$p_m = p_0 + \ln [\operatorname{ch}(\mu a_0)].$$

Сопоставление результатов расчета L_c и p_m при замене кривой пластичности одним и двадцатью участками аппроксимации позволило установить, что для $\mu < 0,5$ погрешность от использования приближенных формул не превышает 1 %.

Результаты и их обсуждение

Разработанная методика расчета контактных напряжений позволяет уточнить среднее давление p_{cp} в формуле для определения усилия осадки:

$$P = 2aLp_{cp},$$

где L – длина полосы.

При $a > L_c + L_3$ зависимость $p_{cp}(a_0)$ на основании результатов расчета представим в виде

$$p_{cp} = 2\tau_s(0,25\mu a_0 + H_1 + H_2/a_0), \tag{20}$$

где H_1 и H_2 – коэффициенты, зависящие от μ :

μ	0,4	0,6	0,8	0,9	1,0
H_1	0,8	0,76	0,67	0,55	0,19
H_2	0,063	0,28	0,42	0,52	0,9

Из анализа зависимости усилия осадки от показателя трения следует, что при $2 < a_0 < 4$ максимальное значение p_{cp} соответствует $\mu \approx 0,85$ и превосходит p_{cp} при $\mu = 1$ на 12–15 %. С ростом a_0 максимум p_{cp} смещается в направлении увеличения μ : так, для $a_0 = 7$ он достигается при $\mu = 0,94$.

Сопоставление полученных результатов с расчетным значением p_{cp} , полученным в работе [7] при $f = 0,5$ и $a_0 = 3$, показало, что произвольный выбор длины зоны застоя, характера изменения контактных напряжений в этой зоне и граничных условий на торце полосы в сочетании с приближенным условием пластичности приводит к завышению усилия осадки более чем на 20 %. При увеличении a_0 влияние зон с переменными силами трения на усилие осадки снижается, и различие в результатах расчета p_{cp} по этим методикам также становится меньше.

Заключение

Получены новые замкнутые аналитические решения задачи плоской деформации для контактных напряжений в зонах с переменными силами трения при осадке полосы из идеального жесткопластического материала. Установлено, что использование условия пластичности Мизеса (2) для зоны скольжения с учетом трения по закону Кулона приводит к такой зависимости контактных напряжений от координаты x , производная от которой обращается в нуль в конце зоны скольжения при $\tau = \tau_s$. Расчетная длина этой зоны для $f > 0,2$ в несколько раз превышает длину, полученную инженерным методом.

В случае линейной зависимости касательных напряжений от координаты x в зоне застоя производная dp/dx на границе с зоной торможения обращается в бесконечность. Приращение нормального напряжения в этой зоне уменьшается в 3 раза при замене точного условия пластичности приближенным по инженерному методу. Построенные по полученным зависимостям эпюры нормальных напряжений имеют резкие изломы на границах зон, что экспериментально не подтверждается.

Для согласования теоретических и экспериментальных результатов предложен новый метод расчета контактных напряжений при осадке полосы. Его суть заключается в том, что распределения контактных напряжений в зонах с переменными силами трения получены из решения задачи плос-

кой деформации с использованием параболической аппроксимации условия пластичности. Найдены размеры зон скольжения и застоя в зависимости от показателей контактного трения. Определены условия появления пиков вблизи торца полосы на эпюре нормальных напряжений. Показана возможность существования зон торможения при касательных контактных напряжениях, меньших τ_s . Уточнены формулы для определения усилия осадки.

Литература

1. *Сторожев М.В., Попов Е.А.* Теория обработки металлов давлением. М.: Машиностроение, 1977.
2. *Леванов А.Н., Колмогоров В.Л., Буркин С.П.* и др. Контактное трение в процессах обработки металлов давлением. М.: Metallurgy, 1976.
3. *Tan X.* // Tribology Intern. 2002. Vol. 35. P. 385.
4. *Wilson W.* // J. Eng. Industry. 1995. Vol. 117. P. 202.
5. *Torrance A.A., Galligan J., Liraut G.* // Wear. 1997. Vol. 212. P. 213.
6. *Levanov A.N.* // J. Mater. Proc. Technol. 1997. Vol. 72. P. 314.
7. *Унксов Е.П.* Инженерная теория пластичности. М.: Машгиз, 1959.
8. *Соколовский В.В.* Теория пластичности. М.: Высш. шк., 1969.
9. *Дильман В.Л., Носачева А.И.* Анализ напряженно-деформированного состояния неоднородной пластической полосы // Вестн. Юж.-Ур. гос. ун-та. 2012. № 34. С. 11–15.
10. *Воронцов А.Л., Хациев Ю.Х.* Анализ задач об осадке, волочении и прессовании полосы // Инж. журн. с прил. 2014. № 59. С. 10–16.
11. *Малинин Н.Н.* Технологические задачи пластичности и ползучести. М.: Высш. шк., 1979.
12. *Смирнов В.С.* Теория обработки металлов давлением. М.: Metallurgy, 1973.
13. *Баранов Г.Л.* Анализ контактных напряжений в зоне очага пластической деформации со знакопеременными силами трения // Изв. вузов. Чер. металлургия. 2015. № 3. С. 192–195.
14. *Баранов Г.Л.* Анализ напряженного состояния в плоских задачах пластического течения // Изв. вузов. Чер. металлургия. 1984. № 10. С. 71–75.
15. *Баранов Г.Л.* Применение параболической аппроксимации условия пластичности для анализа напряженного состояния при осадке прямоугольной полосы // Кузн.-штамп. пр-во. ОМД. 2012. № 11. С. 3–8.

УДК 621.777:621.771.22

DOI dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-4-32-37

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СВОЙСТВ МЕТАЛЛА ПРИ СОВМЕЩЕННОЙ ОБРАБОТКЕ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ АІ–РЗМ НА ОСНОВЕ ПОЭТАПНОЙ ОЦЕНКИ ИХ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

© 2015 г. С.Б. Сидельников, Н.Н. Загиров, Е.С. Лопатина, Р.И. Галиев,
Э.А. Рудницкий, Д.С. Ворошилов, А.С. Сидельников

Институт цветных металлов и материаловедения Сибирского федерального университета
(ИЦМиМ СФУ), г. Красноярск

Статья поступила в редакцию 24.12.13 г., доработана 27.02.14 г., подписана в печать 12.03.14 г.

Приведены данные экспериментальных исследований по определению механических свойств длинномерных деформируемых полуфабрикатов в виде прутков и проволоки из сплавов алюминия с редкоземельными металлами, полученных с использованием методов совмещенной обработки. Применение совмещенной технологии литья, прокатки и прессования дает возможность увеличить прочность горячепрессованных прутков в среднем на 15–20 % по сравнению с совмещенными процессами прокатки и прессования литой заготовки, полученной в электромагнитном кристаллизаторе. Показано также, что уменьшение содержания РЗМ в сплаве приводит к снижению прочностных и повышению пластических характеристик. При этом, варьируя величиной суммарной степени деформации при волочении и применяя отжиги, можно управлять уровнем физико-механических характеристик конечной продукции.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, редкоземельные металлы, литье, прокатка, прессование, совмещенные методы, механические свойства, пластичность, прочность.

The data of experimental studies on determining the mechanical properties of long-length deformed semifinished products in a form of bars and wire made of alloys of aluminum with rare-earth metals, which are fabricated using the combined treatment methods, are presented. The application of the combined technology of casting, rolling, and pressing makes it possible to increase the strength of hot-extruded rod by 15–20 % on average compared with combined rolling–extruding the cast billet formed in an electromagnetic crystallizer. It is also shown that a decrease in the REM content in the alloy leads to the strength reduction and an increase in plastic characteristics. Herewith, it is possible to control the level of physicommechanical characteristics of the final product varying the summary deformation ratio during drawing and applying annealing.

Keywords: aluminum alloys, rare-earth metals, casting, rolling, extruding, combined methods, mechanical properties, plasticity, strength.

Введение

В настоящее время одной из актуальных задач при изготовлении продукции электротехнического назначения является разработка новых технологий совмещенной обработки для получения длинномерных полуфабрикатов в виде прутков, проволоки или катанки из алюминиевых сплавов, содержащих редкоземельные металлы.

Анализ научно-технической литературы [1–11] показал, что присутствие РЗМ в АІ-сплавах ведет к улучшению их характеристик: повышаются жаропрочность, устойчивость к коррозии, вязкость сплава и физико-химические свойства в целом.

Авторами [12, 13] предложены новые сплавы, имеющие в своем составе различные редкоземель-

Сидельников С.Б. – докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой обработки металлов давлением ИЦМиМ СФУ (660025, г. Красноярск, ул. Красноярский рабочий, 95). Тел.: (8391) 206-37-31. E-mail: sbs270359@yandex.ru.

Загиров Н.Н. – канд. техн. наук, доцент той же кафедры. E-mail: kafOMD_1@mail.ru.

Галиев Р.И. – канд. техн. наук, доцент той же кафедры. E-mail: gri1979@mail.ru.

Рудницкий Э.А. – канд. техн. наук, доцент той же кафедры. E-mail: edvard.ru24@gmail.com.

Ворошилов Д.С. – канд. техн. наук, ст. преподаватель той же кафедры. E-mail: sibdrug@mail.ru.

Лопатина Е.С. – канд. техн. наук, доцент кафедры материаловедения и термической обработки металлов ИЦМиМ СФУ. E-mail: chudo_lyuda@mail.ru.

Сидельников А.С. – ассистент кафедры литейного производства ИЦМиМ СФУ. E-mail: andsidelnikov@yandex.ru.

ные металлы, что позволило варьировать механические и электрофизические свойства.

Применяемые на данный момент методы производства такого рода изделий имеют ряд недостатков, основным из которых является низкая пластичность сплавов системы Al—PЗМ, особенно высоколегированных. Для изготовления проволоки из таких материалов в 1980-х годах применялась многоступенчатая технология, разработанная в ВИЛСе (г. Москва), включающая 17 технологических переделов, в том числе литье гранул, дегазацию, спекание гранул, прессование и последующее волочение до заданного размера с промежуточными отжигами [9, 10]. Альтернативой ей могут стать методы совмещенной обработки, когда последовательно осуществляются литье заготовки в электромагнитный кристаллизатор (ЭМК) [11] и ее обработка путем совмещенной прокатки—прессования (СПП), а в случае использования жидкого металла в одном цикле сочетаются процессы литья, кристаллизации и деформации металла, и этот способ известен как метод совмещенного литья, прокатки и прессования (СЛИПП) [14].

Проведенные ранее исследования показали, что применение способов совмещенной обработки для мягких сплавов алюминия не вызывает особых трудностей и может быть реализовано в промышленном варианте [14]. Однако получение пресс-изделий из сплавов, имеющих малую пластичность, требует специальных исследований формоизменения и свойств металла. Так, в работе [15] было экспериментально установлено, что для формирования требуемой заготовки диаметром 17 мм методом литья в ЭМК под последующую обработку СПП (при содержании в сплаве 7 % PЗМ) необходимо чтобы при реализации процесса средняя скорость литья составляла 7 мм/с, а температура расплава — 750÷780 °С.

Единой универсальной технологической цепочки операций, позволяющей с наименьшими энерго- и трудозатратами сформировать у получаемой продукции заданного типоразмера необходимый комплекс физико-механических свойств, не существует. Поэтому целью работы являлись:

— поэтапное изучение характера формирования и изменения прочностных и пластических характеристик металла заготовки из сплавов системы Al—PЗМ;

— оценка их термостойкости при осуществлении отдельных операций, входящих в обобщенную вариативную технологическую схему производства длинномерных полуфабрикатов;

— разработка на основе полученных результатов практических рекомендаций по выбору наиболее рационального варианта реализации технологической схемы в зависимости от требований, предъявляемых к тому или иному виду продукции.

Исходные материалы и методика эксперимента

Для прогнозирования поведения металла в ходе процесса СПП с точки зрения его принципиальной реализуемости из полуфабрикатов, полученных из алюминиевого сплава с содержанием PЗМ 7 % (ТУ 1-809-1038-96), вытачивали образцы размерами, удовлетворяющими ГОСТ 1497-84 и ГОСТ 9651-84 (для испытаний при комнатной и повышенных до 1200 °С температурах соответственно). Растяжение этих образцов до момента разрыва проводили на универсальной электромеханической испытательной машине LFM400, оборудованной стационарной печью для их нагрева до заданной температуры ($t = 20, 200, 350, 450, 500$ и 550 °С), которая в ходе эксперимента поддерживалась постоянной. Такой диапазон изменения t обусловлен потенциально возможными температурными условиями осуществления процесса СПП. Скорость перемещения подвижного захвата испытательной машины варьировали на двух уровнях: $v = 20$ и 100 мм/мин.

В ходе испытаний для каждого значения t и v строили графики зависимости $\sigma_T(\epsilon)$ (где σ_T — напряжение текучести, определяемое как отношение усилия деформирования (P) к начальной площади поперечного сечения образца (F_0); $\epsilon = \ln l/l_0$ — величина логарифмической степени деформации, рассчитываемая по соотношению текущей (l) и начальной (l_0) длин рабочей зоны образца).

Кроме того, для каждого случая определяли предельное значение напряжения текучести, равное временному сопротивлению разрыву (σ_B), и относительное удлинение (δ). Доверительный интервал при оценке σ_B составил ± 5 МПа, а при определении δ — $\pm 0,2$ %.

Исследования микроструктуры полученных образцов литых и деформированных полуфабрикатов проводили на световом микроскопе Axio Observer. Alm («Carl Zeiss», Германия) и растровом электронном сканирующем микроскопе EVO 50 («Carl Zeiss») с энергодисперсионным микроанализатором Inca Energy 350.

Результаты исследований и их обсуждение

Результаты механических испытаний образцов (σ_T и σ_B) представлены на рис. 1 и в табл. 1. Анализ этих данных показывает, что, как и следовало ожидать, с повышением температуры происходит практически пропорциональное снижение прочностных характеристик литой заготовки, причем чем больше скорость деформирования, тем несколько выше уровень прочности материала (ср. рис. 1, а и б). До температур ~ 350 °С этот показатель, в зависимости от скорости растяжения, не превышает значений $\sigma_B = 170\div 180$ МПа, а при $t = 500$ °С падает до $\sigma_B = 100\div 110$ МПа.

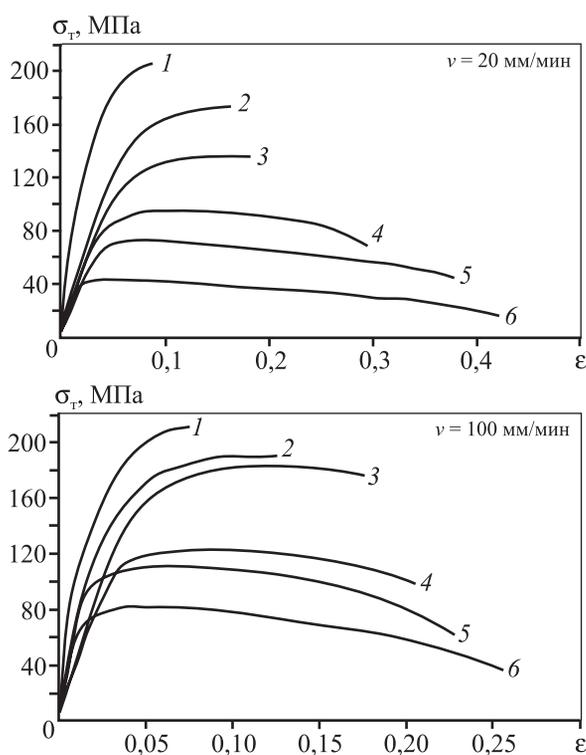


Рис. 1. Кривые текучести образцов литой заготовки после литья в ЭМК при разных скоростях растяжения и температурах испытания
1 – $t = 20$ °С, 2 – 200 °С, 3 – 350 °С, 4 – 450 °С, 5 – 500 °С, 6 – 550 °С

Таблица 1

Изменение временного сопротивления разрыву (σ_B , МПа) различных полуфабрикатов из исследуемого сплава в зависимости от температуры испытания

Процесс	Тип полуфабриката	d, мм	t, °С					
			20	200	350	450	500	550
Литье в ЭМК	Заготовка	17	200–210	180–190	160–170	110–120	90–100	50–60
СПП	Пруток	9	175–180	150–155	–	–	–	30–35
СПП	Пруток	7	190–195	175–180	–	–	–	50–60

Ориентируясь на полученные результаты, можно выбрать наиболее рациональный температурно-скоростной режим деформации металла, который, с одной стороны, обеспечивал бы протекание процесса СПП без опасности остановки валков из-за превышения уровня прочностных характеристик металла заготовки над максимально допустимыми значениями для выдавливания его через матрицу, а с другой — не создавал бы излишний резерв мощности для формирования необходимого комплекса физико-механических свойств промежуточного продукта — прутка.

Данные по механическим свойствам деформированных полуфабрикатов получили путем прокатки—прессования заготовок диаметром 17 мм, изготовленных литьем в ЭМК, на установке совмещенной обработки со скоростью вращения валков 4 об/мин. Из них были отпрессованы прутки диаметрами 9 и 7 мм с коэффициентами вытяжки $\mu = 3,6$ и $5,9$ соответственно. Температура нагрева заготовок перед подачей их в валки составляла 550 °С, а валки предварительно нагревали до 100 °С. (Отметим, что задача выявления граничных с точки зрения осуществимости процесса температурных условий не ставилась.) Далее из прутков вытачивали образцы стандартных размеров для проведения испытаний на растяжение, которые проходили при температурах $t = 20, 200$ и 550 °С и скоростях $v = 20$ и 100 мм/мин. Результаты этих исследований приведены на рис. 2.

Сопоставление приведенных данных, отражающих изменение прочностных характеристик прутков при разных температурах, свидетельствует о том, что при деформации заготовки, полученной литьем в ЭМК, упрочняющий эффект отсутствует. Наоборот, чем меньше значение коэффициента вытяжки, тем заметнее происходит разупрочнение материала. С точки зрения реализации последующего холодного волочения такая особенность формирования свойств прессованного прутка сказывается положительным образом, так как существенно увеличивается его деформационный ресурс.

Установлено, что в зависимости от исходного диа-

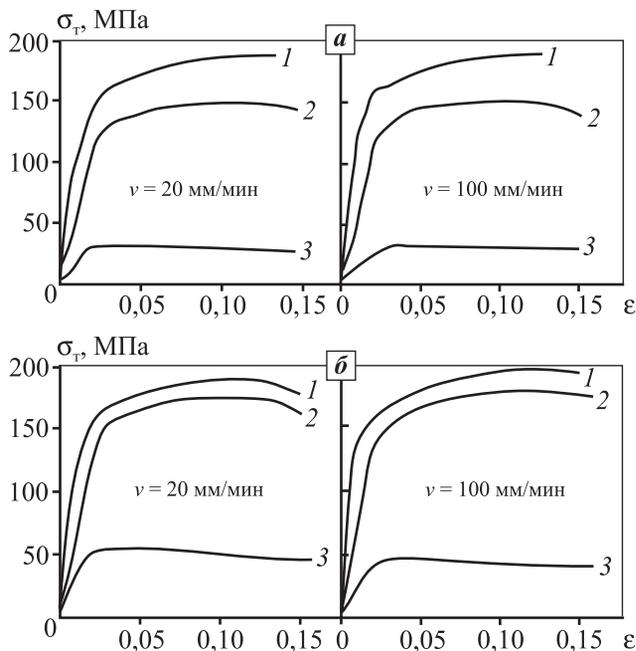


Рис. 2. Кривые текучести образцов из прутков диаметрами 9 мм (а) и 7 мм (б), полученных СПП с коэффициентами вытяжки 3,6 и 5,9 соответственно, при различных скоростях и температурах испытаний 1 – $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; 2 – $200\text{ }^{\circ}\text{C}$; 3 – $550\text{ }^{\circ}\text{C}$

метра прутка, изготовленного методом СПП, можно с помощью суммарной деформации варьировать степень упрочнения получаемой из него волочением проволоки заданных размеров. Изменение скорости деформирования в рассмотренных пределах существенного влияния на значения прочностных характеристик сплава не оказывает. Фактор повышения температуры испытаний до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ отражается на характере кривых текучести лишь в незначительной степени, вызывая снижение прочности материала в среднем на $15\text{--}20\text{ МПа}$. Это подтверждает данные о термостойкости сплава, из которого отпрессован пруток с небольшими коэффициентами вытяжки. Однако по-прежнему прочность прессованных прутков по сравнению с аналогичными свойствами литой заготовки будет ниже. Несколько повысить их уровень, неизбежно снизив при этом ресурс пластичности материала, можно при реализации совмещенной схемы литья и прокатки—прессования.

Исследования процесса СЛИПП, проведенные путем заливки расплава в валки установки совмещенной обработки [15], показали, что прочность полученных горячепрессованных прутков при этом возрастает в среднем на $15\text{--}20\%$. Такая же тенденция наблюдается и для проволоки различного диаметра (табл. 2), изготовленной из этих прутков с по-

мощью холодной сортовой прокатки и волочения. Отметим, что наблюдаемое при этом некоторое падение ее пластичности на устойчивости процессов холодной обработки, в частности волочения, принципиально не сказывается, что выражается в отсутствии необходимости промежуточных отжигов.

Анализ слитков (рис. 3, а), полученных литьем в ЭМК, показал, что их структура представляет собой дендриты алюминиевого твердого раствора (светлый фон) и эвтектику $\alpha + \text{Al}_4\text{M}$ (темный фон), где М — мишметалл, в состав которого входят церий и лантан. В структуре образцов, изготовленных методом совмещенной прокатки и прессования, сохраняется дендритное строение, но появляется определенная направленность структурных составляющих (рис. 3, б).

У прутков, полученных методом СЛИПП (рис. 3, в), структура не однородна и сильно отличается в

Таблица 2

Результаты механических испытаний полуфабрикатов из исследуемого Al-сплава для разных схем совмещенной обработки

Полуфабрикат	Диаметр/размер образца, мм	$\delta, \%$	$\sigma_b, \text{МПа}$
ЭМК + СПП			
Пруток горячепрессованный	5,0	15,5	210
	7,0	19,0	190
	9,0	28,0	180
Проволока после сортовой прокатки	3,7×3,7	18,0	200
	3,1×3,1	15,0	210
	2,4×2,4	12,5	220
	2,2×2,2	10,4	230
Проволока после волочения	1,35	7,3	250
	1,0	5,2	320
	0,7	3,5	385
	0,3	0,8	450
СЛИПП			
Пруток горячепрессованный	5,0	12,0	240
	7,0	13,0	230
	9,0	13,5	210
Проволока после сортовой прокатки	3,7×3,7	12,0	220
	3,1×3,1	11,0	235
	2,4×2,4	10,5	250
	2,2×2,2	9,2	255
Проволока после волочения	1,35	5,6	290
	1,0	4,2	390
	0,7	2,8	430
	0,3	0,7	525

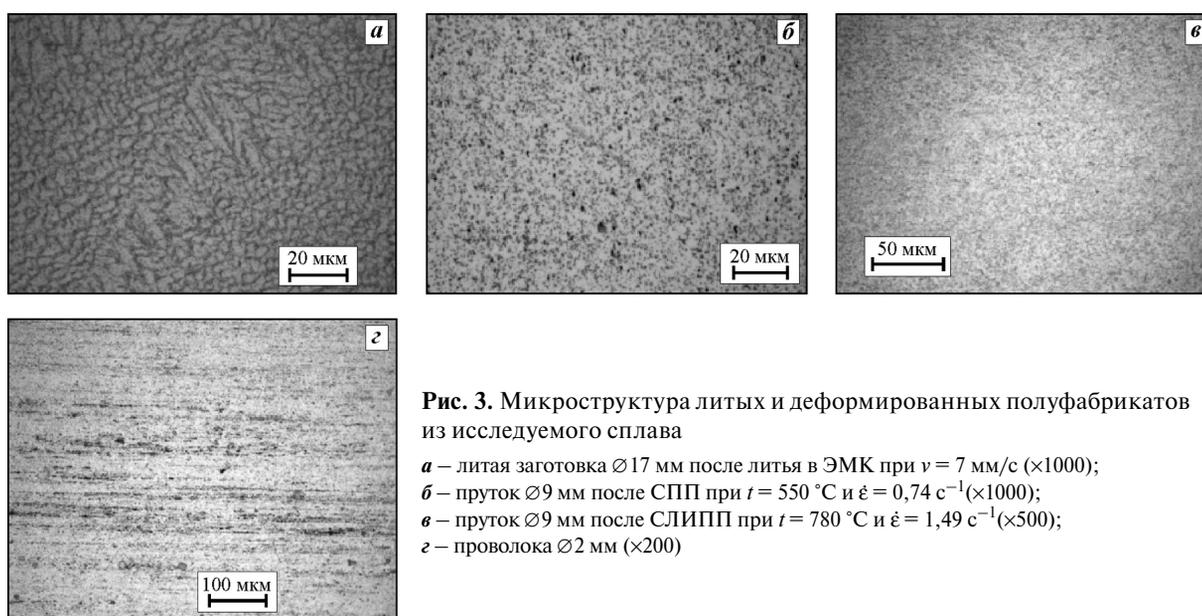


Рис. 3. Микроструктура литых и деформированных полуфабрикатов из исследуемого сплава

a – литая заготовка $\varnothing 17$ мм после литья в ЭМК при $v = 7$ мм/с ($\times 1000$);
b – пруток $\varnothing 9$ мм после СПП при $t = 550$ °С и $\dot{\epsilon} = 0,74$ с $^{-1}$ ($\times 1000$);
c – пруток $\varnothing 9$ мм после СЛИПП при $t = 780$ °С и $\dot{\epsilon} = 1,49$ с $^{-1}$ ($\times 500$);
d – проволока $\varnothing 2$ мм ($\times 200$)

Таблица 3

Изменение физико-механических свойств полуфабрикатов из сплавов системы Al–PЗМ при разном содержании легирующих компонентов

Тип полуфабриката	d , мм	ϵ , %	Свойства	Содержание PЗМ, %				
				0,5	1,0	2,5	3,5	7,0
Пруток после СЛИПП	9,0	–	σ_b , МПа	110–120	120–130	140–150	160–170	205–215
			δ , %	28–30	23–26	21–23	18–20	12–14
			ρ , Ом·мм 2 /м	0,02791	0,02803	0,02813	0,02902	0,03125
Проволока	6,9	41	σ_b , МПа	120–130	130–140	150–160	170–180	220–230
			δ , %	15–17	12–14	9–11	7–9	5–7
	6,0	56	σ_b , МПа	140–150	140–150	160–170	180–190	230–240
			δ , %	11–13	9–11	7–9	4–6	3–4
	4,5	75	σ_b , МПа	160–170	170–180	190–200	200–210	250–260
			δ , %	5–6	4–5	4–5	3–4	2–3
	3,2	87	σ_b , МПа	170–180	180–190	200–210	210–220	270–280
			δ , %	4–5	3–4	3–4	2–3	2–3
	2,0	95	σ_b , МПа	180–190	190–200	210–220	210–220	280–290
			δ , %	3–4	2–3	2–3	2–3	1–2
ρ , Ом·мм 2 /м			0,02858	0,02958	0,03064	0,03118	0,03311	

крайних и центральных зонах, что обусловлено разными скоростями деформации. В крайних зонах наблюдается однородное распределение мелких частиц по твердому раствору, а в центральных — светлые участки α -твердого раствора и темные участки эвтектики $\alpha + Al_4M$. При $t = 780$ °С неоднородность в различных слоях металла менее выражена, поэтому наиболее оптимальная структура прутков получается именно при этой температуре расплава и

скорости деформации $\dot{\epsilon} = 1,49$ с $^{-1}$. Микроструктура проволоки, изготовленной с применением метода СЛИПП, характеризуется волокнистым строением (рис. 3, *d*), причем с увеличением степени деформации (ϵ) эта неоднородность уменьшается.

Результаты проведенных исследований показали, что соотношение между уровнями прочности и пластичности деформированных полуфабрикатов и удельное электросопротивление (ρ) можно варь-

ровать, изменяя количество вводимых в алюминиевую основу добавок РЗМ. Из сопоставления приведенных в табл. 3 данных следует, что уменьшение содержания РЗМ в сплаве приводит к некоторому снижению прочностных характеристик проволоки, получаемой волочением, с одновременным повышением пластичности, но при этом ее электросопротивление снижается, что является следствием формирования определенного уровня механических свойств материала уже на стадии получения методом СЛИПП горячепрессованного прутка.

Можно предположить, что такая же закономерность будет прослеживаться и при реализации схемы, включающей литье в ЭМК заготовок с разным содержанием РЗМ и процесс СПП. При этом и в том и в другом случаях, варьируя суммарной степенью деформации при последующем волочении в сочетании с термообработкой (отжигами), можно управлять комплексом физико-механических параметров проволоки, достигаемым на определенных диаметрах и оговариваемым нормативными документами по условиям ее практического применения.

Заключение

Таким образом, проведенные исследования выявили пути управления свойствами деформированных полуфабрикатов при различных методах совмещенной обработки сплавов системы Al—РЗМ. Анализ полученных результатов показал возможность изготовления полуфабрикатов с различным сочетанием физико-механических свойств, например, в виде проволоки с высокой электропроводностью ($\rho = 0,02858 \text{ Ом}\cdot\text{мм}^2/\text{м}$) при удовлетворительной прочности или, наоборот, с высокой прочностью ($\sigma_b \sim 290 \text{ МПа}$), но сравнительно низкой электропроводностью (см. табл. 3). Это достигается применением различных схем формоизменения металла (СЛИПП или СПП) в сочетании с операциями холодного волочения и термообработки.

Полученные в настоящей работе данные были использованы при выполнении комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства совместно ООО «РУСАЛ ИТЦ» и ФГАОВ ВПО «Сибирский федеральный университет» по теме «Разработка технологии получения алюминиевых сплавов с редкоземельными, переходными металлами и высокоэффективного оборудования для производства электротехнической катанки» в соответствии с договором №13.G25.31.0083 Министерства образования и науки России.

Литература

1. Савицкий В.М., Терехова В.Ф., Буров И.В. и др. Сплавы редкоземельных металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
2. Савицкий В.М., Терехова В.Ф., Маркова И.А. и др. Редкоземельные металлы, сплавы и соединения. М.: Наука, 1973.
3. Белый Д.И. Алюминиевые сплавы для токопроводящих жил кабельных изделий // Кабели и провода. 2012. №1. С. 8—15.
4. Горбунов Ю.А. Некоторые аспекты развития алюминиевых сплавов для проводников тока и припоев // Сб. докл. 4-го Междунар. конгр. «Цветные металлы-2012». Красноярск: ООО «Версо», 2012. С. 828—833.
5. Горбунов Ю.А. Основные характеристики и перспективы развития сплавов алюминия с высокой дисперсностью фаз легирующих элементов // Сб. докл. 5-го Междунар. конгр. «Цветные металлы-2013». Красноярск: ООО «Версо», 2013. С. 585—590.
6. Белов Н.А. Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов. М.: ИД МИСиС, 2010.
7. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов / Пер. с англ. Под ред. Ф.И. Квасова, Г.Б. Строганова, И.Н. Фридляндера. М.: Металлургия, 1979.
8. Алюминий: свойства и физическое металловедение: Справ. изд. / Пер. с англ. Под ред. Дж.Е. Хэтча. М.: Металлургия, 1989.
9. Северденко В.П., Шепельский Н.В., Жилкин В.З. Обработка давлением гранул алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1980.
10. Добаткин В.И., Елагин В.И. Гранулированные алюминиевые сплавы. М.: Металлургия, 1981.
11. Фигуровский Д.К., Первухин М.В., Романова Е.В. Структурные особенности сплава 1417М системы Al—Se, полученного с использованием электромагнитного воздействия в процессе кристаллизации // Металловедение и термическая обработка металлов. 2011. № 4. С. 19—22.
12. Пат. 2344187 (РФ). Алюминиевый сплав / Н.С. Куприянов, Н.Д. Шанин, В.Н. Федоров. 2009.
13. Пат. 2458170 (РФ). Алюминиевый сплав / В.Н. Баранов, В.С. Биронт, Р.И. Галиев и др. 2012.
14. Сидельников С.Б., Довженко Н.Н., Загиров Н.Н. Комбинированные и совмещенные методы обработки цветных металлов и сплавов. М.: МАКС Пресс, 2005.
15. Сидельников С.Б., Довженко Н.Н., Ворошилов Д.С. и др. Исследование структуры металла и оценка свойств опытных образцов из сплава системы Al—РЗМ, полученных совмещенными методами литья и обработки давлением // Вест. МГТУ им. Г.И. Носова. 2011. № 2. С. 23—28.

УДК 621.774.3

DOI dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-4-38-41

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛЫХ ТОЛСТОСТЕННЫХ ПРОФИЛЕЙ И ТРУБ ИЗ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ МЕТОДОМ ВИНТОВОЙ ПРОКАТКИ

© 2015 г. **Б.А. Романцев, А.В. Гончарук, А.С. Алещенко, Ю.В. Гамин**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 17.11.14 г., доработана 21.01.15 г., подписана в печать 26.01.15 г.

Рассмотрены возможности производства и применения труб малого диаметра из титановых сплавов в размерном сорimente от 20 до 80 мм. Проведен эксперимент по прошивке заготовок из технически чистого титана VT1-0 с дальнейшим редуцированием на стане винтовой прокатки. Представлены его результаты, подтверждающие возможность осуществления технологии получения горячекатаных бесшовных толстостенных труб из титановых сплавов диаметром менее 73 мм с использованием станов винтовой прокатки.

Ключевые слова: титановые трубы, мини-трубопрокатный агрегат, винтовая прокатка, редуцирование, титановый сплав VT1-0.

Possibilities of producing small-diameter tubes made of titanium alloys in a size range from 20 to 80 mm are considered. An experiment on piercing the billets made of commercially pure titanium VT1-0 with its further reduction using a screw rolling mill is performed. Experimental results that confirm the performing possibility of the manufacturing technology of hot-rolled seamless thick-wall tubes smaller than 73 mm in diameter using screw rolling mills are presented.

Keywords: titanium tubes, minitube rolling mill, screw rolling, reduction, titanium alloy VT1-0.

Введение

Продукция из титановых сплавов применяется в различных областях промышленности. Она может быть изготовлена как из сплошных, так и из полых заготовок, горячекатаных и холоднодеформированных труб [1, 2]. Марочный и размерный сортамент труб и трубных заготовок значительно расширился. Существующие и создаваемые в настоящее время технологии позволяют получать горячедеформированные бесшовные трубы и трубные заготовки из титановых сплавов диаметром от 73 до 508 мм с различной толщиной стенки [3]. При этом используются трубопрокатные агрегаты с пилигримовыми станами и трубопрессовые установки [4, 5]. Часть данного сортамента заготовок является исходной

для производства холоднодеформированных труб диаметром от 6 до 133 мм.

К наиболее важным проблемам получения толстостенных горячекатаных труб малого диаметра относится обеспечение минимальной поперечной разностенности и высокого качества внутренней поверхности. Большое влияние на разностенность гильз оказывает устойчивость стержня с оправкой в очаге деформации. Исследованию этого вопроса в литературе уделено большое внимание [6–9]. Например, в работе [9] предложено повышать стабильность системы заготовка—оправка—стержень путем применения на выходной стороне прошивного стана втулочной системы удержания отправочного

Романцев Б.А. — докт. техн. наук, профессор кафедры технологии и оборудования трубного производства МИСиС (119049 г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: boratr@yandex.ru.

Гончарук А.В. — докт. техн. наук, профессор той же кафедры. E-mail: gon@misis.ru.

Алещенко А.С. — канд. техн. наук, доцент той же кафедры. E-mail: judger85@mail.ru.

Гамин Ю.В. — аспирант той же кафедры. E-mail: gamin89@yahoo.com.

стержня, что значительно повышает геометрические показатели получаемых гильз. Для достижения высокого качества внутренней поверхности труб из титановых сплавов необходимо обеспечить отсутствие налипания деформируемого металла на прошивную оправку, так как зачастую именно это явление является наиболее пагубным при получении таких изделий [10].

Возможности трубных цехов на данный момент не могут обеспечить производство горячекатаных труб из титановых сплавов с наружным диаметром ниже 73 мм и сравнительно низкой себестоимостью, которые могли бы закрыть потребности различных отраслей промышленности без значительных потерь металла при механической обработке.

Невостребованной в данном вопросе остается концепция создания мини-трубопрокатных станков винтовой прокатки, позволяющих получать полые заготовки и трубы малого диаметра (от 20 до 80 мм) как в тонко-, так и в толстостенном исполнении.

В связи с этим в лаборатории кафедры технологии и оборудования трубного производства НИТУ «МИСиС» на опытно-промышленных станках винтовой прокатки был проведен эксперимент по получению толстостенных труб из технического чистого титана марки ВТ1-0 диаметром $D = 49$ мм и толщиной стенки $S = 14$ мм (т.е. отношение $D/S = 3,5$). Результаты представлены в настоящей работе.

Методика исследований

Работы, проведенные во время реализации проекта мини-трубопрокатного агрегата [11, 12], показали эффективность применения технологических операций, обеспечивающих высокую точность геометрических параметров трубной продукции из углеродистых и легированных сталей в широком размерном диапазоне, получаемой с использованием станков винтовой прокатки в качестве основного прокатного оборудования. Для изготовления труб из титанового сплава в схему были включены следующие технологические операции:

- раскрой исходных прутков на мерные заготовки механическими пилами;
- нанесение на передний торец заготовки центрирующего углубления сверлением в холодном состоянии;
- нагрев заготовок в печи сопротивления до температуры прокатки;
- прошивка заготовки в гильзу в двухвалковом стане винтовой прокатки с использованием линеек в качестве направляющего инструмента;
- редуцирование гильзы, совмещенное с правкой в трехвалковом стане винтовой прокатки;
- контролируемое охлаждение готовой трубы.

По описанной схеме на двухвалковом прошивном стане МИСиС-130Д и трехвалковом стане радиально-сдвиговой прокатки МИСиС-130Т был проведен эксперимент, основными этапами которого являлись соответственно прошивка заготовок в толстостенные гильзы с использованием оправок малого диаметра и безоправочное редуцирование с контролируемым увеличением толщины стенки получаемой трубы.

В ходе работы осуществляли процесс прошивки при настройке очага деформации (рис. 1) с обжатиями: перед носком оправки — от 6,5 %, в пережиме валков — 14 %, а также коэффициенте овализации 1,14. При этом фиксировали геометрические параметры получаемых гильз, шаги винтовой линии на их наружной поверхности, также визуально оценивали состояние наружной и внутренней поверхностей прокатанных гильз.

Двухвалковый стан МИСиС-130Д оснащен бочковидными рабочими валками диаметром 425 мм и длиной 330 мм. Калибровка валков — биконическая, с углами наклона образующих входного кону-

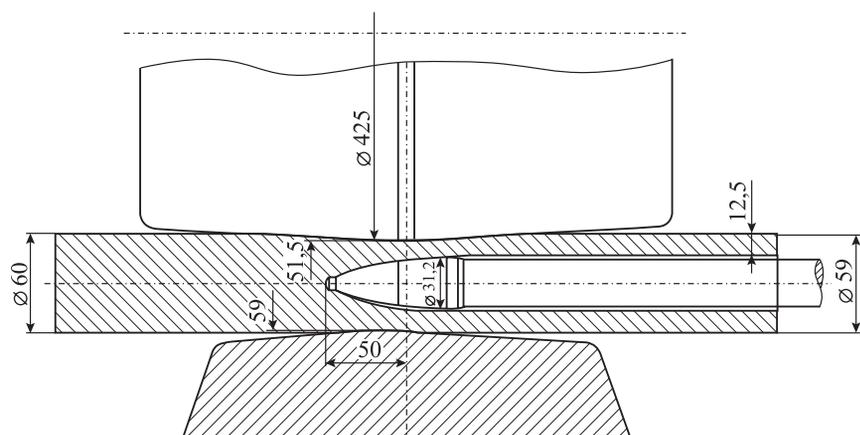


Рис. 1. Схема очага деформации стана МИСиС-130Д при прошивке заготовки диаметром 60 мм

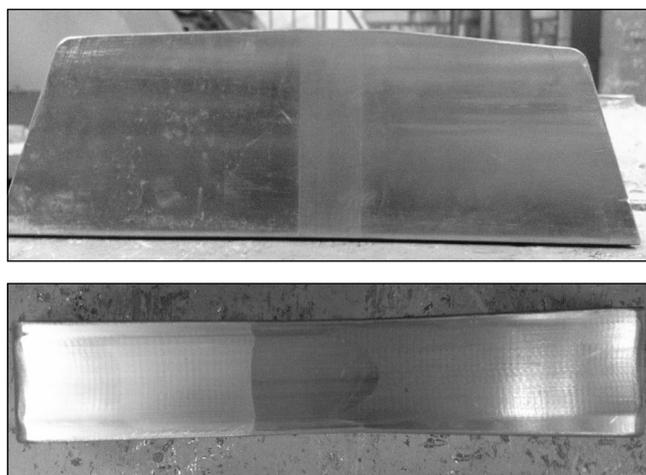


Рис. 2. Направляющие линейки новой конструкции

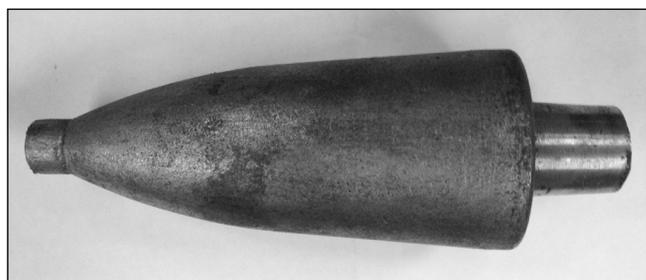


Рис. 3. Оправка прошивного стана диаметром 31,2 мм

са — 3°, выходного — 2°30' и пережимом длиной 10 мм, расположенным посередине бочки валька. Частота вращения рабочих валков составляла 57 мин⁻¹, угол подачи при прошивке — 14°.

В качестве направляющего инструмента использовались линейки с рабочей поверхностью, наплавленной жаропрочным материалом ЭП 567 (рис. 2). Оправка диаметром 31,2 мм изготовлена с углом наклона образующей раскатного участка 4° и имеет сферическую рабочую часть (рис. 3). Выбор таких значений параметров обусловлен результатами работы [13], в которой изучен характер влияния угла наклона образующей раскатного участка оправки на увеличение наружного диаметра получаемой гильзы.

Исходные катаные заготовки из титанового сплава ВТ1-0 диаметром 60 мм и длиной 300 мм зацентровывали с переднего торца сверлом диаметром 15 мм на глубину 15–20 мм. Нагрев заготовок осуществляли в камерной печи сопротивления до температуры 920 °С [14] в течение 50 мин.

Параметры настройки очага деформации и результаты опытной прошивки следующие:

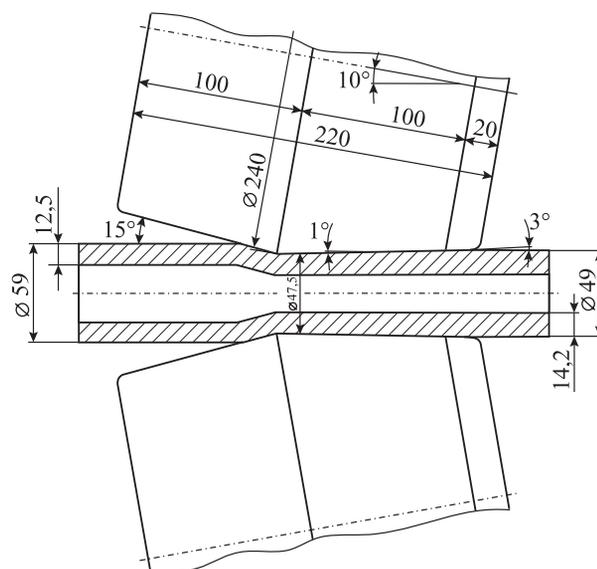


Рис. 4. Схема очага деформации стана МИСиС-130Т при редуцировании гильз после прошивки



Рис. 5. Внешний вид готовых труб из технического титана ВТ1-0

Выдвижение оправки за пережим валков, мм.....	50
Обжатие, %:	
перед носком оправки.....	6,5
в пережиме валков	14
Расстояние между:	
валками, мм	51,5
линейками, мм	59
Диаметр гильзы, мм	59
Толщина стенки гильзы, мм.....	12,5
Коэффициент вытяжки	1,55

Процесс прошивки протекал устойчиво, наблюдалось уменьшение наружного диаметра гильзы на 1,5 %, относительная разностенность составила ± 5 %.

Последующее редуцирование полученных гильз по диаметру производилось в трехвалковом стане винтовой прокатки при обжатии по диаметру до 49 мм (на 20,4 %). При этом калибровка его рабочего вала (рис. 4) и выбранный угол подачи 8° позволили совместить редуцирование гильзы с ее правкой [15]. Ввиду большой степени редуцирования процесс сопровождался утолщением стенки гильзы с 12,5 до 14,2 мм. В общей сложности было получено 50 труб, внешний вид которых представлен на рис. 5.

Результаты и их обсуждение

Анализ полученных результатов показал следующее:

— втулочная система удержания отправочного стержня позволяет эффективно проводить процесс прошивки на оправках малого диаметра, повышает устойчивость положения оправки в очаге деформации, обеспечивая при этом минимальные значения продольной и поперечной разностенности гильз;

— качественный и равномерный нагрев перед прошивкой и редуцированием, обеспечивающий наименьший градиент температуры в продольном и поперечном сечениях исходной заготовки во время эксперимента, также позволил минимизировать отклонение размеров гильз по толщине стенки;

— обеспечение условий, препятствующих налипанию прошиваемого металла на оправку, позволило повысить качество внутренней поверхности труб.

Заключение

Проведенные исследования доказывают возможность осуществления технологии получения горячекатаных бесшовных труб диаметром менее 73 мм из титановых сплавов с использованием мини-станов винтовой прокатки.

Для более подробного рассмотрения возможности винтовой прокатки в производстве титановых труб необходимо продолжить изучение данного вопроса применительно к операции раскатки с целью получения тонкостенных труб.

Литература

1. Сериков С.В., Устинов И.К. // Титан. 2009. № 3. С. 46—49.
2. Ma X., Qu H., Li M., Deng C., Wei B., Li M. // Rare Metal Mater. Eng. 2009. Vol. 38, № 12. P. 2242—2245.
3. Тетюхин В.В., Крашенинников Д.А. // Технология легких сплавов, 2007. № 4. С. 96—105.
4. Романцев Б.А., Гончарук А.В., Вавилкин Н.М., Самусев С.В. Обработка металлов давлением: Учебник. М.: ИД МИСиС, 2008.
5. Yang Y., Nan L., Yang Y., Qi Y., Mu G. // Rare Metal Mater. Eng. 2014. Vol. 43, № 1. P. 214—218.
6. Матвеев Б.Н., Голубчик Р.М. Новые исследования процесса прошивки заготовок в косовалковых станах // Сталь. 2000. № 9. С. 53—58.
7. Остренко В.Я., Миронов Ю.М., Ермолов В.И., Чиж Л.А. // Сталь. 1970. № 8. С. 728—732.
8. Потапов И.Н., Попов В.А., Романцев Б.А. и др. // Сталь. 1990. № 10.
9. Шаманаев В.И. Исследование процесса винтовой прокатки толстостенных гильз и труб: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: МИСиС, 1979.
10. Вавилкин Н.М., Бухмиров В.В. Прошивная оправка. М.: МИСиС, 2000.
11. Романцев Б.А., Зимин В.Я., Гончарук А.В., Минтаханов М.А., Пахомов В.П. // Пр-во проката. 2009. № 6. С. 32—34.
12. Romantsev B.A., Goncharuk A.V., Zimin V.Y., Pakhotov V.P., Aleshenko A.S., Matyko O.K. // Steel Trans. 2009. № 9. P. 803—805.
13. Романцев Б.А., Лубе И.И. // Изв. вузов. Чер. металлургия. 2012. № 1. С. 41—45.
14. Kuroda A., Yamakawa T. // J. Iron and Steel Inst. Jap. 1997. Vol. 83, № 2. P. 133—138.
15. Пат. 2293619 (РФ). Способ винтовой прокатки / С.П. Галкин. Оpubл. 04.04.2006.

УДК 621.777:669.2

DOI dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-4-42-47

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ ПОЛУФАБРИКАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ТВЕРДОФАЗНОЙ КОНСОЛИДАЦИЕЙ ТИТАНОВОЙ ГУБКИ

© 2015 г. **А.В. Нестеренко, В.И. Новожинов, Д.И. Вичужанин**

Институт машиноведения (ИМАШ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Институт физики металлов (ИФМ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 13.12.13 г., доработана 04.04.14 г., подписана в печать 29.04.14 г.

Экспериментально исследовано влияние плотности титановых брикетов, полученных из титановой губки марки ТГ-100, и наличия в них водорода на усилие прямого прессования брикетов при температуре 600 °С, плотность и механические свойства прессованных прутков. Полученные результаты показывают, что для более плотных брикетов, легированных водородом, требуется меньшее усилие прессования, а плотность и пластичность прессованных прутков, оцененные при $t = 600$ °С, увеличиваются.

Ключевые слова: титановая губка, прессование брикетов, термоводородное легирование титана.

The influence of the density of titanium briquettes formed from titanium sponge of TG-100 brand and the presence of hydrogen in them on the force of direct briquette compacting at 600 °С, density, and mechanical properties of pressed rods is investigated experimentally. The results show that the smaller compacting force is required while the density and plasticity of compacted rods evaluated at $t = 600$ °С increase.

Keywords: titanium sponge, briquette compacting, thermal hydrogen alloying of titanium.

Введение

Интерес к получению полуфабрикатов и изделий из титановой губки методами порошковой металлургии обусловлен возможностью существенно снизить стоимость технологии за счет исключения вакуумной выплавки слитков и сокращения количества последующих переделов. К примеру, в затратах на изготовление титанового листа толщиной 25,4 мм около 40 % составляет стоимость губки, а 60 % — стоимость операций двойного вакуумного переплава и последующих термической и деформационной обработок [1].

Результаты успешного получения квазимоно-

литных полуфабрикатов и изделий обработкой давлением титановой губки описаны в работах [2–6]. Показано, что после компактирования брикетов из губки целесообразно производить их прямое прессование через коническую матрицу с получением прутков или полосы. Этот процесс позволяет достигать больших деформаций сдвига в обрабатываемом материале при схеме напряженного состояния с преобладанием сжимающих напряжений. Благоприятная схема напряженного состояния в сочетании со значительными деформациями сдвига позволяет получать материал с плотностью, близкой к теоре-

Нестеренко А.В. — канд. техн. наук, науч. сотрудник лаборатории микромеханики материалов ИМАШ УрО РАН (620049, г. Екатеринбург, ул. Комсомольская, 34). Тел.: (343) 375-35-96. E-mail: nav@imach.uran.ru.

Вичужанин Д.И. — канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник той же лаборатории. Тел.: (343) 375-35-96. Факс: (343) 374-53-30. E-mail: mmm@imach.uran.ru.

Новожинов В.И. — канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории прочности ИФМ УрО РАН (620090, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18). Тел.: (343) 378-38-25.

тической, который в дальнейшем можно подвергать пластической деформации известными процессами обработки давлением [2, 7, 8].

В частности, в работе [2] приведены данные, полученные при горячей экструзии брикетов, изготовленных из титановой губки различных фракций. Авторами изучено влияние коэффициента вытяжки (μ), температуры и исходной пористости брикетов на усилия горячего прессования. Показано, что изготовленные при $\mu \geq 25$ и $t = 960 \div 1000$ °С прутки соответствовали требованиям, предъявляемым к пруткам из титана ВТ1-00, полученным традиционным способом.

Следует отметить, что в упомянутых работах для достижения плотности и механических свойств обрабатываемого материала на уровне компактного технического титана процессы твердофазной консолидации губки осуществляли при температурах ≥ 800 °С. Это обуславливало необходимость защиты обрабатываемого материала от интенсивного газонасыщения, а также усложняло условия работы прессовой оснастки.

Известен эффект водородного пластифицирования компактного титана, заключающийся в снижении сопротивления деформации и повышении пластичности в температурном диапазоне 200—800 °С [9]. При этом легирование водородом носит временный характер и применяется для улучшения деформируемости титана. После операций пластического деформирования водород из титана удаляется отжигом в вакууме для исключения «водородной хрупкости» изделий в процессе их эксплуатации.

По результатам обзора литературы авторами настоящей статьи сделан вывод, что целесообразность применения водородного легирования при пластическом деформировании титановой губки не была исследована. Поэтому целью представленной работы является определение влияния плотности исходных титановых брикетов и наличия в них водорода на усилие экструзии, плотность и механические свойства прессованных прутков.

Методика эксперимента

В качестве материала для экспериментов использовались частицы отсева титановой губки марки ТГ-ОП-1, содержащей согласно ТУ 1715-484-05785388-2005 металлические и газовые примеси в количестве, мас. %: 0,24 Fe, 0,064 Mg, 0,025 Ni, 0,041 Cr, 0,089 Cl,

0,007 N, 0,041 O и 0,007 C. Гранулометрический состав соответствовал частицам размером от 2 до 5 мм.

Некоторое количество исследуемого материала легировали водородом до концентрации 0,5 мас. % Н. Проведенный при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (Япония) рентгеноструктурный анализ показал, что при введении 0,5 мас. % Н в титане появляются гидридные выделения (γ -фаза). Губка без водорода при комнатной температуре представляет собой α -фазу титана.

Образцы губки компактировали на гидравлическом прессе в замкнутом цилиндрическом контейнере при давлении 1000 МПа и температурах 170 °С и 325 °С. Относительную плотность полученных брикетов определяли взвешиванием и измерением геометрических размеров. Далее они были подвергнуты прямому прессованию в медной оболочке в прутки при $t = 600$ °С. Коэффициент вытяжки при прессовании составлял $\mu \approx 9$. Температура нагрева была выбрана с учетом данных работы [10]. Для монолитного титана марки ВТ1-0 при $t = 600$ °С сопротивление деформации при испытаниях на осадку образца, содержащего 0,5 мас. % Н, составляет $\sigma_{350} \approx 100$ МПа, а у нелегированного титана — около 200 МПа [10]. Прессование осуществляли на вертикальном гидравлическом прессе с номинальным усилием 4000 кН. Брикет, помещенный в медную оболочку, перед прессованием нагревали до 600 °С, оснастку для прессования — до 400 °С.

В экспериментах оценивали влияние плотности исходного брикета ($\rho_{бр}$) и наличия в нем водорода (C_H) на усилие прессования (P), плотность прутков ($\rho_{пр}$) и их механические свойства (табл. 1). Плотность прессованных прутков определяли методом гидростатического взвешивания.

Таблица 1

Влияние плотности брикетов и наличия в них водорода на усилие прессования и плотность полученных прутков

№обр. брикета/прутка	C_H , мас. %	$\rho_{бр}$, %	P , кН	$\rho_{пр}$, %
1	0	95,0	1140	99,2
2	0	97,2	1090	98,9
3	0,5	92,0	1130	100
4	0,5	98,5	950	99,8

Примечание. Теоретическая плотность титана составляет 4,51 г/см³, а сплава Ti-0,5H — 4,375 г/см³ [11].

Результаты и их обсуждение

В результате выполненных исследований определено влияние плотности брикетов и термоводородной обработки на усилие экструзии и свойства эструдированных прутков. В частности, из табл. 1 следует, что для брикетов 1 и 2 разница в начальной плотности $\approx 2,2\%$ приводит к $\approx 10\%$ -ной разнице в усилии экструзии. Та же закономерность наблюдается для гидрированных брикетов 3 и 4, плотность которых до прессования различается на $\approx 6,5\%$, а усилие экструзии на $\approx 25\%$. В работе [5] рост величины P при снижении $\rho_{бр}$ авторы объясняли увеличением степени окисления по мере уменьшения плотности и более интенсивным охлаждением брикетов с меньшей исходной плотностью вследствие более развитой поверхности.

Сравнивая результаты эксперимента, полученные для брикетов 1 и 3, установлено, что эффект влияния водородного пластифицирования на усилие прессования снижается при уменьшении начальной плотности брикета. По данным исследования брикетов 2 и 4 выявлено, что увеличение $\rho_{бр}$ и легирование водородом приводят к снижению усилия экструзии на $\approx 20\%$.

По оценке плотности прессованных прутков видно, что она зависит от приложенного усилия прессования и наличия водорода в брикете. Первый фактор определяет уровень сжимающих напряжений, второй — сопротивление деформации материала экструдированного брикета.

Для характеристики напряженного состояния в работах [12–15] использовано отношение среднего нормального напряжения к интенсивности касательных напряжений, значение которой пропорционально сопротивлению деформации материала. Чем ниже это отношение, называемое «показателем напряженного состояния», тем в большей степени процессы уплотнения материала преобладают над процессами его «разрыхления» при пластической обработке.

Количественный анализ показателя напряженного состояния в нашей работе не проводился, но по зафиксированному усилию прессования при известном [10] сопротивлении деформации гидрированного и негидрированного образцов титана можно оценить его качественно. Минимальные значения этот параметр имел в процессах прессования прутков 3 и 4, которые обладали наибольшей плотностью ($\approx 100\%$).

Для исследования механических свойств прессованных прутков из них были изготовлены стандартные образцы для испытаний на растяжение. Поскольку эти прутки представляются перспективными заготовками для дальнейшей «теплой» деформации, температура испытания составляла $t = 600\text{ }^\circ\text{C}$. Эксперименты проводились¹ на испытательной машине Instron 8801 при скорости активного захвата 1 мм/мин. При растяжении цилиндрического образца реализуется схема напряженного состояния с преобладанием растягивающих напряжений, а в момент разрушения, которое, как правило, происходит в шейке на оси образца, формируется схема всестороннего растяжения.

Известно [12–15], что пластические свойства металлов при преобладании растягивающих напряжений значительно ниже, чем в условиях сжимающих напряжений. Особенно выражена такая зависимость и актуальна ее количественная оценка для материалов, имеющих внутренние концентраторы напряжений.

Таким образом, по результатам испытаний на растяжение можно провести оценку пластичности, соответствующей неблагоприятным условиям деформирования материала прессованных из губки титановых прутков, имеющего концентраторы напряжений.

В табл. 2 приведены механические свойства полученных прутков. Видно, что значения $\sigma_{0,2}$ и σ_b , характеризующие прочностные параметры материала прутков, для всех образцов находятся на низком уровне. Для оценки сопротивления деформации на участке равномерной деформации построены кривые деформационного упрочнения, приведенные на рис. 1.

Таблица 2
Механические свойства прессованных прутков при растяжении

№ обр. брикета/прутка	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	δ , %	ψ , %	A_p
1	25,4	30	45	79,6	2,75
2	23,8	28,7	16	44	1,01
3	13,5	15,8	58,6	99,2	8,33
4	22,4	28,1	74,7	98,6	7,36

Примечание. Температура испытания $600\text{ }^\circ\text{C}$.

¹ Испытания на растяжение проведены на оборудовании Центра коллективного пользования ИМАШ УрО РАН.

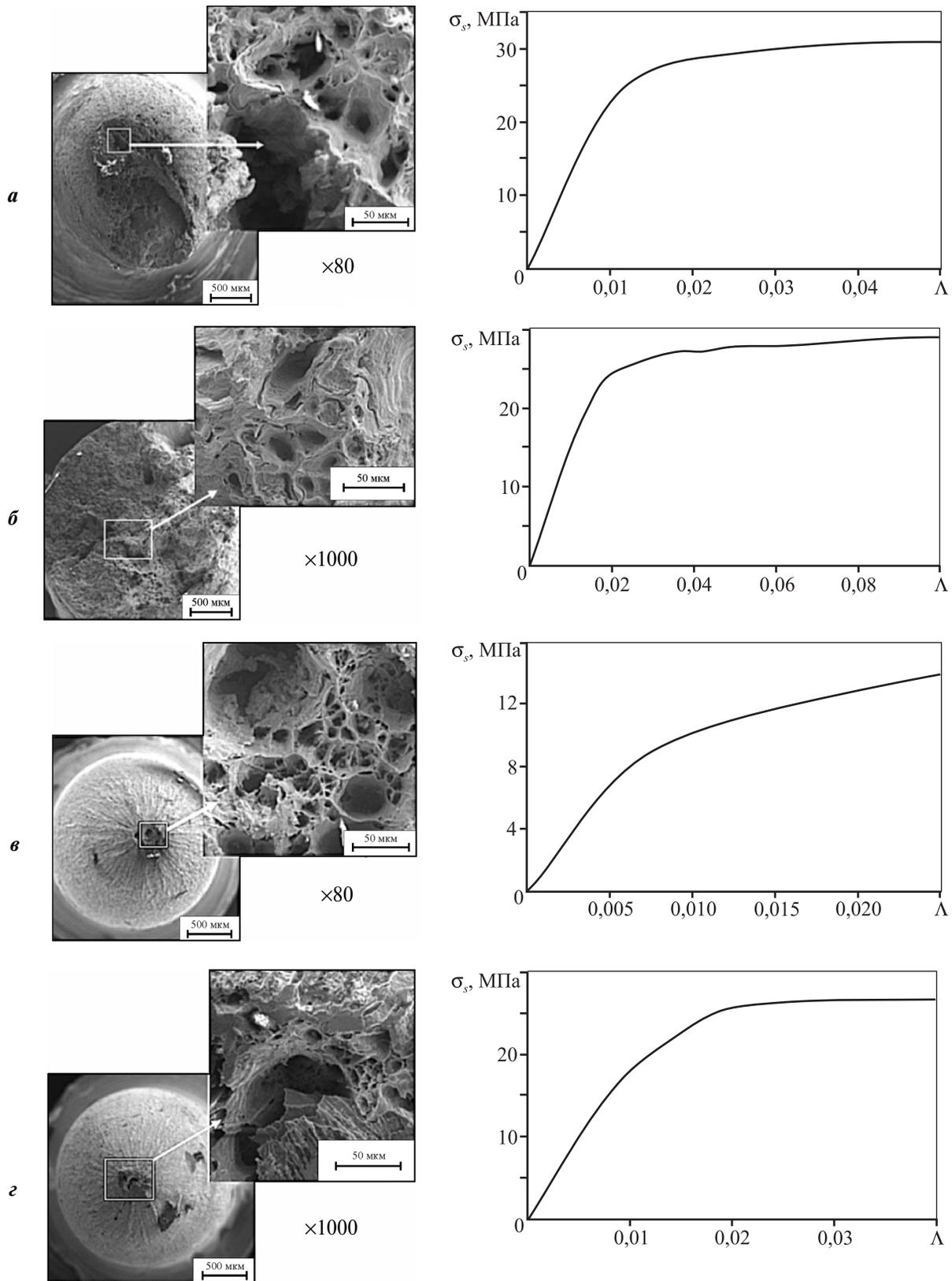


Рис. 1. Вид разрушения негидрированных (*а, б*) и наводороженных (*в, г*) образцов и кривые деформационного упрочнения на стадии равномерной деформации
а – пруток 1, *б* – 2, *в* – 3, *г* – 4. Характеристики образцов описаны в табл. 1

Пластические характеристики оценены по относительному удлинению (δ), относительному сужению (ψ) и предельной степени деформации сдвига (Λ_p) при среднем для каждого образца показателе напряженного состояния. Перечисленные характеристики значительно выше для образцов, содержащих 0,5 мас.% водорода. Учитывая, что дальнейшая «теплая» деформация исследуемых материалов будет осуществляться с применением схем напряженного состояния с преобладанием сжимающих напряжений, степень деформации сдвига, накопленная к моменту разрушения, может еще более вырасти.

На рис. 1 при увеличениях $80\times$ и $1000\times$ показаны изображения поверхностей разрушения образцов без водорода и содержащих его в количестве 0,5 мас.%. Снимки поверхностей получены на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II ХМУ. На рис. 1, *в*, *г* (наводороженный пруток) наблюдается более развитое пластическое течение материала в шейке.

Поскольку плотность гидрированных образцов 3 и 4 близка к теоретической для компактного титана, полученного по традиционной технологии, было выполнено сравнение их деформационных свойств с данными [10]. Установлено, что полученные в нашей работе посредством пластической деформации наводороженной титановой губки образцы при $t = 600^\circ\text{C}$ обладают более низким сопротивлением деформации по сравнению с образцами, исследованными авторами [10]; при этом предельная степень деформации сдвига составляла $\Lambda_p \approx 7\div 8$. Такие свойства обеспечивают высокую деформационную способность даже при достаточно неблагоприятных схемах напряженного состояния. Это позволяет подвергать материал большим разовым суммарным деформациям.

В работе [10] при растяжении со скоростью 1 мм/мин и $t = 600^\circ\text{C}$ образцов сплава ВТ1-0, содержащего 0,5 мас.% Н, зафиксировано напряжение $\sigma_{0,2} \approx 60$ МПа; при этом степень деформации сдвига, накопленная металлом к моменту разрушения, стремилась к бесконечности (диаметр образца в минимальном сечении шейки к моменту разрушения стремился к нулю). Усилие деформирования к моменту разрушения монотонно снижалось до нуля.

Микроструктура прутка, полученного прессованием брикета, изготовленного из наводороженной титановой губки, изучалась с использованием сканирующего электронного микроскопа. В процессе

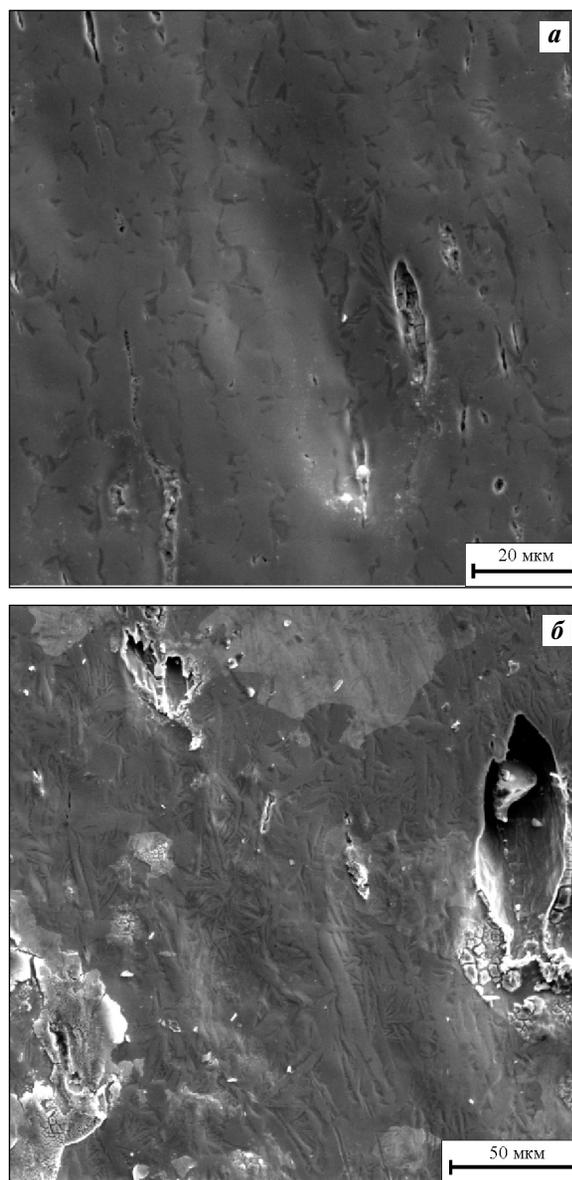


Рис. 2. Продольное сечение разрушившегося при растяжении образца 4 (см. табл. 1)

а – участок равномерной деформации ($\times 2000$)

б – зона локализованной деформации ($\times 1000$)

исследования рассматривался шлиф продольного сечения обр. 4, разрушенного при растяжении. Установлено, что в структуре металла присутствуют микропоры, вытянутые вдоль направления прессыования (рис. 2), размеры которых не превышают 100 мкм.

Выводы

1. Показана целесообразность применения эффекта водородного пластифицирования перед про-

цессами компактирования и прессования титановой губки и определено влияние плотности исходных титановых брикетов и наличия в них водорода на усилие экструзии, плотность и механические свойства прессованных прутков.

2. При прессовании прутков из брикетов гидрированной губки (0,5 мас.% Н) при температуре 600 °С эффект водородного пластифицирования титана проявляется в существенном снижении (до 25 %) давления на пуансон и повышении макроскопической плотности прутков до 99,8–100 %. При этом усилие прессования растет с уменьшением плотности исходного брикета.

3. Деформационные свойства при $t = 600$ °С прутков, полученных прессованием брикетов при той же температуре, улучшаются по мере увеличения плотности исходного брикета и применения легирования водородом, которое оказывает наибольшее влияние, значительно повышая пластические свойства при испытаниях на растяжение.

Исследования проведены по инициативе чл.-корр. РАН В.Л. Колмогорова в соответствии с планами работ ИМАШ УрО РАН и программы Президиума РАН №25 (проект 12-П-1-1027).

Авторы выражают благодарность вед. технологу Е.Б. Трушиной за проведение электронной микроскопии.

Литература

1. Hartman A.D., Gerdemann S.J., Hansen J.S. Producing Lower-Cost Titanium for Automotive Applications // JOM. 1998. Vol. 50, № 9. P. 16.
2. Павлов В.А., Щербина В.В., Токарев В.П. и др. // Порошковая металлургия. 1974. № 9. С. 19.
3. Бондарь М.П., Войцеховский Б.В., Ободовский Е.С. и др. // Цв. металлы. 1978. № 12. С. 75.
4. Лаптев А.М., Ободовский Е.С. // Порошковая металлургия. 1986. № 7. С. 20.
5. Ободовский Е.С., Лаптев А.М. // Порошковая металлургия. 1987. № 4. С. 28.
6. Залазинский А.Г., Новожинов В.И., Колмыков В.Л. и др. // Металлы. 1997. № 6. С. 64.
7. Соколов М.В., Степаненко В.И., Залазинский А.Г., Лисин А.Л. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2000. № 4. С. 65.
8. Новожинов В.И., Залазинский А.Г., Модер Н.И. и др. // Кузн.-штамп. пр-во: Перспективы и развитие. Екатеринбург: УГТУ—УПИ, 2005. С. 386.
9. Pat. 2892742 (USA). Titanium Alloys Deformability Improvement Technique during Hot Pressure Shaping / U. Zwicker, H. Schleicher. 1959.
10. Аксенов Ю.А., Башкин И.О., Колмогоров В.Л. и др. // Физика металлов и металловедение. 1989. Т. 67, № 5. С. 993.
11. Мюллер В. Гидриды титана // Гидриды металлов / Под ред. В. Мюллера, Д. Блэкледжа, Дж. Либовица. М.: Атомиздат, 1973. С.278.
12. Смирнов С.В., Нестеренко А.В., Быков В.Н., Михайлов В.Г. // Металлы. 2007. Вып. 6. С. 73.
13. Смирнов С.В., Нестеренко А.В., Швейкин В.П. // Металлы. 2008. Вып. 5. С. 80.
14. Smirnov S.V., Nesterenko A.V., Bykov V.N., Mikhailov V.G. // Rus. metallurgy (Metally). 2007. № 6. P. 506.
15. Smirnov S.V., Nesterenko A.V., Shveikin V.P. // Rus. metallurgy (Metally). 2008. № 5. P. 425.

УДК 620.170

DOI dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-4-48-54

ИССЛЕДОВАНИЕ СОПРОТИВЛЕНИЯ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ИРИДИЯ

© 2015 г. Ю.Н. Логинов, С.В. Гладковский, А.И. Потапов, А.А. Фомин, Д.Р. Салихьянов

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ), г. Екатеринбург

Институт машиноведения (ИМАШ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 31.10.14 г., доработана 13.11.14 г., подписана в печать 18.11.14 г.

Исследованы реологические свойства поликристаллического иридия марки И 99,9 с целью построения зависимости сопротивления деформации от исследуемых факторов (степени, скорости и температуры деформации). Испытания цилиндрических образцов из иридия проведены на кулачковом пластометре в интервале температур $t = 900\div 1400$ °С при скоростях деформации $\xi = 0,2$ и 20 с⁻¹, а также при $t = 800\div 1400$ °С и $\xi = 2$ с⁻¹ методом осадки со степенью деформации до 0,8. Результаты исследований могут быть использованы для разработки технологий обработки давлением изделий из иридия при больших пластических деформациях и в широком диапазоне термомеханических параметров.

Ключевые слова: иридий, пластометрические испытания, сопротивление деформации, деформационное упрочнение.

Rheological properties of polycrystalline iridium of I 99.9 brand are investigated in order to construct the dependence of deformation resistance on studied factors (strain ratio, rate, and temperature). The tests of cylindrical samples made of iridium are performed using a cam plastometer in temperature range $t = 900\div 1400$ °С at strain rates $\xi = 0,2$ and 20 s⁻¹ as well as at $t = 800\div 1400$ °С and $\xi = 2$ s⁻¹ using the upsetting method at a strain rate up to 0,8. The results of investigations can be used to develop the pressure treatment of iridium wares at large plastic strains and in a broad range of thermomechanical parameters.

Keywords: iridium, plastometric tests, deformation resistance, strain hardening.

Актуальность проблемы и цель работы

Иридий и его сплавы благодаря своим уникальным свойствам (тугоплавкость, стойкость к агрессивным средам и др.) находят все большее применение в качестве конструкционного материала для изделий, эксплуатируемых при высоких температурах и в агрессивных средах. Иридий используется, например, при изготовлении тиглей для выращивания оксидных монокристаллов, контейнеров для малогабаритных источников тепловой и электрической энергии, обмоток для электропечей, катодов,

а также для производства точных измерительных приборов, лампочек накаливания, хирургических инструментов. Особенно он востребован как контейнерный материал, который может успешно эксплуатироваться до температуры 2100 °С.

Известно [1], что из-за сильного упрочнения и склонности к хрупкому межзеренному разрушению в поликристаллическом состоянии иридий с трудом поддается обработке давлением.

В литературе имеется целый ряд данных, сви-

Логинов Ю.Н. — докт. техн. наук, профессор кафедры обработки металлов давлением (ОМД) УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). Тел.: (343) 375-46-24. E-mail: j.n.loginov@urfu.ru.

Гладковский С.В. — докт. техн. наук, зав. лабораторией деформирования и разрушения ИМАШ УрО РАН (620049, г. Екатеринбург, ул. Комсомольская, 34). Тел.: (343) 362-42-17. E-mail: gsv@imach.uran.ru.

Потапов А.И. — канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник той же лаборатории. E-mail: potapov_ai@list.ru.

Фомин А.А. — аспирант кафедры ОМД УрФУ. E-mail: exile666@inbox.ru.

Салихьянов Д.Р. — аспирант той же кафедры. E-mail: misanthropy@mail.ru.

детельствующих о том, что монокристаллический иридий является высокопластичным материалом, и можно ожидать, что он будет обрабатываться даже при комнатной температуре. Однако при приложении к массивному монокристаллу растягивающих нагрузок на его поверхности появляется большое количество трещин, приводящих к распаду образца на части [1].

Поскольку обработка давлением поликристаллического иридия сопряжена с опасностью разрушения заготовок ввиду его низкой деформируемости, большинство исследований посвящено изучению показателей пластичности (относительного удлинения до разрыва), а также механизмов разрушения поликристаллических образцов. По этой причине в технической литературе крайне мало работ, посвященных изучению сопротивления пластической деформации поликристаллического иридия, необходимого для расчета энергосиловых параметров процессов обработки давлением. Лишь относительно недавно стал известен ограниченный набор механических свойств иридия при температурах 1650 °С и 2300 °С [2, 3].

Опубликованные данные по сопротивлению деформации платины относятся только к комнатной температуре [4, 5]. В работе [6] выявлено, что образцы иридия, легированные малыми добавками Се и Th, а возможно, и без таковых, показывают неплохие значения пластичности на растяжение даже при комнатной температуре. Однако процессы деформации (ковки, штамповки) все же стараются проводить при повышенных температурах для снижения напряжений и усилий.

Анализ литературных данных показал, что практически все результаты исследований реологических свойств и деформируемости иридия и его сплавов [6–8] получены при испытаниях на растяжение, которые характеризуются относительно малой деформацией (не более 10–15 %). При этом из прочностных характеристик достоверно определяется лишь предел текучести, т.е. минимальное напряжение, при котором начинается пластическая деформация. Эксперименты на растяжение не позволяют достоверно оценить упрочнение при больших деформациях из-за их локализации в области шейки и перехода линейного напряженного состояния материала в объемное.

В связи с вышеизложенным цель настоящей работы — на основе пластометрических испытаний путем осадки получить кривые деформационного

упрочнения иридия, а также построить аналитическую зависимость его сопротивления пластической деформации от степени, скорости и температуры обработки, которая могла бы быть использована при расчете технологических процессов обработки давлением, характеризующихся большими пластическими деформациями.

Характеристика образцов и методика проведения исследований

При определении сопротивления пластической деформации (σ_p) наиболее информативной является осадка образцов на пластометрах, поскольку позволяет получать данные по этому показателю в широком диапазоне степеней, скоростей и температур деформации. Определение сопротивления деформации иридия осуществляли на установленном в Институте машиноведения УрО РАН (г. Екатеринбург) пластометре кулачкового типа с рабочим усилием до 1500 кН (рис. 1) по методике, подробно изложенной в работе [9].

Испытанию подвергали образцы из иридия марки И99,9 (ГОСТ 13099-2006). После переплава в вакуумной электронно-лучевой установке содержание иридия в литой заготовке составляло 99,97 %, а примеси распределились следующим образом, ppm: платина — 110, палладий — 7, родий — 4, золото — 5, железо — 5, рутений — 94, медь — 5, никель — 10, свинец — 2, алюминий — 3, кремний — 10, барий — 5.



Рис. 1. Общий вид кулачкового пластометра разработки ИМАШ УрО РАН

Использовали цилиндрические образцы диаметром 9,4–10,3 мм и высотой 14,3–16,1 мм, изготовленные из прутков диаметром 12 мм, которые были откованы из литой заготовки после ее переплава в вакуумной электронно-лучевой установке и послековки охлаждены в воде.

Испытания на осадку образцов проведены в интервале температур $t = 900 \div 1400$ °С при скоростях деформации $\xi = 0,2$ и 20 с^{-1} , а также при $t = 800 \div 1400$ °С при $\xi = 2 \text{ с}^{-1}$. Максимальная степень деформации образцов ($e = \ln(h_0/h_k)$, где h_0 и h_k – начальная и конечная высоты образца), достигнутая в экспериментах, составила $e = 0,8$. Скорость деформации в ходе всего процесса осадки поддерживалась постоянной благодаря соответствующему профилю кулачка и автоматизированному регулируемому электроприводу.

Для обеспечения равномерной осадки и схемы линейного одноосного сжатия использовали смазку в виде молотого стекла, содержащего, мас. %: 55 SiO₂, 7 VO₂, 21 Al₂O₃ и 14 CaO.

Перед посадкой в печь образцы помещали в специальный цилиндрический контейнер (рис. 2) по центру деформирующих бойков из специального жаропрочного сплава и изолировали каолиновой ватой. Их нагрев до температур испытания осуществляли в электрической печи вместе с контейнером-пакетом. После достижения заданной температуры запускали и подготавливали компьютерную про-

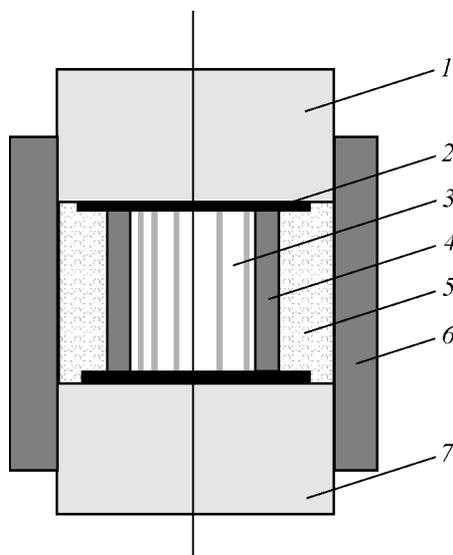


Рис. 2. Схема сборки образца в контейнере-пакете для испытания образца на осадку

1 – верхний деформирующий боек; 2 – слой смазки; 3 – образец; 4 – асбестовая изоляция; 5 – каолиновая вата; 6 – контейнер; 7 – нижний боек

грамму сбора и фиксации данных GeniDAQ (для $\xi = 0,2$ и $2,0 \text{ с}^{-1}$) или WinDAQ (для $\xi = 20 \text{ с}^{-1}$), включали привод вращения и разгоняли вал маховика до нужной скорости. Контейнер-пакет извлекали из печи и устанавливали в рабочее пространство пластометра на мездозу строго по ее оси, после чего немедленно проводили осадку образца с автоматической регистрацией параметров процесса на компьютере.

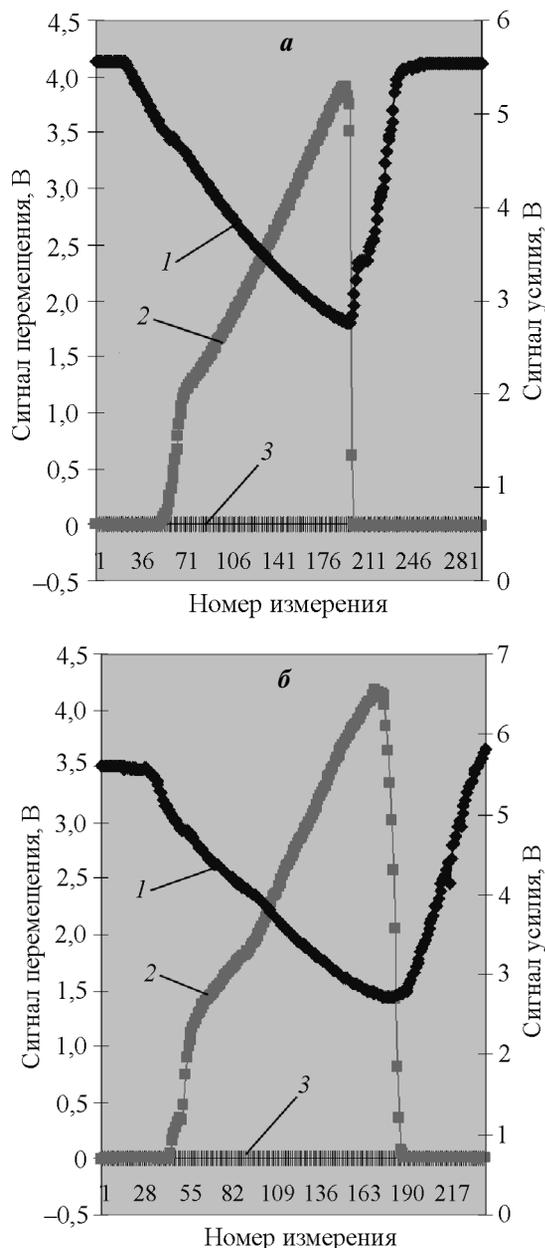


Рис. 3. Компьютерные диаграммы записи процесса осадки при $t = 1000$ °С на пластометре при скорости деформации $0,2 \text{ с}^{-1}$ (а) и 20 с^{-1} (б)

1 – кривая записи перемещения ползуна с деформирующим бойком; 2 – кривая записи силы осадки; 3 – шкала отсчета точек записи



Рис. 4. Внешний вид иридиевых образцов, осажденных при $t = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью $0,2$ (а), $2,0$ (б) и 20 c^{-1} (в)

Используемые программные комплексы сбора и регистрации данных GeniDAQ и WinDAQ осуществляли вывод результатов измерений в формате Microsoft Excel. Примеры компьютерной записи процесса осадки иридиевого образца при $t = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ с различными скоростями представлены на рис. 3.

Из графиков, в частности, видно, что зависимости перемещения l близки к прямой линии, дифференцирование этих функций в каждой точке по времени приведет к константе, что говорит о поддержании постоянной скорости испытания. Полученные данные использовали для расчета кривых упрочнения по специальной программе, разработанной в ИМАШ УрО РАН. Она предусматривает расчет сопротивления деформации по формуле $\sigma_s = P/F$ (где P — измеренная сила, F — расчетная площадь поперечного сечения) и осуществляет вывод результатов (кривых упрочнения) в формате Microsoft Excel. Для перевода показаний в вольты в единицы силы использовали результаты тарировки мессдозы.

Фотографии образцов, осажденных при температуре $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ с разными скоростями, представлены на рис. 4. Видно, что процесс сопровождается незначительным бочкообразованием, что свидетельствует о соблюдении условий однородной деформации.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Результаты экспериментов — кривые упрочнения иридия в виде зависимости сопротивления деформации (σ_s) от логарифмической степени деформации (e) при различных скоростях и температурах испытаний — представлены на рис. 5. Из рассмотрения и сопоставления этих данных можно сделать следующие обобщения.

В интервале $t = 800\div 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ иридий характеризуется весьма высоким уровнем сопротивления деформации, существенно превышающим таковой большинства сталей и сплавов [10].

Характер кривых упрочнения иридия в определенной мере зависит от скорости деформации. При малой ее величине ($0,2\text{ c}^{-1}$) упрочнение металла имеет место почти во всем интервале степеней деформации вплоть до $e = 0,8$; с увеличением $e > 0,6$ упрочнение замедляется. При этом величина σ_s возрастает монотонно без каких-либо нарушений этой тенденции.

При более высокой скорости (2 c^{-1}) упрочнение заканчивается при $e = 0,6$ и стабилизируется при дальнейшем увеличении степени деформации.

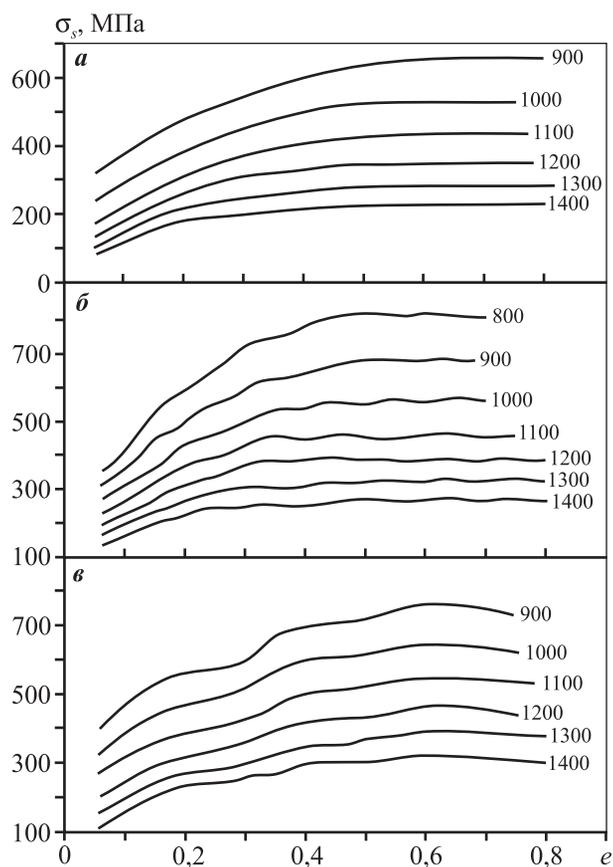


Рис. 5. Экспериментальные кривые упрочнения иридия при осадке со скоростями $0,2$ (а), $2,0$ (б) и 20 c^{-1} (в) при различных температурах (цифры у кривых, $^{\circ}\text{C}$)

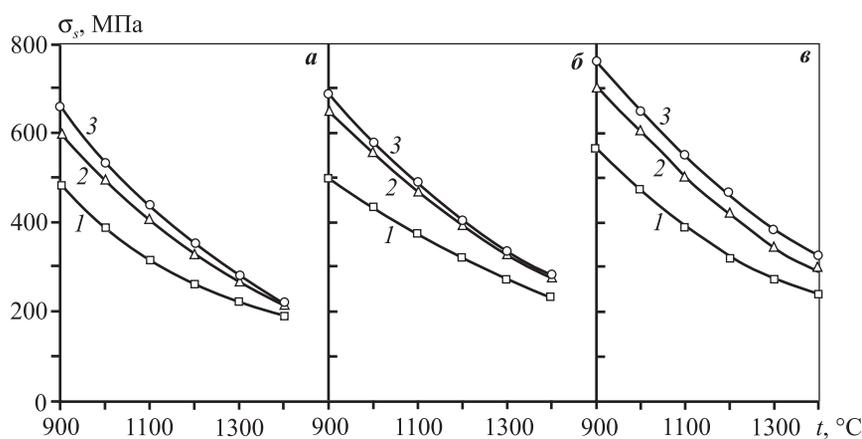


Рис. 6. Температурные зависимости сопротивления деформации иридия при осадке с различными скоростью и степенью деформации
a – $\xi = 0,2 \text{ c}^{-1}$, *б* – $2,0 \text{ c}^{-1}$, *в* – 20 c^{-1}
 1 – $e = 0,2$, 2 – $0,4$, 3 – $0,6$

Однако ход кривых упрочнения свидетельствует о наличии участков динамического разупрочнения, сменяющихся участками последующего упрочнения, в результате чего имеет место так называемая осцилляция величины σ_s .

При значительной скорости деформации (20 c^{-1}) упрочнение заканчивается также при $e = 0,6$, однако при дальнейшем повышении e наблюдается динамическое разупрочнение, сопровождающееся небольшим снижением величины σ_s . Для кривых упрочнения также характерна осцилляция σ_s , но с большей амплитудой его изменения.

Осцилляции опытных данных на диаграмме являются характерными, по крайней мере для ГЦК-металлов, что отмечается в работах [12, 14] применительно к деформации иридия и меди соответственно. Само явление авторы объясняют особенностями прохождения динамической рекристаллизации.

Наибольшее упрочнение имеет место при $t = 800$ и $900 \text{ }^\circ\text{C}$, т.е. ниже температуры рекристаллизации, которая для иридия равна $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ [11]. При $t > 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ вплоть до $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ интенсивность упрочнения с увеличением деформации несколько уменьшается.

На рис. 6 показаны температурные зависимости сопротивления деформации иридия для $e = 0,2$, $0,4$ и $0,6$. Из рассмотрения представленных данных следует, что величина σ_s с повышением температуры от 900 до $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ монотонно снижается, причем более резко это происходит на начальном этапе, замедляясь при приближении к $t \sim 1400 \text{ }^\circ\text{C}$. Кривые изменения σ_s для степени деформации в интервале $e = 0,2 \div 0,6$ идентичны.

Анализ литературных источников показывает следующее. По данным статьи [12] при $t = 1600 \text{ }^\circ\text{C}$ максимальное значение напряжения пластического течения иридия при растяжении на интервале относительных удлинений $\delta = 0 \div 60 \%$ составляет 90 МПа . Экстраполяция полученных результатов в область более высоких температур ($1600 \text{ }^\circ\text{C}$), показывает примерную их сходимость. Кроме того, полученная в наших опытах величина σ_s на начальной стадии упрочнения (для $e = 0,05$) при скорости $0,2 \text{ c}^{-1}$ (см. рис. 5, *a*) близко совпадает с пределом текучести иридия, полученным авторами

работы [7] в опытах по растяжению (при $\xi \sim 0,1 \text{ c}^{-1}$).

Для тех же степеней деформации построены графики зависимости σ_s от скорости деформации ξ ,

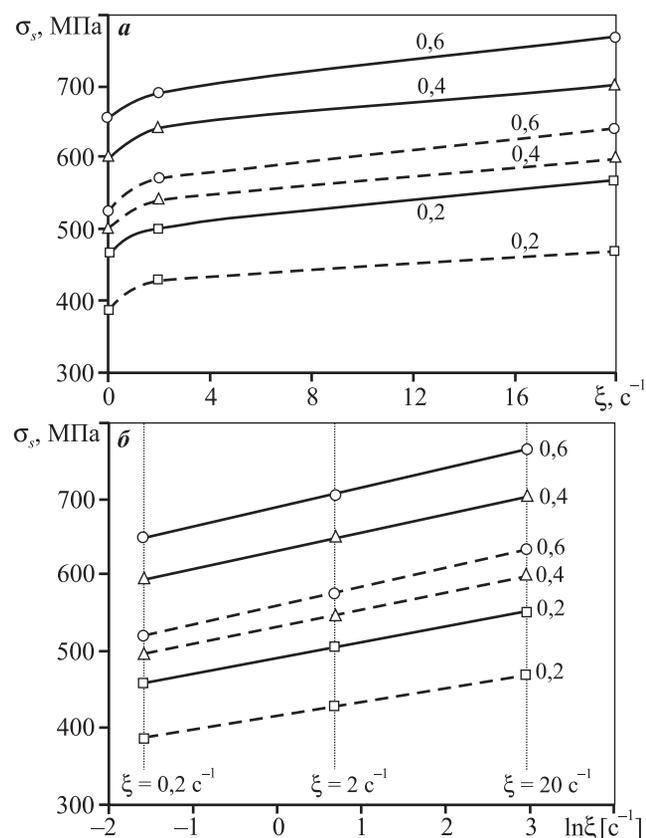


Рис. 7. Влияние скорости на сопротивление деформации иридия при температурах $900 \text{ }^\circ\text{C}$ (сплошные линии) и $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ (штриховые) для различных степеней деформации (цифры у кривых)
a – натуральная шкала скорости, *б* – логарифмическая

пример которых для температур 900 и 1000 °С представлен на рис. 7, а. В логарифмических координатах они имеют вид прямых с небольшими отклонениями экспериментальных точек от прямой линии (рис. 7, б).

Для количественной оценки влияния скорости на сопротивление деформации использовали условный коэффициент скоростного упрочнения n , который определяли как отношение величин σ_s при наибольшей ($\xi = 20 \text{ с}^{-1}$) и наименьшей ($\xi = 0,2 \text{ с}^{-1}$) скоростях. Значения σ_s взяты для степени деформации $e = 0,6$, при которой они близки к максимальным величинам.

Результаты расчета представлены ниже:

$t, \text{ }^\circ\text{C}$	900	1000	1100	1200	1300	1400
n	1,17	1,21	1,25	1,34	1,38	1,42

Они свидетельствует о том, что роль скоростного упрочнения иридия возрастает с повышением температуры деформации.

Аналитическая обработка полученных результатов

Во многих расчетных модулях анализа процессов обработки давлением применяются не графические данные, а аппроксимирующие формулы. Поэтому полученные результаты привели к аналитическому виду зависимости сопротивления деформации иридия от термомеханических пара-

метров: степени (e), скорости (ξ) и температуры (t) деформации.

При построении модели использовали формулу, которая, как показано в работе [13], хорошо описывает возрастающий характер кривых упрочнения:

$$\sigma_s = \sigma_{s0} e^{K_e \xi^{K_\xi}} \exp(-K_t t). \quad (1)$$

В формулу входят неизвестные коэффициенты σ_{s0} , K_e , K_ξ и K_t , которые находятся с помощью регрессионного анализа. Его необходимым условием является то, что искомая функция, определяемая несколькими независимыми факторами, должна иметь линейную зависимость от исследуемых факторов. Для линеаризации уравнение (1) логарифмированием привели к следующему виду:

$$\ln \sigma_s = \ln A + K_e \ln e + K_\xi \ln \xi - K_t t. \quad (2)$$

Поиск значений неизвестных коэффициентов, а также проверку их статистической значимости осуществляли в модуле анализа данных пакета MS Office Excel. Статистическая значимость коэффициентов множественной регрессии с тремя независимыми переменными проверялась на основе t -статистики, которая подтвердила статистическую значимость всех коэффициентов множественной регрессии. Для оценки общего качества уравнения множественной регрессии использовали коэффициент детерминации R^2 , который по результатам расчетов составил 0,94.

После подстановки найденных значений неизвестных коэффициентов в искомую зависимость

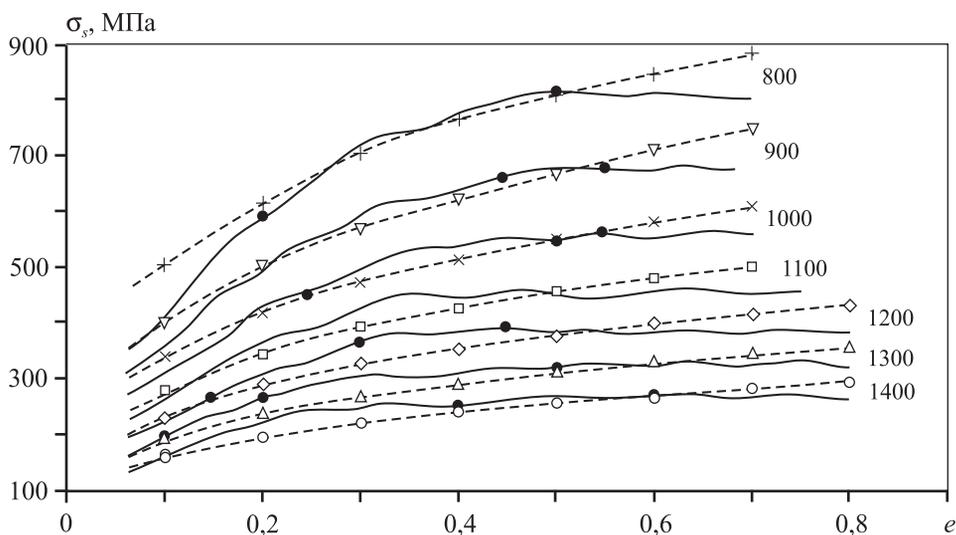


Рис. 8. Экспериментальные зависимости упругости иридия при скорости 2 с^{-1} (сплошные линии) и расчетные кривые (штриховые)
Цифры у кривых — $t, \text{ }^\circ\text{C}$

формула для сопротивления деформации иридия приняла окончательный вид:

$$\sigma_s = 4272,2 e^{0,2917} \xi^{0,054} \exp(-0,00188t). \quad (3)$$

С целью количественной оценки погрешности был выполнен сравнительный анализ экспериментальных кривых упрочнения и рассчитанных по предложенной формуле (3). Вычисления проводили для всего исследуемого диапазона термомеханических параметров. В качестве критерия оценки была выбрана величина относительной ошибки, рассчитанная по формуле

$$\Delta = (\sigma_s^{\text{расч}} - \sigma_s^{\text{эксп}}) / \sigma_s^{\text{расч}} \cdot 100 \%. \quad (4)$$

Сопоставительный анализ показал, что среднее ее значение $\Delta_{\text{ср}} = 5,77 \%$, а максимальное — $16,61 \%$. Наилучшие результаты расчета (с минимальной ошибкой) по уравнению (4) получены при степенях деформации $e = 0,2 \div 0,6$ (при относительном обжатии $\varepsilon = 0,25 \div 0,45$).

На рис. 8 в качестве примера представлены кривые упрочнения иридия, полученные экспериментальным путем для скорости 2 с^{-1} и построенные по результатам расчета по формуле (3).

Выводы

1. По данным пластометрических испытаний методом осадки образцов из иридия марки И99,9 (ГОСТ 13099-2006) построены кривые деформационного упрочнения этого материала для скорости деформации в пределах $0,2 \text{—} 20,0 \text{ с}^{-1}$ и температуры испытаний $800 \text{—} 1400 \text{ }^\circ\text{C}$.

2. В исследованном интервале термомеханических параметров сопротивление деформации иридия превышает уровень σ_s большинства сталей и сплавов в $2,0 \text{—} 2,5$ раза. Наиболее высокое его значение (760 МПа) достигнуто при наименьшей температуре, наибольшем обжатии и максимальной скорости деформации.

3. Построена аналитическая зависимость сопротивления деформации иридия от исследуемых

термомеханических параметров (степени, скорости и температуры деформации), позволяющая рассчитывать уровень σ_s при любом (в исследованных пределах) показателе деформации.

Литература

1. Тимофеев Н.И., Ермаков А.В., Дмитриев В.А., Панфилов П.Е. Основы металлургии и технология производства изделий из иридия. Екатеринбург: УрО РАН, 1996.
2. Merker J., Koch M. // Advan. Mater. Res. 2014. Vol. 783-786. P. 1165.
3. Merker J., Fischer B., Lupton D.F., Witte J. // Mater. Sci. Forum. 2007. Vol. 539—543. Is. 3. P. 2216.
4. Loginov Yu.N., Yermakov A.V., Grohovskaya L.G., Studenok G.I. // Platinum Metal. Rev. 2007. Vol. 51. Is. 4. С. 178.
5. Логинов Ю.Н., Ермаков А.В., Гроховская Л.Г., Студенок Г.И. // Цв. металлы. 2006. № 6. С. 85—88.
6. George E.P., McKamey C.G., Ohriner E.K., Lee E.H. // Mater. Sci. Eng. A. 2002. Vol. 319—321. P. 466.
7. Ohriner E.K. // Platinum Metal. Rev. 2008. Vol. 52. Is. 3. P. 186.
8. Mordike B.L., Brookes C.A. // Platinum Metal. Rev. 1960. Vol. 4. Is. 3. P. 94.
9. Потапов А.И., Мазунин В.П., Двойников Д.А., Коквихин Е.А. // Завод. лаб. Диагностика материалов. 2010. Т. 76, № 9. С. 59.
10. Полухин П.И., Гун Г.Я., Галкин А.М. Сопротивление пластической деформации металлов и сплавов: Справочник. 2-е изд. перераб. и доп. М: Металлургия, 1983.
11. Panfilov P., Novgorodov V., Yermakov A. // J. Mater. Sci. Let. 1994. Vol. 13. P. 137—141.
12. Weiland R., Lupton D. F., Fischer, Merker J., Scheckenbach C., Witte J. // Platinum Metal. Rev. 2006. Vol. 50. Is. 4. P. 158—170.
13. Мигачев Б.А. Сопротивление деформации в механике обработки давлением. Екатеринбург: УрО РАН, 1997.
14. Prasad Y.V.R.K., Rao K.P. // Mater. Sci. Eng. A. 2005. Vol. 391. P. 141—150

УДК 621.793.18 : 620.17 : 620.193

DOI dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-4-55-62

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПОКРЫТИЙ В СИСТЕМЕ Si–B–C–N, ПОЛУЧЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ МИШЕНЕЙ SiBC

© 2015 г. **Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, А.Н. Шевейко,
Е.А. Левашов, Д.В. Штанский**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Научно-учебный центр СВС МИСиС–ИСМАН, г. Москва

Статья поступила в редакцию 17.03.15 г., доработана 20.04.15 г., подписана в печать 24.04.15 г.

Методом магнетронного распыления спеченных мишеней Si–B–C получены аморфные тонкопленочные покрытия Si–B–C–(N). Структура покрытий исследована с применением рентгенофазового анализа, растровой и просвечивающей электронной микроскопии, сканирующей зондовой микроскопии, оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Механические и трибологические свойства покрытий определены с помощью методов наноиндентирования, скратч-тестирования и трибологических испытаний. Исследована жаростойкость покрытий в диапазоне температур 1200–1600 °С. Установлено, что покрытия оптимального состава обладают твердостью 20 ГПа, модулем упругости 210 ГПа, упругим восстановлением 53 %, коэффициентом трения 0,6 в паре с твердосплавным шариком, а также жаростойкостью выше 1200 °С, что обусловлено формированием на их поверхности защитной пленки на основе SiO₂. Покрытия, осажденные из мишени состава Si₇₀B₂₅C₅ в среде Ar+15%N₂, помимо высокой жаростойкости при $t = 1200$ °С и выдержке в течение 12 ч показали стойкость к кратковременным тепловым нагрузкам при температурах 1400, 1500 и 1600 °С.

Ключевые слова: катоды SiBC, покрытия Si–B–C–N, магнетронное напыление, твердость, коэффициент трения, жаростойкость, кинетика окисления.

Amorphous thin-film Si–B–C–(N) coatings are fabricated by magnetron sputtering of sintered Si–B–C targets. The coating structure is investigated using X-ray phase analysis, scanning and transmission electron microscopy, scanning probe microscopy, glow-discharge optical emission spectroscopy, and Raman spectroscopy. Mechanical and tribological properties of coatings are determined using nanoindentation, scratch testing, and pin-on-disc testing. The oxidation resistance of coatings is investigated in a temperature range of 1200–1600 °C. It is established that coatings of the optimal composition possess hardness of 20 GPa, elasticity modulus of 210 GPa, elastic recovery of 53 %, friction coefficient of 0,6 against cemented carbide ball, and oxidation resistance above 1200 °C due to the formation of the SiO₂-based protective film on their surface. Coatings deposited by sputtering the target of the Si₇₀B₂₅C₅ composition in Ar + 15%N₂ medium showed oxidation resistance both under long-term heating at $t = 1200$ °C for 12 h and short-term heating at temperatures of 1400, 1500, and 1600 °C.

Keywords: SiBC cathodes, Si–B–C–N coatings, magnetron sputtering, hardness, friction coefficient, heat resistance, oxidation kinetics.

Введение

Керамические материалы в системе Si–B–C–N представляют большой практический интерес благодаря своей высокой жаростойкости до температу-

ры 1700 °С и термической стабильности до 2000 °С [1]. Защитные покрытия Si–B–C–N в большинстве случаев получают шликерным методом [2], электро-

Кирюханцев-Корнеев Ф.В. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН, доцент кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) МИСиС (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (495) 638-46-59. E-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru.

Шевейко А.Н. – науч. сотрудник НУЦ СВС. E-mail: sheveyko@mail.ru.

Левашов Е.А. – докт. техн. наук, проф., акад. РАЕН, директор НУЦ СВС, зав. кафедрой ПМиФП. Тел.: (495) 638-45-00. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Штанский Д.В. – докт. физ.-мат. наук, гл. науч. сотрудник НУЦ СВС, профессор кафедры ПМиФП. E-mail: shtansky@shs.misis.ru.

формованием [3], химическим осаждением из пара при активации плазмой (ВЧ-плазмой [4], плазмой электронного циклотронного резонанса [5], плазмой постоянного тока при инжекции раствора [6] и др.). К недостаткам перечисленных способов можно отнести сложность управления составом покрытий и высокие концентрации примесей О и Н, связанные с использованием в технологиях осаждения растворов и органических соединений. Известно, что примесь кислорода может существенно понижать механические свойства покрытий [7].

В связи с этим за последние 10 лет основное внимание исследователей сместилось в сторону использования для осаждения покрытий Si—В—С—(N) вакуумных ионно-плазменных технологий, таких как импульсное магнетронное распыление [8], магнетронное распыление на постоянном токе [9], ионное распыление [10, 11], ионная имплантация [12]. Данные методы обеспечивают контроль состава и структуры покрытий путем изменения энергетических характеристик распылительных источников и подбора парциального давления реакционного газа — азота. Пониженное содержание примесей достигается за счет использования чистых материалов мишеней и высокочистых газов, а также высокого вакуума в процессе нанесения покрытий.

Целью данной работы являлось получение методом магнетронного напыления на постоянном токе тонкопленочных покрытий Si—В—С—N с применением спеченных мишеней Si—В—С, а также исследование их структуры и свойств.

Методика проведения эксперимента

Для осаждения покрытий Si—В—С—N использовались мишени двух составов, ат. %: 70 Si, 25 В, 5 С ($\text{Si}_{70}\text{B}_{25}\text{C}_5$) и 70 Si, 15 В, 15 С ($\text{Si}_{70}\text{B}_{15}\text{C}_{15}$) диаметром 120 мм и толщиной 10 мм, полученные с использованием элементарных порошков кремния ($d < 63$ мкм), бора черного марки Б-99А и углерода технического П804Т (сажа) по технологии горячего прессования на установке DSP-515 SA («Dr. Fritsch», Германия). Выбор составов мишеней был основан на результатах работы [8], где для покрытий системы Si—В—С—N был достигнут рекордный уровень жаростойкости. Процесс получения мишеней осуществлялся в вакууме при остаточном давлении 10^{-2} мм рт. ст. Изотермическая выдержка при температуре 1000 °С и давлении 30 МПа составляла 15 мин.

Покрытия Si—В—С—N были нанесены с помощью метода магнетронного напыления при давлении 0,2 Па. В качестве рабочего газа использовался аргон или газовая смесь Ar + N₂ с содержанием азота $C_{\text{N}_2} = 15$ %. Ток магнетрона составлял 0,5—0,8 А, напряжение — 650 В, время осаждения варьировалось в диапазоне 45—60 мин. Вывод мишеней на рабочий режим осуществлялся следующим образом. При комнатной температуре мишень имеет очень высокое электросопротивление, что не позволяет поднять ток разряда выше 0,1 А. Поэтому для ее разогрева и обеспечения рабочего тока на уровне 0,8 А на магнетрон с закрепленной на нем мишенью в начальный момент времени направлялся поток ионов Ag⁺, генерируемый ионным источником. Напряжение на нем составляло 3 кВ, ток — 50 мА. Дополнительная косвенная ионизация рабочего газа позволяла обеспечить требуемый ток и разогрев мишени до $t \sim 500$ °С, а следовательно, и ее необходимую электропроводность. В дальнейшем температура поддерживалась самостоятельно за счет разряда на магнетроне.

В качестве подложек использовались пластины поликора (поликристаллического оксида алюминия) ВК-100-1 и диски из твердого сплава ВК6М. Перед нанесением покрытий подложки подвергались ультразвуковой очистке в изопропиловом спирте. Дополнительная их очистка осуществлялась в вакуумной камере ионами Ag⁺ с помощью ионного источника при ускоряющем напряжении 3 кВ и токе 50 мА в течение 10 мин.

Жаростойкость покрытий изучалась на подложках из поликора, которые отжигались на воздухе в диапазоне температур 1200—1600 °С с использованием муфельных печей Umega SNOL 7.2/1200 и Naberterm LHT 02/17. Скорость нагрева составляла 10 град/мин, время изотермической выдержки варьировалось в интервале от 1 мин до 12 ч.

Химический состав и профили распределения элементов по толщине для исходных и отожженных покрытий были определены методом оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР) [13] с использованием прибора Profiler 2 («Horiba Jobin Yvon», Франция). Поперечные изломы покрытий исследовались при ускоряющем напряжении 15 кВ на растровом электронном микроскопе (РЭМ) S-3400N («Hitachi», Япония) с приставкой для энергодисперсионного анализа (ЭДС) Thermo.

Для оценки шероховатости поверхности покрытий использовался сканирующий зондовый мик-

роскоп СММ-2000 (ОАО «Завод ПРОТОН-МИЭТ», г. Зеленоград), оснащенный иглой из нитрида кремния с радиусом закругления 10 нм («Veeco», США). Спектры комбинационного рассеяния были получены на спектрометре LabRam HR800 («Horiba Jobin Yvon»). Для исследования тонкой структуры покрытий был применен просвечивающий электронный микроскоп JEM-2100 JEOL. Твердость (H), модуль упругости (E) и упругое восстановление (W) определялись с помощью нанотвердомера Nano Hardness Tester («CSM Instruments», Швейцария), оснащенного индентором Берковича. Для измерения коэффициента трения и скорости износа покрытий при комнатной и повышенных температурах проводились испытания по схеме «стержень—диск» на машине High-Temperature Tribometer («CSM Instruments») при нагрузке 0,5 Н и линейной скорости 10 см/с. В качестве контртел использовались шарики диаметром 6 мм из различных материалов: Si_3N_4 , WC—Co, Al_2O_3 и сталей 440С и 100Cr6.

Адгезионная прочность покрытий на подложках из ВК6М определялась на установке REVETEST («CSM Instruments») путем царапания поверхности алмазным индентором радиусом 0,2 мм при непрерывно нарастающей нагрузке. По анализу кривых акустической эмиссии и визуальному наблюдению следов разрушения покрытий были выявлены критические нагрузки разрушения. Фрактографические исследования бороздок износа проводились на оптическом профилометре WYKO NT1100 («Veeco», США). Принцип действия и устройство перечисленного прецизионного оборудования подробно описаны в работе [14].

Результаты и их обсуждение

По данным ОЭСТР основные элементы (Si, В, С, N) были равномерно распределены по толщине покрытия. Усредненные по глубине значения их концентраций для покрытий, осажденных на под-

ложки из твердого сплава, представлены в таблице. Суммарное количество примесей в покрытиях не превышало 1 ат.%. Содержание Si варьировалось в диапазоне 67—83 ат.%, что существенно выше, чем определенное авторами в работах [10, 11]. Концентрации С и В составляли 3—12 и 6—12 ат.% соответственно, что ниже их содержания в мишенях. Это может быть объяснено различием коэффициентов распыления компонентов катодов. При введении азота в состав газовой среды наблюдалось закономерное увеличение его концентрации в покрытиях с 0 до 16—17 ат.%.

Толщина покрытий в зависимости от режима распыления, согласно данным ОЭСТР, изменялась в интервале 1,6—2,1 мкм. Определенная на основе этих значений скорость роста покрытий составляла 33—35 нм/мин при использовании мишени $\text{Si}_{70}\text{B}_{15}\text{C}_{15}$ и 41—44 нм/мин в случае $\text{Si}_{70}\text{B}_{25}\text{C}_5$. Переход к реакционному напылению практически не приводил к изменению этого показателя.

На рис. 1, а представлено характерное изображение поперечного излома покрытия 3, осажденного на подложку из поликора. Видно, что оно характеризуется плотной однородной структурой и отсутствием столбчатых зерен. Аналогичная морфология без каких-либо структурных особенностей наблюдалась в покрытиях составов 1, 2 и 4. Отметим, что наличие столбчатой структуры, как правило, неблагоприятно влияет на механические свойства покрытий, а также на их жаростойкость из-за интенсивной диффузии кислорода от поверхности в глубь материала по границам столбчатых зерен [15].

Исследования, проведенные на сканирующем зондовом микроскопе, показали, что покрытия наследуют рельеф подложки и обладают низкой шероховатостью: среднеарифметическое отклонение профиля R_a составляет 4—12 нм. Характерное 3D-изображение поверхности покрытия 3 приведено на рис. 1, б, где видны протяженные царапины, связанные с исходной полировкой подложек поли-

Состав и механические свойства покрытий

№ покр.	Мишень	$C_{N_2}, \%$	Состав покрытий, ат. %				Механические свойства					
			Si	В	С	N	H , ГПа	E , ГПа	W , %	H/E	H^3/E^2 , ГПа	Lc_2 , Н
1	$\text{Si}_{70}\text{B}_{25}\text{C}_5$	0	83	12	5	0	14	170	45	0,082	0,095	30
2		15	71	10	3	16	12	150	45	0,080	0,077	17
3	$\text{Si}_{70}\text{B}_{15}\text{C}_{15}$	0	81	7	12	0	15	180	45	0,083	0,104	29
4		15	67	6	10	17	20	210	53	0,095	0,181	—

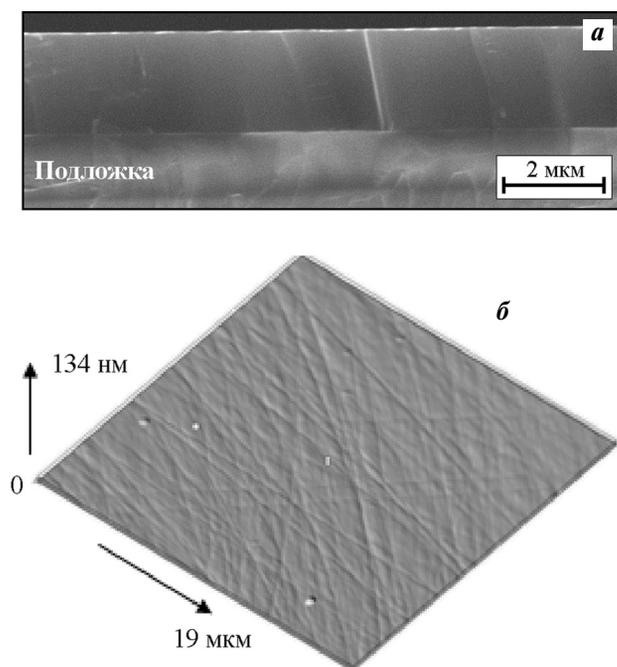


Рис. 1. Изображения поперечного излома (а) и поверхности (б) покрытия 3

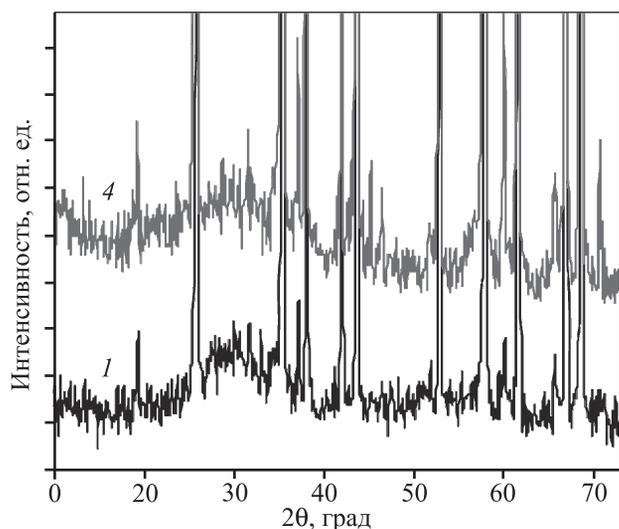


Рис. 2. Дифрактограммы покрытий 1 и 4

кора. Также на поверхности наблюдаются редкие точечные дефекты размером 0,1–0,2 мкм, которые могут быть обусловлены локальными сколами или разрушениями тонких поверхностных слоев покрытий вследствие внутренних напряжений [16]. Низкая шероховатость покрытий в системе Si–B–C–N также отмечалась ранее в работе [10].

Рентгеновские дифрактограммы исследуемых покрытий 1–4 существенно не отличались. На рис. 2 представлены данные для составов 1 и 4. Большинство острых пиков соответствуют подложке из Al_2O_3

(карточка 00-046-1212 базы PDF2, ICDD). На дифрактограммах присутствует сильно уширенный пик в диапазоне углов $2\theta = 22\pm 3^\circ$, который может быть обусловлен наличием аморфной фазы на основе кремния, составляющего, согласно данным ОЭСТР, основу рассматриваемых покрытий. Косвенно это подтверждается тем, что для Si линия с максимальной интенсивностью находится в положении $2\theta = 28,5^\circ$ (карточка 00-027-1402), близком к центру наблюдаемого пика. Аналогичные заключения были сделаны ранее для аморфных покрытий в системах Ti–Si–(N) [17] и Cr–Al–Si–B–(N) [18].

Исследования на просвечивающем электронном микроскопе подтвердили аморфную структуру покрытий 1–4 (рис. 3). Дальнейшие эксперименты показали, что они имеют близкие по внешнему виду спектры комбинационного рассеяния. Основной пик наблюдался в положении $\nu \sim 510 \text{ см}^{-1}$, что, вероятнее всего, соответствует связям Si–Si. Действительно, в зависимости от степени кристалличности кремния могут наблюдаться пики при $\nu = 460\pm 490 \text{ см}^{-1}$ (полностью аморфный кремний), $500\pm 510 \text{ см}^{-1}$ (кристаллический кремний с размером зерна менее 3 нм) и $510\pm 520 \text{ см}^{-1}$ (большой размер зерна) [19, 20]. Остальные зафиксированные пики малой интенсивности в положениях $\nu \sim 160, 300$ и

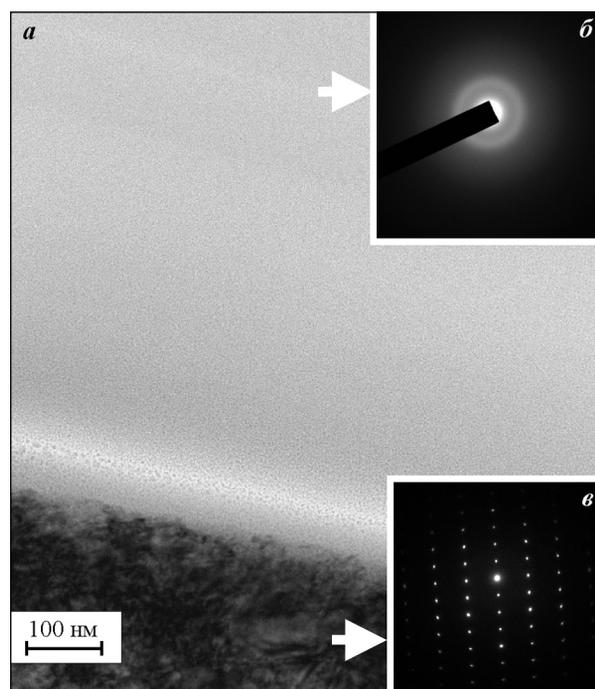


Рис. 3. Изображение поперечного среза покрытия 4 на подложке из Al_2O_3 , полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии (а), электронограммы покрытия (б) и подложки (в)

910 см⁻¹ могут быть отнесены к кремнию или фазе SiN_x [21].

Механические свойства покрытий Si—B—C—N представлены в таблице. Критическая нагрузка Lc_2 , приводящая при скратч-тестировании к отслоениям покрытия, находилась в диапазоне 17–30 Н. Более высокие значения Lc_2 продемонстрировали покрытия, осажденные в аргоне.

Твердость покрытий составила 12–20 ГПа, а модуль упругости — 170÷210 ГПа. Наиболее высокие значения этих показателей, а также упругого восстановления ($W = 53\%$) были установлены для покрытия 4, осажденного из мишени Si₇₀B₁₅C₁₅ в газовой смеси Ar + 15%N₂. Отметим, что механические свойства полученных в настоящей работе покрытий превосходят аналогичные характеристики для объемных образцов SiBCN, имеющих $H = 4\div 11$ ГПа и $E = 60\div 140$ ГПа [22, 23], и близки к значениям $H = 7\div 21$ ГПа и $E = 100\div 220$ ГПа для покрытий Si—B—C—N, полученных ранее методами физического и химического осаждения из пара [4, 11].

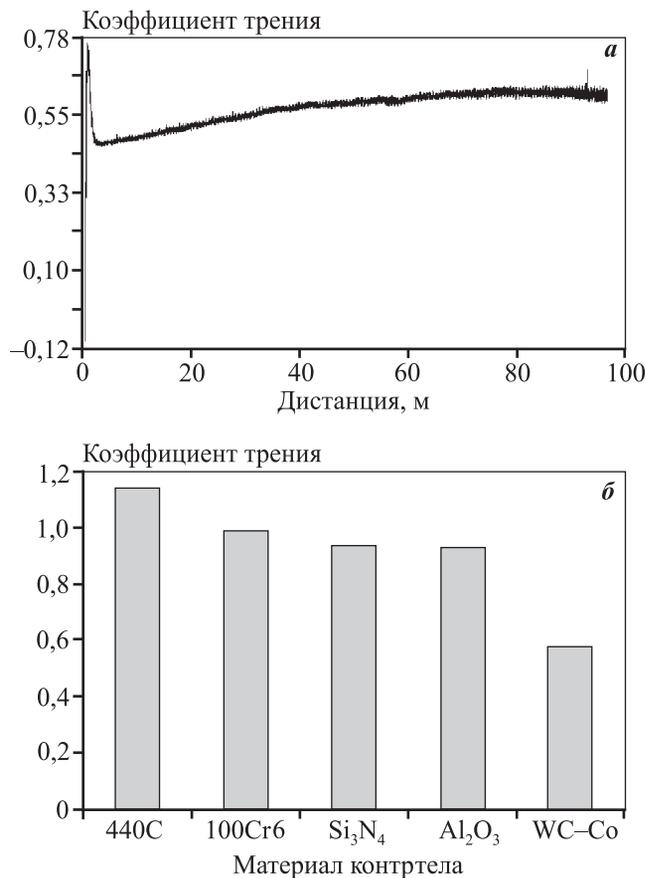


Рис. 4. Зависимость коэффициента трения от дистанции (шарик из WC—Co) (а) и материала контртела (б) для покрытия 4

По данным наноиндентирования были рассчитаны параметры H/E и H^3/E^2 (см. таблицу), которые, как было показано ранее [14, 24], в ряде случаев могут служить критериями износостойкости покрытий. Поскольку из всех образцов покрытие 4 обладает наиболее высокими величинами $H/E = 0,095$ и $H^3/E^2 = 0,181$ ГПа, в дальнейшем оно и было выбрано для изучения трибологических свойств. Результаты измерения его коэффициента трения (f) в паре с различными материалами показаны на рис. 4. Наиболее низкое и стабильное значение $f \sim 0,6$ покрытие показало при трении по сплаву WC—Co, что согласуется с ранее полученными результатами [10]. Приведенный износ для него составил $8 \cdot 10^{-3}$ мм³/(Н·м), что существенно выше значений $10^{-7}\div 10^{-5}$ мм³/(Н·м), характерных для металлосодержащих покрытий [25].

Результаты исследования элементного состава покрытий после отжига при $t = 1200$ °C и 1400 °C, проведенные с помощью ОЭСТР, подтвердили их высокую жаростойкость. В качестве примера на рис. 5 показаны данные для покрытия 2.

Толщина образовавшегося слоя SiO₂ на поверхности покрытий, по данным ОЭСТР и РЭМ, составляла $h_{ox} = 450$ нм (покрытие 1), 150 (2), 650 (3) и

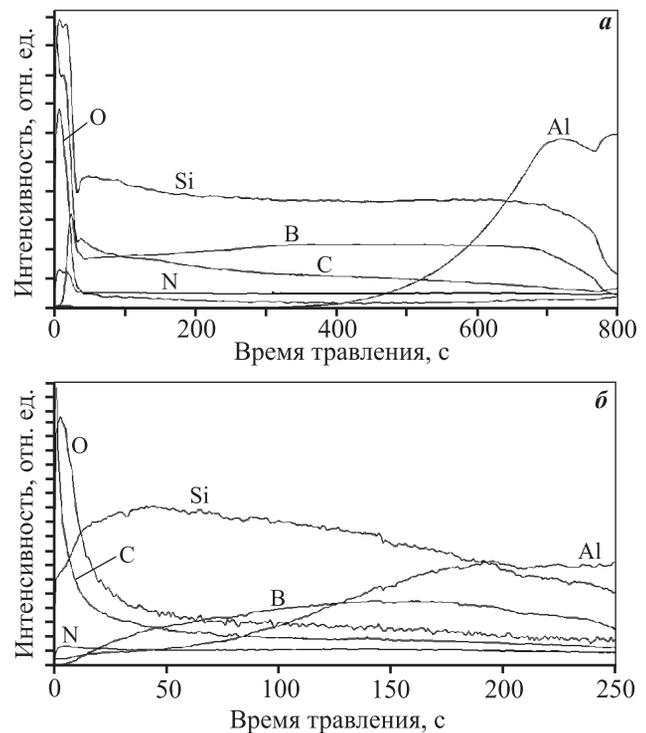


Рис. 5. Профили распределения элементов по толщине покрытия 2 после отжига при $t = 1200$ °C, $\tau = 1$ ч (а) и 1400 °C, $\tau = 1$ мин (б)

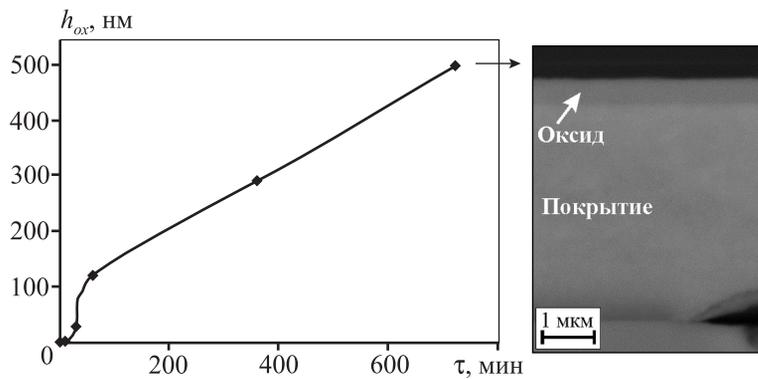


Рис. 6. Зависимость толщины оксидного слоя от времени выдержки при $t = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ для покрытия 2

200 нм (4). Таким образом, стойкость к окислению покрытий Si—B—C—N возрастает при увеличении содержания азота, что хорошо согласуется с данными работ [8, 9]. Покрытие 2 с

максимальной жаростойкостью при $t = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ было отобрано для дальнейшего исследования кинетики окисления покрытий Si—B—C—N, результаты которого приведены на рис. 6. Представленную на нем зависимость можно разбить на 3 участка:

$\tau \leq 10$ мин — окисление отсутствует либо толщина оксидного слоя меньше предела обнаружения микроскопа (<10 нм);

$\tau \leq 60$ мин — интенсивное формирование оксидного слоя;

$\tau = 60\div 720$ мин — линейное окисление покрытия.

Вычисленные на основе полученных данных скорости окисления составили

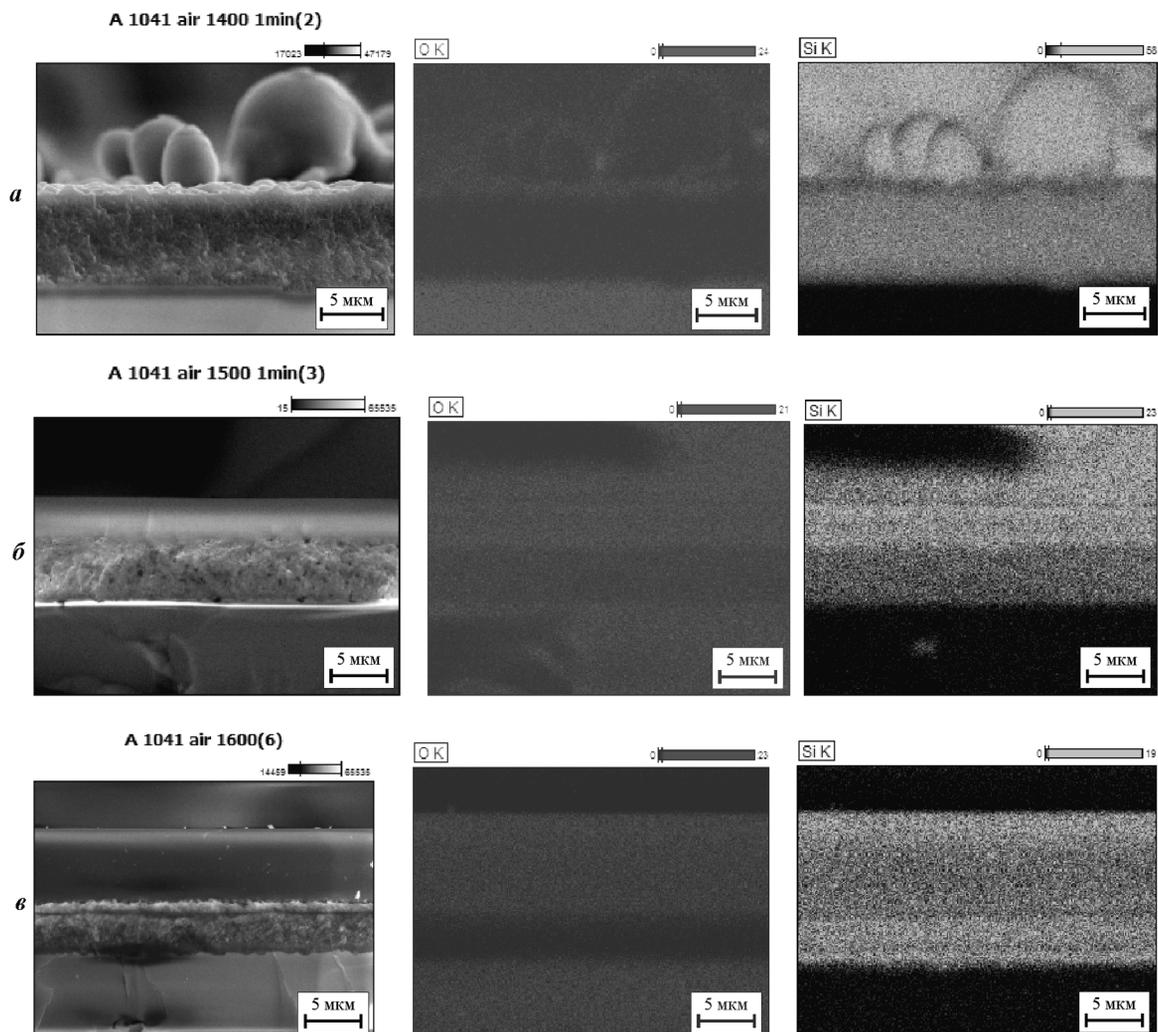


Рис. 7. Результаты исследования с помощью РЭМ и ЭДС покрытия 2 после отжигов длительностью 1 мин при $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (а), $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б), $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (в)

147 нм/ч при формировании пленки SiO_2 и 38 нм/ч после образования слоя, обеспечивающего защиту от окисления. Таким образом, расчетное значение толщины слоя оксида при выдержке 100 ч составит около 3,8 мкм.

Покрытие 2 было дополнительно подвергнуто кратковременному (1 мин) отжигу при 1400 °С, и результаты ОЭСТР представлены на рис. 5, б. Видно, что профиль распределения кислорода имеет максимум вблизи поверхности, связанный с формированием защитного оксида. В отличие от профиля, полученного после отжига на 1200 °С (см. рис. 5, а), при увеличении глубины травления наблюдается не резкое, а плавное снижение концентрации кислорода. Это свидетельствует о том, что образовавшийся слой защитного оксида не может полностью препятствовать диффузии кислорода в глубь покрытия. Зона его проникновения составляет примерно 20 % от толщины покрытия (см. рис. 5, б).

Отметим также тот факт, что после отжига при 1400 °С наблюдается плавное повышение концентрации кремния к поверхности покрытия. Это связано с тем, что температура отжига была близка к точке плавления Si ($t_{\text{пл}} = 1415$ °С), входящего в состав покрытия. Термически-активированная диффузия Si к поверхности и, возможно, его частичное плавление приводят к образованию частиц (капель) Si на поверхности покрытия (рис. 7, а). Однако при более высоких температурах термообработки (1500 °С и 1600 °С) капли исчезают, и на поверхности покрытия формируется более толстый слой оксида кремния (рис. 7, б, в). При этом в значительной части покрытия концентрация кислорода низкая — менее 5 ат. %.

Механизм и кинетика процесса окисления покрытий, а также анализ фазовых превращений при высоких температурах требуют дополнительного исследования, которое будет проведено в дальнейшем.

Заключение

Методом магнетронного распыления композиционных мишеней составов $\text{Si}_{70}\text{B}_{15}\text{C}_{15}$ и $\text{Si}_{70}\text{B}_{25}\text{C}_5$ в среде Ar и газовой смеси $\text{Ar} + 15\%\text{N}_2$ получены аморфные покрытия системы Si—B—C—(N). Наилучшее сочетание механических свойств (твердость 20 ГПа, модуль упругости 210 ГПа, упругая деформация разрушения $H/E = 0,095$, сопротивление пластической деформации $H^3/E^2 = 0,181$ ГПа, упругое восстанов-

ление $W = 53$ %) показали покрытия, полученные при распылении мишени $\text{Si}_{70}\text{B}_{15}\text{C}_{15}$ в азотсодержащей среде. Наиболее низкий коэффициент трения ($f \sim 0,6$) был достигнут при испытании этих покрытий в паре с твердосплавным шариком.

Покрытия Si—B—C—(N) продемонстрировали высокую жаростойкость благодаря формированию на поверхности защитной пленки на основе SiO_2 . Толщина оксидного слоя в покрытии $71\text{Si}-10\text{B}-3\text{C}-16\text{N}$ после выдержки 12 ч при $t = 1200$ °С составляла примерно 10 % от толщины покрытия. Покрытие этого состава также показало наилучшие результаты с точки зрения жаростойкости при кратковременной выдержке в пределах 1 мин при температурах 1400, 1500 и 1600 °С.

Полученные покрытия представляют интерес для защиты керамических и углеродных композиционных материалов, применяемых при изготовлении деталей ракетных двигателей, передней кромки крыльев и носовых конусов гиперзвуковых летательных аппаратов, а также могут быть востребованы в производстве высокотемпературной микроэлектроники и оптоэлектроники.

Авторы выражают признательность сотрудникам НИТУ «МИСиС» С.И. Рупасову за помощь в получении композиционных мишеней методом горячего прессования, А.В. Бондареву за измерения механических и трибологических свойств покрытий, Н.В. Швындиной и Н.Ю. Табачковой за помощь в проведении структурных исследований, а также специалисту ОАО «Завод ПРОТОН-МИЭТ (г. Зеленоград) П. Логинову за помощь в проведении экспериментов по сканирующей зондовой микроскопии.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки России в рамках ФЦП (соглашение 14.575.21.0001, уникальный идентификатор проекта RFMEFI57614X0001) в части исследования структуры и жаростойкости покрытий, а также по программе повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013—2020 гг. (№ К2-2014-012) в части исследования механических и трибологических свойств.

Литература

1. Riedel R., Kienzle A., Dressler W. et al. A silicoboron carbonitride ceramic stable to 2000 °C // Nature. 1996. Vol. 382. P. 796—798.
2. Feng Z., Guo Z., Biao L. et al. Preparation and Thermal Cycling Resistance of SiBCN(O) Coatings // Key Eng. Mater. 2014. Vol. 602-603. P. 393—396.

3. *Ge K., Ye L., Han W.* et al. Si(B)CN-doped carbon nanofibers with excellent oxidation resistance // *Mater. Lett.* 2013. Vol. 112. P. 124–128.
4. *Hegemann D., Riedel R., Oehr C.* PACVD-Derived thin films in the system Si–B–C–N // *Chem. Vap. Deposition.* 1999. Vol. 5. P. 61–65.
5. *Abu Samra H., Kumar A., Xia J.* et al. Development of a new generation of amorphous hard coatings based on the Si–B–C–N–O system for applications in extreme conditions // *Surf. Coat. Technol.* 2013. Vol. 223. P. 52–67.
6. *Wilden J., Wank A., Bykava A.* DC thermal plasma CVD synthesis of coatings from liquid single source SiBCN and SiCNTi precursors // *Surf. Coat. Technol.* 2005. Vol. 200. P. 612–615.
7. *Veprek S., Karvankova P., Veprek-Heijman M.G.J.* Possible role of oxygen impurities in degradation of *nc*-TiN/*a*-Si₃N₄ nanocomposites // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 2005. Vol. 23, № 6. P. 17–21.
8. *He J., Zhang M., Jiang J.* et al. Microstructure characterization of high-temperature, oxidation-resistant Si–B–C–N films // *Thin Solid Films.* 2013. Vol. 542. P. 167–173.
9. *Čapek J., Hřebec S., Zeman P.* et al. Effect of the gas mixture composition on high-temperature behavior of magnetron sputtered Si–B–C–N coatings // *Surf. Coat. Technol.* 2008. Vol. 203. P. 466–469.
10. *Vishnyakov V.M., Ehasarian A.P., Vishnyakov V.V.* et al. Amorphous Boron containing silicon carbo-nitrides created by ion sputtering // *Surf. Coat. Technol.* 2011. Vol. 206. P. 149–154.
11. *Choi J., Hayashi N., Kato T.* et al. Mechanical properties and thermal stability of SiBCN films prepared by ion beam assisted sputter deposition // *Diamond Relat. Mater.* 2013. Vol. 34. P. 95–99.
12. *Morant C., Prieto P., Hernandez M.J.* et al. Factor analysis of AES sputter depth profiles of B, C and N sequentially implanted in silicon // *Surf. Interface Anal.* 2004. Vol. 36. P. 849–852.
13. *Kiryukhantsev-Korneev F.V.* Possibilities of Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy in the Investigation of Coatings // *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2014. Vol. 55, № 5. P. 494–504.
14. *Levashov E.A., Shtansky D.V., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V.* et al. Multifunctional Nanostructured Coatings: Formation, Structure, and the Uniformity of Measuring Their Mechanical and Tribological Properties // *Russ. Metall.* 2010. Vol. 10. P. 917–935.
15. *Musil J., Zeman P., Baroch P.* Hard Nanocomposite Coatings // *Compr. Mater. Proces.* 2014. Vol. 4. P. 325–353.
16. *Pierson J.F., Billard A., Belmonte T.* et al. Influence of oxygen flow rate on the structural and mechanical properties of reactively magnetron sputter-deposited Zr–B–O coatings // *Thin Solid Films.* 1999. Vol. 347. P. 78–84.
17. *Shtansky D.V., Lyasotsky I.V., D'yakonova N.B.* et al. Comparative investigation of Ti–Si–N films magnetron sputtered using Ti₅Si₃+Ti and Ti₅Si₃+TiN targets // *Surf. Coat. Technol.* 2004. Vol. 182. P. 210–220.
18. *Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Pierson J.F., Kuptsov K.A.* et al. Hard Cr–Al–Si–B–(N) coatings deposited by reactive and non-reactive magnetron sputtering of CrAlSiB target // *Appl. Surf. Sci.* 2014. Vol. 314. P. 104–111.
19. *Amor S.B., Atyaoui M., Bousbih R.* et al. Effect of substrate temperature on microstructure and optical properties of hydrogenated nanocrystalline Si thin films grown by plasma enhanced chemical vapor deposition // *Sol. Energy.* 2014. Vol. 108. P. 126–134.
20. *Sain B., Das D.* Self-assembled *nc*-Si/*a*-SiN_x:H quantum dots thin films: An alternative solid-state light emitting material // *J. Lumin.* 2015. Vol. 158. P. 11–18.
21. *Torchynska T.V., Casas Espinola J.L., Vergara Hernandez E.* et al. Effect of the stoichiometry of Si-rich silicon nitride thin films on their photoluminescence and structural properties // *Thin Solid Films.* 2015. Vol. 581. P. 65–69.
22. *Zern A., Mayer J., Janakiraman N.* et al. Quantitative EFTEM study of precursor-derived Si–B–C–N ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2002. Vol. 22. P. 1621–1629.
23. *Yang Z.-H., Jia D.-Ch., Zhou Y.* et al. Processing and characterization of SiB_{0,5}C_{1,5}N_{0,5} produced by mechanical alloying and subsequent spark plasma sintering // *Mater. Sci. Eng. A.* 2008. Vol. 488. P. 241–246.
24. *Leyland A., Matthews A.* On the significance of the *H/E* ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour // *Wear.* 2000. Vol. 246. P. 1–11.
25. *Shtansky D.V., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveiko A.N.* et al. Hard tribological Ti–Cr–B–N coatings with enhanced thermal stability, corrosion- and oxidation resistance // *Surf. Coat. Technol.* 2007. Vol. 202. P. 861–865.

УДК 621.762.2

DOI dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-4-63-68

ПОЛУЧЕНИЕ СПЕЧЕННОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА TiAl

Часть 1. Гидридно-кальциевая технология получения порошкового сплава Ti–47Al–2Nb–2Cr и его свойства

© 2015 г. **А.В. Касимцев, С.Н. Юдин, Т.А. Свиридова, А.В. Маляров, А.А. Зайцев, Ж.А. Сентюрин, Ю.Ю. Капланский, Ю.С. Погожев, Е.А. Левашов**

ООО «Метсинтез», г. Тула

Тульский государственный университет (ТулГУ)

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Научно-учебный центр СВС МИСиС–ИСМАН, г. Москва

Статья поступила в редакцию 07.05.15 г., подписана в печать 27.05.15 г.

Гидридно-кальциевым методом получен порошок сплава, отвечающий составу, ат.-%: Ti–47Al–2Nb–2Cr, со структурой TiAl (60 мас.%) и Ti₃Al (40 мас.%). Оптимизация режима гидридно-кальциевого синтеза проведена на модельном сплаве Ti–50ат.-%Al. В результате исследований установлено, что температура восстановления должна быть не менее 1100 °С, а избыток восстановителя CaH₂ – 15 мас.%. С использованием современных методов анализа определены основные физико-химические и технологические свойства синтезированного порошка сплава Ti–47Al–2Nb–2Cr, которые обеспечивают получение плотных компактов при последующих процессах его консолидации.

Ключевые слова: гидридно-кальциевый метод, интерметаллиды, получение, свойства, порошок.

Alloy powder of the Ti–47Al–2Nb–2Cr composition (at.%) with the structure of TiAl (60 wt.%) and Ti₃Al (40 wt.%) is prepared by the calcium-hydride method. The mode of the calcium-hydride synthesis is optimized for the Ti–50Al (at.%) model alloy. It is established that the reduction temperature should be no lower than 1100 °C, while the excess of the CaH₂ reducing agent should be no lower than 15 wt.%. The main physicochemical and manufacturing properties of the synthesized Ti–47Al–2Nb–2Cr powder alloy, which provide the formation of dense compacts during its subsequent consolidation processes, are determined using modern analytical methods.

Keywords: calcium-hydride method, intermetallic compounds, preparation, properties, powder.

Введение

В настоящее время основным жаропрочным материалом для двигателестроения являются никелевые суперсплавы, которые, однако, исчерпали свой

ресурс дальнейшего улучшения свойств [1]. В качестве новых и перспективных жаропрочных материалов активно разрабатываются сплавы на основе

Касимцев А.В. – докт. техн. наук, директор ООО «Метсинтез» (300041, г. Тула, ул. Фрунзе, 9), профессор кафедры физики металлов и материаловедения (ФММ) ТулГУ. Тел.: (4872) 36-88-75. E-mail: metsintez@yandex.ru.

Юдин С.Н. – инженер, аспирант кафедры ФММ ТулГУ (300012, г. Тула, пр-т Ленина, 92). E-mail: Sergey-USN@mail.ru.

Свиридова Т.А. – канд. физ.-мат. наук, науч. сотр. Центра композиционных материалов МИСиС (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (495) 955-01-63. E-mail: tim-17@yandex.ru.

Маляров А.В. – инженер ООО «Метсинтез». E-mail: vascko.andr@yandex.ru.

Зайцев А.А. – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел.: (499) 236-32-91. E-mail: aazaitsev@bk.ru.

Сентюрин Ж.А. – инженер, аспирант НУЦ СВС. Тел.: (495) 955-22-26. E-mail: sentyurina_misis@mail.ru.

Капланский Ю.Ю. – лаборант НУЦ СВС. E-mail: ykaplansky@mail.ru.

Погожев Ю.С. – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. НУЦ СВС. Тел.: (499) 236-32-91. E-mail: pogozhev@rambler.ru.

Левашов Е.А. – докт. техн. наук, акад. РАЕН, директор НУЦ СВС, зав. кафедрой порошковой металлургии и функциональных покрытий МИСиС. Тел.: (495) 638-45-00. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

алюминидов титана и никеля: $TiAl$, Ti_2NbAl , Ti_3Al , Ni_3Al , $NiAl$ [1, 2].

Важным фактором быстрого и широкого внедрения новых сплавов в промышленность является технология получения из них готового изделия. В данный момент в промышленном производстве активно распространяется такой метод создания полуфабрикатов и/или готовых изделий, как послойное лазерное спекание порошковых материалов, относящийся к аддитивным технологиям (АТ). Такая технология позволяет «выращивать» готовое изделие, например из металлического порошка, и при этом происходит заметное сокращение технологических переходов на пути от сырья к готовому продукту [3, 4].

Основным способом получения металлических порошков, имеющих сферическую форму частиц, необходимую для АТ, является распыление расплавов инертными газами. Однако данным методом практически невозможно получать порошки химически активных металлов, таких как титан и его сплавы. Для получения сферических порошков, например алюминидов титана, можно использовать технологию гранульной металлургии, заключающуюся в распылении вращающегося электрода на установках центробежного распыления [5, 6]. Такие электроды изготавливаются методами литья и порошковой металлургии (прессование + спекание, горячее изостатическое прессование).

В настоящей работе рассматривается вопрос гидридно-кальциевого синтеза порошка сплава состава, ат. %: $Ti-47Al-2Nb-2Cr$ для производства электродов, используемых в установках центробежного распыления.

Методики исследования

Метод гидридно-кальциевого синтеза заключается в следующем. Шихта, состоящая из порошков оксидов (TiO_2 , Al_2O_3 , Nb_2O_5 , Cr_2O_3) и гидрида кальция (CaH_2), перемешивается до однородного состояния и загружается в металлический контейнер, который устанавливается в шахтную печь. В качестве компонентов шихты использовались:

- TiO_2 марки Sumtitan R202 (содержание $TiO_2 \geq 93,0 \%$);
- Al_2O_3 марки Г-0, ГОСТ 30558-98 ($\geq 98,0 \%$);
- Nb_2O_5 марки ТС, ТУ 1763-017-00545484-97 (99,5 %);
- Cr_2O_3 марки ОПХ-1, ГОСТ 2912-79 ($\geq 99 \%$);
- CaH_2 , ТУ 14-1767-76 ($\geq 93 \%$).

Процесс восстановления проводили при температурах $t = 900 \div 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ с изотермической выдержкой $\tau \geq 2 \text{ ч}$. Удаление оксида кальция из продуктов реакции осуществляли в ходе обработки — сначала водой, а затем раствором соляной кислоты.

Для оценки химического состава сплавов использовали спектральный атомно-эмиссионный метод с индуктивно-связанной плазмой с помощью спектрометра «Optima 4200DV». Газовый анализ осуществляли по стандартным методикам на оборудовании фирмы «Лесо»: ТС-600 для определения азота и кислорода, CS-400 — углерода и RHEN-602 — водорода.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН-3 с CuK_α -излучением. Электронно-микроскопические исследования выполняли на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) S-3400 производства «Hitachi». Насыпную плотность, плотность после утряски, текучесть и уплотняемость определяли по ГОСТ 19440-94, 25279-93, 20899-98, 25280-90 соответственно. Гранулометрический состав оценивали на приборе Analysette 22 MicroTec plus фирмы «Fritsch» по стандартной методике.

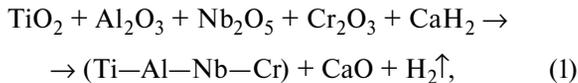
Теоретическое обоснование и экспериментальная часть

Разнообразные аспекты гидридно-кальциевого метода показаны в работах [7–10]. В ходе процесса синтеза сплавов, состоящих из нескольких компонентов, протекает ряд элементарных превращений. При нагреве шихты вначале происходит разложение CaH_2 на металлический кальций и атомарный водород, по достижении температуры $\sim 830 \text{ }^\circ\text{C}$ кальций технической чистоты плавится с образованием расплава. С момента его появления активизируется процесс восстановления исходных оксидов. Далее происходит растворение восстановленных металлов в жидком кальции, где начинается взаимодействие компонентов друг с другом с образованием твердых частичек требуемого сплава. Особенностью гидридно-кальциевой технологии является то, что синтез веществ происходит при $t \leq 1200 \text{ }^\circ\text{C}$, что меньше температуры плавления синтезируемого вещества. Определяющую роль при этом играет жидкий кальций, который является, с одной стороны, восстановителем оксидов, а с другой — средой, в которой происходит синтез сплавов [7].

Гидридно-кальциевый метод уже зарекомендовал себя как промышленный способ получения

порошковых материалов (металлов, твердых растворов, интерметаллидов, композиционных материалов) с гомогенными фазовым и химическим составами, а также относительно низким уровнем газообразующих примесей (O, N, C) [7, 11, 12].

Применительно к синтезу сплава Ti–47Al–2Nb–2Cr гидридно-кальциевую реакцию можно представить в виде

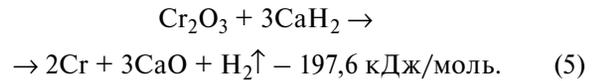
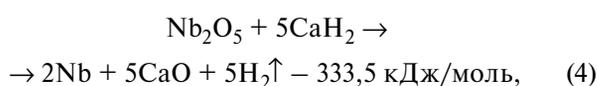
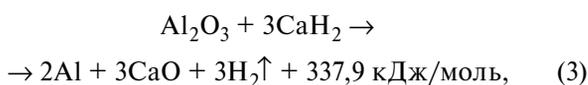
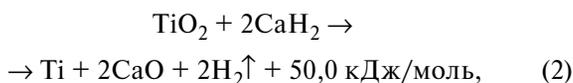


причем CaH₂ всегда берется с некоторым избытком.

Как показано выше, общая схема (1) включает в себя несколько элементарных процессов, протекание которых способствует трансформации исходного оксидного сырья в требуемый сплав. При этом качество порошка Ti–47Al–2Nb–2Cr, получаемого таким образом, будет лимитироваться в первую очередь стадией восстановления, так как на этом этапе в ходе окислительно-восстановительных процессов происходит перераспределение кислорода из оксидов металлов, содержащих в среднем около 40 мас.% O, в CaO. При этом количество кислорода в готовом порошковом сплаве Ti–47Al–2Nb–2Cr должно быть как можно меньше — не более 0,2 мас.% согласно требованиям ГОСТ 19807-91 на химический состав сплавов на основе титана.

Немаловажным для металлургических процессов является знание тепловых эффектов (ΔH) реакций восстановления, приходящихся на 1 кг исходной шихты и определяющих термичность процесса в целом, так как восстановление некоторых оксидов гидридом кальция может происходить настолько активно, что возможен взрыв [7].

Ниже приведены реакции восстановления оксидов Ti, Al, Nb и Cr гидридом кальция с указанием их тепловых эффектов. Величину ΔH вычисляли как разность между теплосодержаниями продуктов реакции и реагирующих веществ (с учетом стехиометрических коэффициентов) [13, 14]:



Положительные величины ΔH реакций (2) и (3) говорят об их эндотермическом типе ($Q < 0$), т.е. процесс восстановления протекает в спокойном, контролируемом режиме. Реакции (4) и (5) из-за небольшого по сравнению с Ca сродства Nb и Cr к кислороду, напротив, имеют экзотермический тип ($Q > 0$ и отрицательное значение ΔH), что указывает на активный характер взаимодействия CaH₂ с Nb₂O₅ и Cr₂O₃.

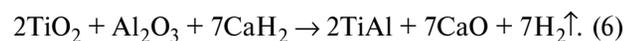
Удельный тепловой эффект общего процесса синтеза сплава Ti–47Al–2Nb–2Cr, рассчитанный по реакциям (2)–(5) с учетом количества основных и легирующих компонентов сплава, составляет 489 кДж/кг, а значит, реакция (1) эндотермическая, протекает в спокойном режиме и ее скорость контролируется скоростью нагрева печи.

Анализ гидридно-кальциевого процесса показывает, что на полноту его протекания, которую оценивали по содержанию кислорода в готовом порошке сплава, существенное влияние могут оказывать два основных технологических фактора:

- температура восстановления (t_b);
- количество избытка восстановителя (C_{CaH_2}).

Оценку их влияния на концентрацию кислорода в конечном продукте проводили на модельном сплаве Ti–50ат.%Al, не содержащем Nb и Cr. Такая замена не внесет существенной ошибки, поскольку в ряду металлов Ti, Al, Nb и Cr наибольшим сродством к кислороду, определяющимся энергией Гиббса образования соответствующего оксида, отличается алюминий с $\Delta G_f^0 = -527,8$ кДж/г-атом O, тогда как у титана, ниобия и хрома значения ΔG_f^0 соответственно равны $-444,1$, $-379,6$ и $-380,4$ кДж/г-атом O. В результате полнота реакции восстановления будет лимитироваться глубиной восстановления наиболее термодинамически прочного оксида, которым является Al₂O₃.

Расчет шихты для синтеза интерметаллида TiAl проводили согласно реакции



Для оценки влияния температуры восстановления были получены экспериментальные партии порошков сплава Ti–50Al при $t = 900 \div 1200$ °C. При этом избыток гидрида кальция во всех случаях составлял 50 мас.%.

Результаты содержания кислорода в порошках сплава Ti–50Al представлены на рис. 1. Как видно из его данных, восстановление при $t = 900 \div 1050$ °C

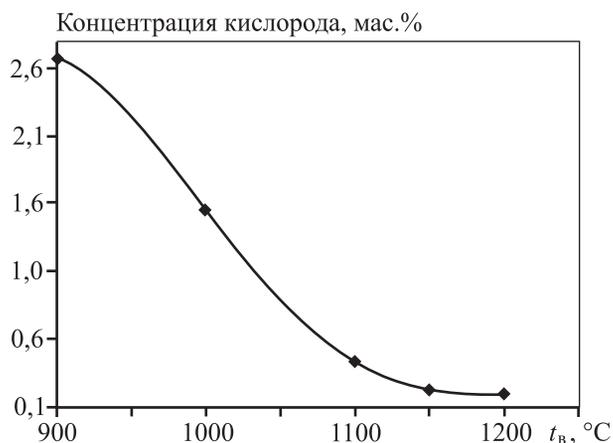


Рис. 1. Влияние температуры восстановления на концентрацию кислорода в порошке Ti–50ат.%Al

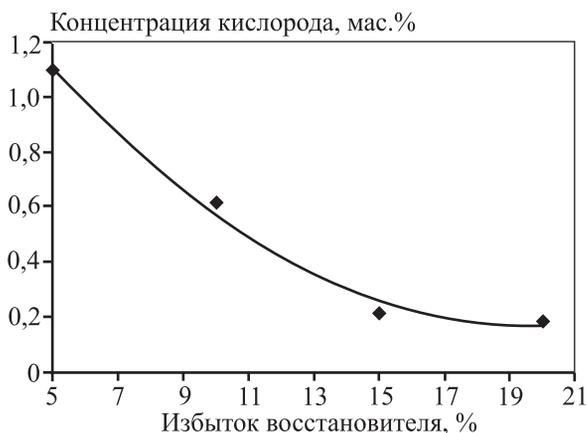


Рис. 2. Влияние количества избытка восстановителя CaH₂ на концентрацию кислорода в порошке Ti–50Al

приводит к достаточно высокой остаточной концентрации кислорода в готовом порошке Ti–50Al, а при $t = 1100\div 1200$ °C она находится на приемлемом уровне — около 0,2 мас.%.
 Для оценки влияния количества восстановителя на полноту процесса восстановления были получены экспериментальные партии порошков сплава Ti–50Al при температуре 1200 °C и различном избытке CaH₂ в шихте. На рис. 2 представлены результаты этих исследований. Рост избытка CaH₂ по сравнению со стехиометрическим количеством согласно реакции (6) приводит к увеличению полноты восстановления оксидов, и наиболее оптимальное его значение должно составлять не менее 15 %.

Таким образом, согласно данным рис. 1 и 2 оптимальную концентрацию кислорода в готовом порошке (0,2 мас.%) удастся получить при температуре ≥ 1100 °C и избытке CaH₂ более 15 %. Используя этот режим, была получена опытная партия порошка

сплава Ti–47Al–2Nb–2Cr, химический состав которого приведен ниже, мас.%:

Ti	основа	Fe	0,12
Al	30,7	O	0,26
Nb	4,25	N	0,053
Cr	1,9	C	0,032
Ca	0,1		

На рис. 3 представлена его дифрактограмма с расшифровкой фазового состава. Видно, что сплав состоит из смеси двух фаз TiAl и Ti₃Al, и это хорошо согласуется с данными двойной диаграммы состояния Ti–Al для концентрации алюминия ~31 мас.%. (рис. 4) [15]. С учетом этих результатов можно сде-

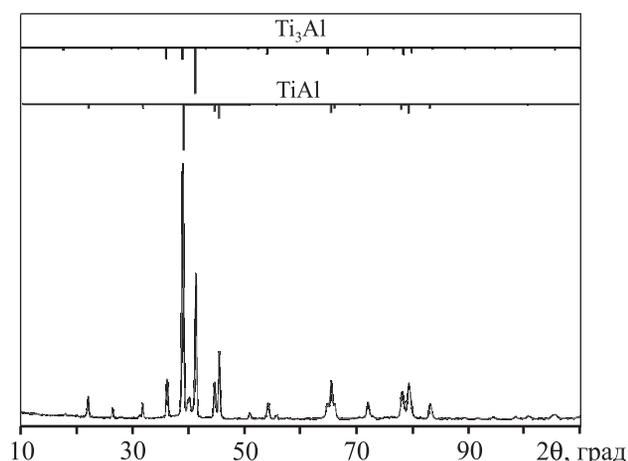


Рис. 3. Дифрактограмма синтезированного порошка сплава Ti–47Al–2Nb–2Cr и его фазовый состав

Фаза	Структурный тип	Кол-во, мас.%	Периоды, нм
TiAl	<i>tP2/1</i>	60	$a = 0,2831, c = 0,4073$
Ti ₃ Al	<i>hP8/3</i>	40	$a = 0,5766, c = 0,4631$

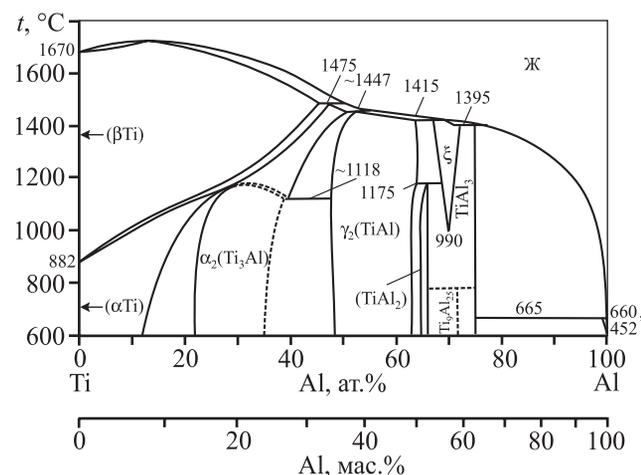


Рис. 4. Диаграмма состояния системы Ti–Al [15]

Цифры у кривых – $t, ^\circ\text{C}$

лать вывод, что легирование сплава Ti–Al ниобием и хромом не приводит к изменению фазового состояния. При этом периоды решетки фаз TiAl и Ti₃Al заметно отличаются от табличных значений [15]: $a = 0,3988$, $c = 0,4076$ и $a = 0,5793$, $c = 0,4655$ нм соответственно, что связано с растворением Nb и Cr в интерметаллидах.

На рис. 5 показаны микрофотографии порошка Ti–47Al–2Nb–2Cr, иллюстрирующие морфологию его частиц. Порошинки имеют как равноосную, так и разветвленную формы, также присутствуют агломераты из спекшихся частиц.

Исследование гранулометрического состава порошка на приборе Analysette 22 MicroTec plus показало

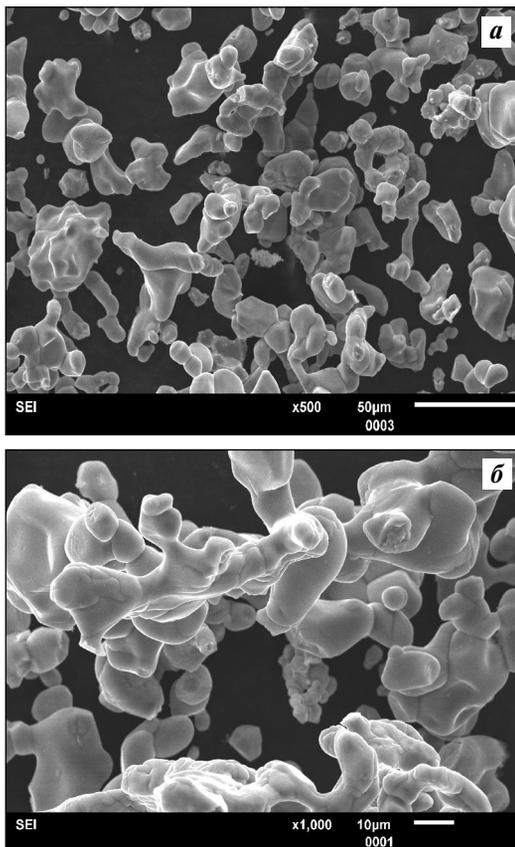


Рис. 5. Морфология частиц порошка сплава Ti–47Al–2Nb–2Cr (*a* – 500 \times ; *б* – 1000 \times)

ло довольно узкое распределение частиц по размерам: ~90 % входят в диапазон от 10 до 100 мкм (рис. 6).

Кроме того, были определены технологические свойства изучаемого порошка. Насыпная плотность составила 1,25 г/см³, плотность после утряски – 1,57 г/см³. Испытания на текучесть показали, что порошок не течет.

Уплотняемость порошков оценивали по плотности (ρ) прессовок, изготовленных при давлениях $p = 100, 200, 300, 400, 500, 600$ и 700 МПа в цилиндрической пресс-форме. Исходя из плотности материала порошка сплава Ti–47Al–2Nb–2Cr, масса навески составила 4,55 г. На рис. 7 показан график зависимости $\rho(p)$.

Под прессуемостью порошка понимают его способность образовывать под воздействием давления тело, имеющее заданные размеры, форму и плотность. В таблице представлены результаты испытаний порошка сплава Ti–47Al–2Nb–2Cr на этот показатель при различных нагрузках.

Данные рис. 7 и таблицы свидетельствуют, что полученный порошковый материал имеет относительно хорошую уплотняемость, и прессование при давлениях выше 100 МПа позволяет формировать относительно прочные прессовки для дальнейших операций по консолидации, например спеканием.

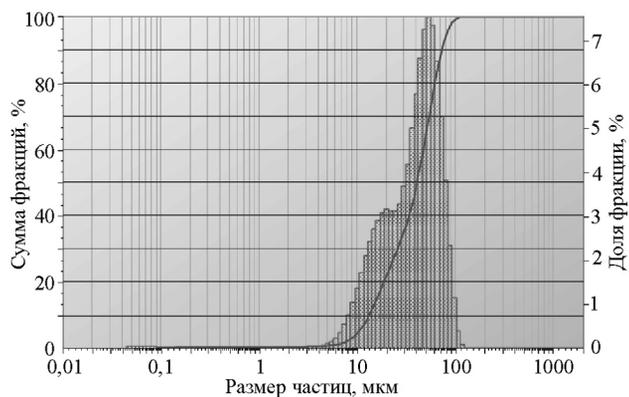


Рис. 6. Гранулометрический состав порошка сплава Ti–47Al–2Nb–2Cr

Результаты испытаний на прессуемость порошка сплава Ti–47Al–2Nb–2Cr

Нагрузка, МПа		
100	200	300–700
Образец сохраняет форму цилиндра, но происходит осыпание кромок и цилиндрической поверхности. Образец разрушился при незначительном усилии	Образец сохраняет форму. Осыпания кромок нет. Цилиндрическая поверхность частично выкрашивается. Образец разрушился при значительном усилии	Образец сохраняет форму. Осыпания кромок нет. Большая часть цилиндрической поверхности матовая, меньшая – блестящая. Образцы прочные

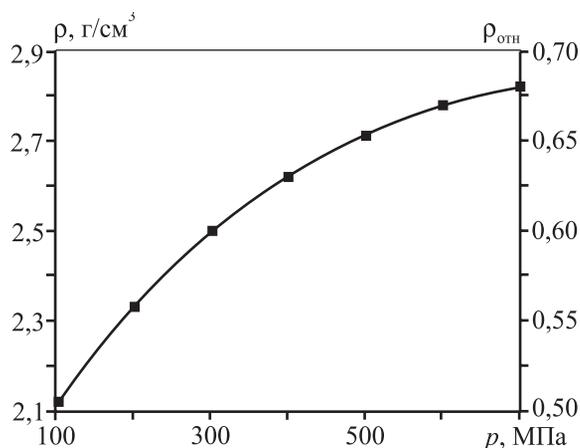


Рис. 7. Уплотняемость порошка сплава Ti–47Al–2Nb–2Cr

Выводы

1. Гидридно-кальциевым методом получен порошок сплава на основе интерметаллида TiAl, имеющий следующий химический состав, ат. %: Ti–47Al–2Nb–2Cr. Согласно результатам РФА материал состоит из соединений TiAl (60 мас. %) и Ti₃Al (40 мас. %).

2. На модельном сплаве Ti–50Al определен оптимальный режим синтеза сплава Ti–47Al–2Nb–2Cr: температура восстановления не менее 1100 °С и избыток восстановителя (CaH₂) не менее 15 мас. %.

3. Изучены физико-химические и технологические свойства гидридно-кальциевого порошка сплава Ti–47Al–2Nb–2Cr: насыпная плотность, плотность утряски, текучесть, прессуемость и уплотняемость. Показано, что он имеет хорошие показатели уплотняемости и прессуемости, позволяющие получать плотные компакты при последующих процессах консолидации порошка.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, соглашение № 14.578.21.0040, проект RFMEFI57814X0040, ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям научно-технологического комплекса России на 2014–2020 гг.

Литература

1. Поварова К.Б. Физико-химические принципы создания термически стабильных сплавов на основе алюминидов переходных металлов // *Материаловедение*. 2007. № 12. С. 20–27.
2. Польшин И.С., Гребенюк О.Н., Саленков В.С. Интерметаллиды на основе титана // *Технология легких сплавов*. 2010. № 2. С. 5–15.

3. Robinson L., Scott J. Layers of Complexity: Making the Promises Possible for Additive Manufacturing of Metals // *JOM*. Vol. 66, № 11. P. 2194–2207.
4. Gu D.D., Meiners W., Wissenbach K., Poprawe R. Laser additive manufacturing of metallic components: materials, processes and mechanisms // *Inter. Mater. Rev.* 2012. Vol. 57, № 3. P. 133–164.
5. Береснев А.Г., Логунов А.В., Логачёва А.И., Богданова Т.Г., Логачёв А.В. Жаропрочные сплавы, получаемые методом металлургии гранул // *Авиакосмическая техника и технология*. 2008. № 2. С. 35–40.
6. Логунов А.В., Береснев А.Г., Логачёва А.И. Проблемы и перспективы применения металлургии гранул для ракетно-космической техники // *Двигатель*. 2008. № 2. С. 8–10.
7. Касимцев А.В., Левинский Ю.В. Гидридно-кальциевые порошки металлов, интерметаллидов, тугоплавких соединений и композиционных материалов. М.: Изд-во МИТХТ, 2012.
8. Касимцев А.В., Юдин С.Н., Маркова Г.В., Свиридова Т.А., Шуйцев А.В. Физико-химические и технологические характеристики порошка интерметаллида Nb₃Al, полученного гидридно-кальциевым методом // *Изв. ТулГУ. Технические науки*. 2014. Вып. 3. Ч. 2. С. 139–150.
9. Kasimtsev A.V., Tabachkova N.Yu., Voldman G.M., Yudin S.N. Metal-thermal synthesis and properties of ultra- and nano-powders of titanium carbide // *Tsvetnye Metally (Non-ferrous metals)*. 2014. № 7. P. 54–58.
10. Касимцев А.В., Юдин С.Н., Логачёва А.И., Свиридова Т.А. Свойства интерметаллида Nb₃Al, полученного гидридно-кальциевым методом // *Неорганические материалы*. 2015. Т. 1, № 1. С. 49–56.
11. Касимцев А.В., Свиридова Т.А. Особенности кристаллического строения интерметаллидов, полученных гидридно-кальциевым методом // *Металлы*. 2012. № 3. С. 93–104.
12. Дзнецладзе Ж.И., Щеголева Р.П., Голубева Л.С. и др. Порошковая металлургия сталей и сплавов. М.: Металлургия, 1978.
13. Верятин У.Д., Маширев В.П., Рябцев Н.Г. и др. Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник / Под ред. А.П. Зефирова. М.: Атомиздат, 1965.
14. Кубашевский О., Олкокк К.Б. Металлургическая термодинамика М.: Металлургия, 1982.
15. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. В 3 т. Т. 1 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996.

УДК 621.762.2 : 620.22-419.8 : 66.091.3

DOI dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-4-69-74

ПОЛУЧЕНИЕ СУБМИКРОННЫХ ПОРОШКОВ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ГРАНУЛ НА ОСНОВЕ NiAl МЕТОДОМ СВС ИЗ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОЙ СМЕСИ

© 2015 г. **В.В. Курбаткина, Е.И. Пацера, А. Рахимова,
А.И. Логачева, Е.А. Левашов**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС».

Научно-учебный центр СВС МИСиС–ИСМАН, г. Москва

ОАО «Композит», г. Королев

Статья поступила в редакцию 23.04.15 г., подписана в печать 05.05.15 г.

С использованием методов оптической и электронной микроскопии, рентгеноструктурного и рентгеноспектрального анализов, лазерной дифракции исследовано влияние параметров механического активирования (МА) на структуру и фазовый состав реакционных смесей Ni–Al, а также образующихся из них при последующем самораспространяющемся высокотемпературном синтезе (СВС) продуктов. Определены оптимальные режимы МА реакционных смесей и условия синтеза пористых спеков. Выбраны специальные функциональные добавки нанопорошков Al_2O_3 , BN и WC, которые увеличивают пористость спеков и облегчают последующее измельчение, и определено их количество. Выявлено, что наиболее эффективно способствуют разрушению частиц NiAl добавки нитрида бора и карбида вольфрама. Получены субмикронные порошки с наноблочной структурой на основе NiAl.

Ключевые слова: механическое активирование (МА), самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), интерметаллиды, субмикронный порошок, функциональные добавки.

The influence of parameters of mechanical activation (MA) on the structure and phase composition of the Ni–Al reaction mixtures as well as the products that are formed from them during the subsequent self-propagating high-temperature synthesis (SHS) is investigated using optical and electron microscopy, X-ray structural analysis, electron probe microanalysis, and laser diffraction. Optimal MA modes of reaction mixtures and optimal synthesis conditions of porous cakes are determined. Special functional additives of Al_2O_3 , BN, and WC powders, which increase the cake porosity and facilitate the subsequent grinding, are selected; and their amount is determined. It is revealed that boron nitride and tungsten carbide additives most efficiently promote the destruction of NiAl particles. Submicron powders with the NiAl-based nanoblock structure are prepared.

Keywords: mechanical activation (MA), self-propagating high-temperature synthesis (SHS), intermetallic compounds, submicron powder, functional additives.

Введение

Развитие базисных отраслей промышленности, определяющих технический прогресс, в основном зависит от создания новых конструкционных материалов, среди которых в настоящее время ведущее место занимают интерметаллиды. Интерметаллические соединения никеля отличаются высокими

Левашов Е.А. – докт. техн. наук, проф., акад. РАЕН, директор НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН, зав. кафедрой порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) МИСиС (119049, г. Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (495) 638-45-00. E-mail levashov@shs.misis.ru.

Курбаткина В.В. – канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник НУЦ СВС. E-mail: vvkurb@mail.ru.

Пацера Е.И. – канд. техн. наук, науч. сотрудник НУЦ СВС. E-mail: patsera_yevgeniy@mail.ru.

Рахимова А. – магистрант кафедры ПМиФП МИСиС. E-mail: tiffany_1993@mail.ru.

Логачева А.И. – канд. техн. наук, начальник отдела ОАО «Композит» (141070, Московская обл., г. Королев, ул. Пионерская, 4). E-mail: info@compozit-mv.ru.

жаростойкостью и жаропрочностью, являются основой ряда конструкционных материалов для ракетной, газотурбинной и атомной техники [1–4].

Сплавы на основе NiAl обладают ценными физико-химическими и механическими свойствами, имеют лучшую обрабатываемость по сравнению с керамическими материалами, являются коррозионно-стойкими, в чем значительно превосходят обычные металлы. Интерес к этим сплавам обусловлен прежде всего такими свойствами, как высокие жаропрочность (вплоть до $0,7–0,8 t_{пл}$), жаростойкость (до $1100\text{ }^\circ\text{C}$) и низкая плотность, что приводит к значительной удельной прочности. Основным недостатком многих интерметаллидов является их хрупкость при комнатной и высоких температурах, обусловленная многими причинами, одна из которых — структурная и фазовая неоднородность [1, 4, 5].

Обычно интерметаллиды получают путем переплава в вакууме (дугового, электронно-лучевого, индукционного, бестигельного) или с помощью порошковой металлургии (прессование с последующим спеканием или горячим изостатическим прессованием). Основными недостатками этих методов являются низкая производительность и высокие энергозатраты, а получаемых материалов — химическая и структурная неоднородность. При использовании технологий порошковой металлургии в качестве исходного сырья служат порошки интерметаллидов, получаемые различными методами, включая механическое легирование [1, 5–12]. Основной проблемой при этом является пористость спеченных изделий, так как температура спекания ниже температуры плавления соединения.

Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) позволяет устранить недостатки традиционных способов получения интерметаллидов, такие как длительные выдержки при высокой температуре и многостадийность процессов, загрязнение продуктами побочных реакций и примесями, большие энергетические и материальные затраты. Особенностью реакций образования интерметаллических соединений из элементов являются сравнительно низкий тепловой эффект и невысокие адиабатические температуры по сравнению с другими СВС-системами [3, 4]. Из-за этого некоторые смеси для синтеза интерметаллидов оказываются не способными гореть при комнатной температуре.

Вероятное решение проблемы получения однородного по фазовому составу материала надо искать

в применении методов механического легирования (МЛ) или предварительного механического активирования (МА) исходных порошковых смесей. Обзор работ [7, 9–14], посвященных этой теме, показал, что МЛ широко используется для получения порошков интерметаллидов, в том числе и наноструктурных. Однако при всей кажущейся простоте этого метода получение узкофракционных порошков заданного фазового состава и дисперсности является сложной задачей.

При длительном измельчении размер кристаллитов уменьшается до некоторого предела, который определяется природой обрабатываемых компонентов, типом и мощностью оборудования и лимитирует возможности получения заданной структуры [4, 6, 7, 9, 14]. Длительная обработка в мельницах приводит к загрязнению обрабатываемого порошка примесями контейнерных и размольных материалов, что негативно сказывается на их свойствах. Поэтому СВС с предварительной кратковременной интенсивной обработкой (МА) для повышения реакционной способности за счет структурной трансформации шихты и накопления механической энергии в виде дефектов структуры является наиболее предпочтительным способом [6, 7, 13–15].

Для современных технологий получения изделий, таких как искровое плазменное спекание (SPS) или селективное лазерное спекание (SLS), требуются узкофракционные порошки размером в несколько микрометров. Металломатричные композиты, полученные с применением механического активирования и последующего СВС, имеют более высокий уровень физико-механических свойств по сравнению с материалами близкого состава, приготовленными традиционными методами [13, 14].

Целью данного исследования было получение субмикронных порошков и наноструктурированных гранул на основе NiAl с использованием метода СВС с предварительной МА смесей Ni–Al.

Методика исследования

Состав реакционной смеси рассчитывали исходя из условия образования интерметаллида NiAl (Ni–31,5%Al). В качестве исходных реагентов использовались порошки карбонильного никеля марки ПНК-ОТ2 и алюминия — ПА-4. В качестве модификаторов структуры в реакционные смеси вводили функциональные добавки нанопорошков Al_2O_3 , BN и WC в количестве от 0,1 до 5,0 мас. %.

Механическое активирование смесей проводили в планетарной мельнице марки МПП-1 при следующих технологических параметрах: рабочий объем барабана — 400 см^3 ; центробежное ускорение по его оси — 280 м/с^2 ; соотношение масс шаров и шихты 10:1. Смесей Ni—Al готовили в планетарной мельнице по режимам механического активирования, исключающим образование продуктов синтеза в барабанах мельницы. Процесс СВС МА-смесей осуществляли в режиме послойного горения, после чего образовавшиеся пористые спеки измельчали до нужного размера.

Оптимизацию условий МА, обеспечивающих наибольшее тепловыделение в волне горения и получение однофазного интерметаллида NiAl, проводили при использовании быстродействующего калориметра сжигания БКС-4 по методике [13].

Размер частиц порошка измеряли на приборе Analysette 22 MicroTec plus фирмы «FRITZSCH». Принцип его действия основан на дифракции лазерных лучей. Прибор оснащен 2 полупроводниковыми лазерами с излучением зеленого и красного цветов, что позволяет измерять частицы в широком диапазоне их размеров (от 80 нм до 2 мм). Точность метода составляет $\pm 2,0 \%$

Структуру и состав фаз реакционных смесей и СВС-продуктов исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) S-3400N «Hitachi», оснащенный рентгеновским энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) NORAN. Фазовый состав продуктов горения изучали методом рентгеноструктурного фазового анализа (РФА) с использованием монохроматического $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Съемка велась в режиме пошагового сканирования в интервале углов $2\theta = 10 \div 110^\circ$ с шагом $0,1^\circ$ при экспозиции на каждую точку 4 с. Полученные спектры обрабатывались с использованием картотеки JCPDS.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Зависимость количества выделяющегося тепла (Q) от времени МА (τ) проходит через максимум (рис. 1). Наибольшая скорость тепловыделения при соотношении масс шаров и материала $M_{\text{ш}} : M_{\text{см}} = 10 : 1$ достигается при $\tau_{\text{МА}} = 300 \text{ с}$ (5 мин).

При дальнейшем увеличении времени МА происходит снижение Q . Первоначальный ее рост был связан с увеличением реакционной поверхности за счет увеличения площади контактов между частицами

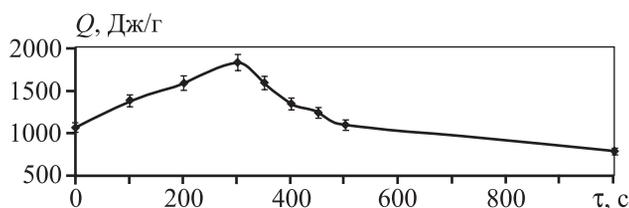


Рис. 1. Зависимость количества выделяющегося тепла при горении шихты Ni—31,5%Al от времени МА

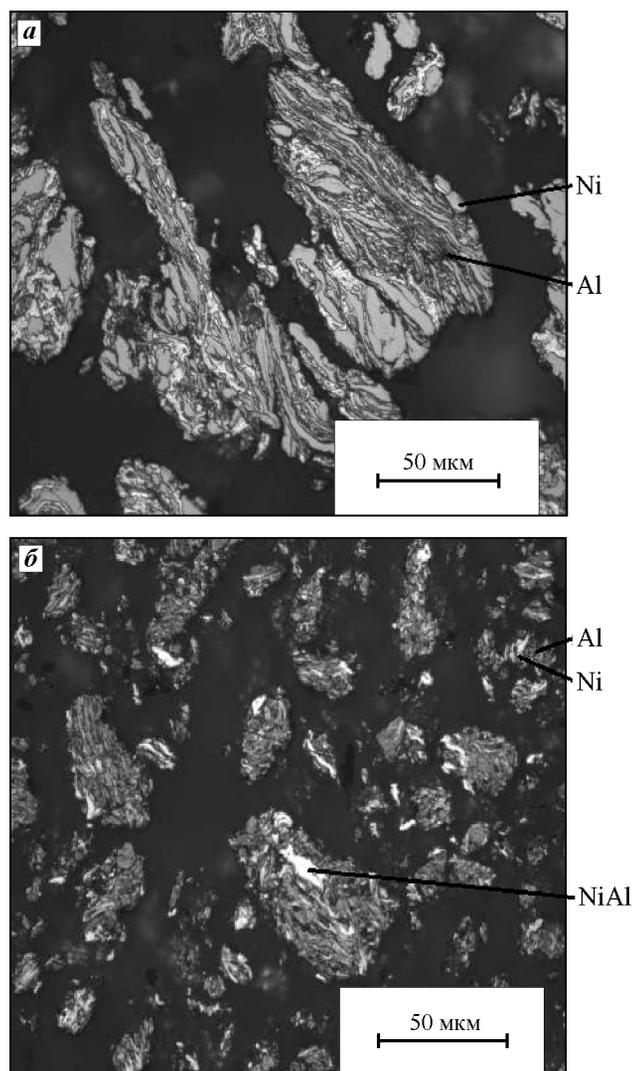


Рис. 2. Микроструктуры шихты Ni—31,5%Al после МА в течение 300 с (а) и 600 с (б)

(рис. 2, а), а также накоплением энергии МА в виде дефектов структуры и, как следствие, повышением степени реагирования и тепловыделения. Уменьшение Q при $\tau_{\text{МА}} > 5 \text{ мин}$ обусловлено образованием фазы NiAl в барабанах мельницы (см. рис. 2, б).

Исследования структуры образцов продуктов синтеза проводили на смесях Ni—31,5%Al, акти-

вированных в мельнице МПП-1 в течение 5 мин. В этих условиях в СВС-реакторе в атмосфере аргона образуется однофазный пористый продукт с размером зерна 20–70 мкм. По данным микроанализа разброс по содержанию никеля и алюминия в зернах не превышает 0,5 %. Остатков исходных реагентов и других алюминидов никеля методами РФА, ЭДС и СЭМ не обнаружено.

Для увеличения дисперсности порошков алюминидов никеля в шихту были введены специальные добавки нанопорошков Al_2O_3 , BN и WC, которые должны предотвращать рост зерен в синтезируемом материале. Однако они требуют дополнительного тепла на свой нагрев, что влияет на теплосодержание реакционной смеси, понижает температуру и скорость горения основной СВС-реакции, а следовательно, сказывается на составе и структуре целевого продукта горения. Поэтому были проведены эксперименты по определению количества добавок и их влиянию на состав и структуру синтезируемых порошков интерметаллидов.

Как показали наши исследования, введение 0,1 % нанопорошка Al_2O_3 в исходную шихту сильно влияет на фазовый состав образующегося продукта. После синтеза МА-смеси в режиме послыонного горения в аргоне количество кислорода увеличивается до 2,0 %, в то время как до СВС оно не превышало 0,4 %. Очевидно, это обусловлено тем, что оксидная пленка на поверхности никелевых частиц в волне горения восстанавливается алюминием и повышает содержание оксидов в продуктах горения. При времени МА 5 мин РФА не выявил присутствия

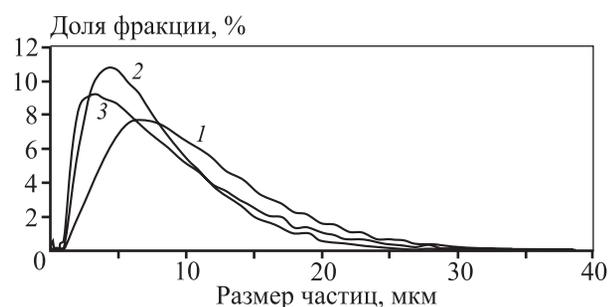


Рис. 3. Влияние модификаторов на гранулометрический состав порошков на основе NiAl
1 – NiAl; 2 – NiAl + 0,1%BN; 3 – NiAl + 5%WC

оксида алюминия (см. таблицу). Это может быть связано с тем, что оксидная пленка на поверхности частиц порошка никеля очень тонкая, а значит, образующиеся частицы оксидов очень мелкие и не обнаруживаются РФА, но их можно увидеть методом СЭМ при больших увеличениях. Поэтому повышение содержания оксида алюминия нецелесообразно.

Фазовый состав синтезированных образцов с содержанием 0,1 % BN из активированной в течение 5 мин смеси соответствует 100 %-ному NiAl. На рентгенограммах не выявлены отражения, отвечающие BN, так как его количество невелико. Кроме того, нитрид бора является твердой смазкой, которая легко измельчается до аморфного состояния в процессе МА. Повышение содержания BN приводит к увеличению доли исходных компонентов никеля и алюминия в продукте синтеза: при 0,5 % BN на рентгенограммах отмечаются следы Ni и Al,

Фазовый состав продуктов синтеза МА-смесей Ni–31,5%Al

Состав исходной шихты, %	$\tau_{МА}$, мин	Синтезированный продукт	Мас. доля, %	Периоды, Å	Размер ОКР, Å	Микродеформация, %
NiAl (type B2)	–	NiAl (type B2)	100	$a = 2,875$	275 ± 30	$0,16 \pm 0,06$
NiAl + 0,1 Al_2O_3	5	NiAl (type B2)	100	$a = 2,885$	251 ± 50	$0,64 \pm 0,02$
NiAl + 0,1BN	5	NiAl (type B2)	100	$a = 2,886$	259 ± 40	$0,19 \pm 0,02$
NiAl + 0,5BN	5	NiAl (type B2)*	100	$a = 2,884$	217 ± 30	$0,65 \pm 0,07$
NiAl + 1,0BN	5	NiAl (type B2)	84	$a = 2,875$	203 ± 30	$0,64 \pm 0,07$
		Ni (type A1)	13	$a = 3,524$		
		Al (type A1)	3	$a = 4,033$		
NiAl + 5,0WC	5	NiAl (type B2)	95	$a = 2,873$	244 ± 30	$0,64 \pm 0,06$
		WC (type Bh)	5	$a = 2,903$		
				$c = 2,836$		

* Присутствует небольшое количество второй фазы.

а при 1,0 % BN в образцах присутствуют ~13 % Ni и ~3 % Al.

Нанопорошок карбида вольфрама в количестве 5 %, как и BN, не растворяется в NiAl (см. таблицу). Фазовый состав синтезируемого продукта соответствует NiAl + 5%WC. Следует отметить, что добавка WC увеличивает пористость синтезированного спека на 10–20 %, что облегчает последующее измель-

чение, а также повышает выход годного на ~5+10 % за счет уменьшения налипания шихты на шары и стенки барабана.

Как уже говорилось выше, после СВС порошков из МА-смесей получаются пористые спеки с крупным размером зерна интерметаллидной фазы (~20+70 мкм), которые необходимо измельчить до нужного размера. На рис. 3 представлены результаты исследования гранулометрического состава синтезированных образцов с добавками и без них после помола в одинаковых условиях.

В спеке NiAl после обработки в МПП-1 все частицы имеют размер менее 42 мкм (рис. 3, кр. 1), а доля фракции менее 5 мкм составляет 20 %. Введение в состав NiAl гексагонального нитрида бора в количестве 0,1 % положительно влияет на измельчение (кр. 2): все частицы также менее 42 мкм, средний их размер 5 мкм, а доля фракции менее 14 мкм составляет 90 %. Очевидно, BN располагается по границам зерен, что способствует разрушению частиц.

Аналогично, но более сильно, на размер частиц влияет добавка карбида вольфрама: средний размер порошинок уменьшается до уровня 3–4 мкм (см. рис. 3, кр. 3), а доля фракции менее 12 мкм составляет 90 %. Все частицы в этом порошке не превышают 38 мкм.

Структуры порошков NiAl с модификаторами после размолта представлены на рис. 4. Видно, что в них присутствуют крупные частицы, хотя их доля невелика. По данным рентгеноструктурного анализа во всех порошках размер наноблоков после измельчения составляет 20–30 нм.

Заключение

Установлено, что в результате СВС МА-смесей получаются пористые спеки с размером зерна 20–70 мкм и наноблочной (менее 30 нм) структурой интерметаллидной фазы.

Специальные функциональные добавки (BN, WC), введенные в шихту, блокируют рост зерен в волне горения при остывании продуктов синтеза, увеличивают пористость спеков и облегчают последующее измельчение. В результате получаются субмикронные порошки с наноблочной структурой на основе интерметаллида NiAl.

Authors gratefully acknowledge the support from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation in the framework of Federal Target Program on Priority Directions of R&D in 2014–2020 (agreement 14.578.21.0040, project RFMEFI57814X0040).

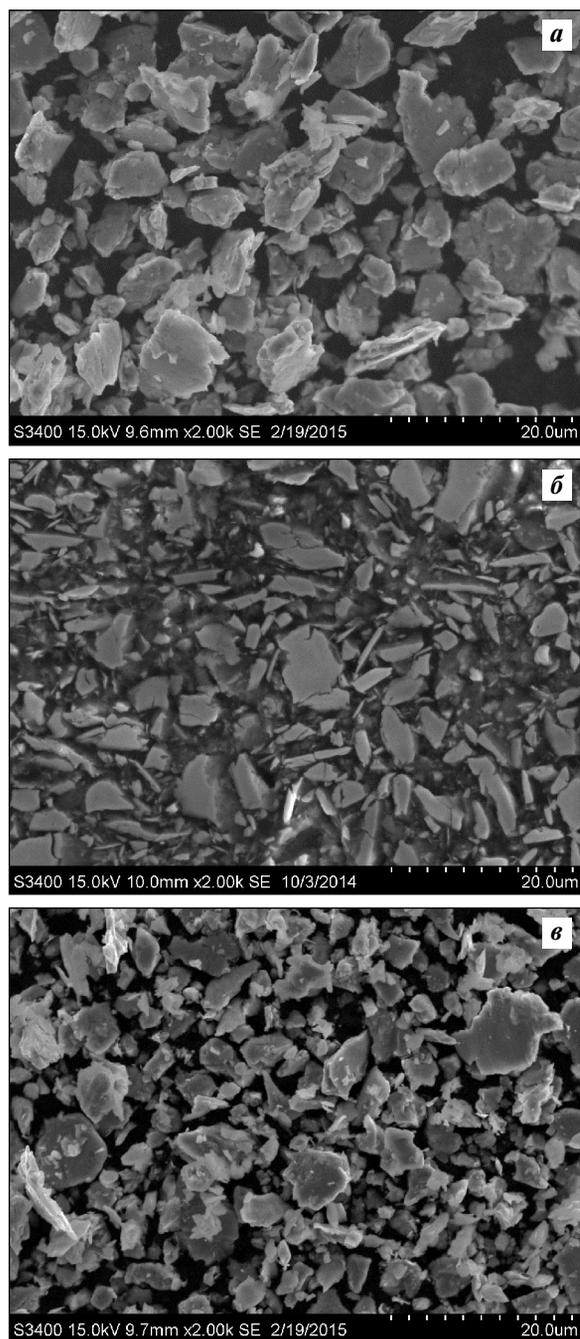


Рис. 4. Микроструктуры порошков NiAl после измельчения в одинаковых условиях
а – NiAl; **б** – NiAl + 0,1% BN; **в** – NiAl + 5%WC

Литература

1. *Косицын С.В.* Сплавы и покрытия на основе моноалюминиды никеля. Екатеринбург: УРО РАН, 2008.
2. *Талако Т.Л., Витязь П.А., Лецко А.И., Григорьева Т.Ф., Ляхов Н.З., Яковлева М.С.* Нанокпозиционные порошки «интерметаллид/оксид», получаемые методом механоактивируемого самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. 2011. Т. 9, № 4. С. 971—977.
3. *Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В.* и др. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: ИД МИСиС, 2011.
4. *Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г.* Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. М.: Машиностроение, 2007.
5. *Витязь П.А., Ловшенко Ф.Г., Ловшенко Г.Ф.* Механические сплавы на основе алюминия и меди. Минск: Беларуская навука, 1998.
6. *Хайнике Ф.* Трибохимия / Пер. с англ. М.: Мир, 1987.
7. *Smolyakov V.K., Lapshin O.V., Boldyrev V.V.* Mechanochemical synthesis of nanosize products in heterogeneous systems // Macroscopic kinetics. 2008. Vol. 17, № 1. P. 20—29.
8. *Курбаткина В.В., Левашов Е.А., Колесниченко К.В.* Влияние предварительного механического активирования на реакционную способность СВС-смесей // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2000. № 6. С. 61—67.
9. *Касимцев А.В., Жигунов В.В.* Фазовые и структурные превращения при получении порошков интерметаллидов // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2009. № 3. С. 5—12.
10. *Benjamin J.S., Volin T.E.* The mechanism of mechanical alloying // Metal. Trans. 1974. Vol. 5, № 8. P. 1929—1934.
11. *Koch C.C.* Materials synthesis by mechanical alloying // Ann. Rev. Mater. Sci. 1989. Vol. 19. P. 121—143.
12. *Suryanarayana C.* Mechanical alloying and milling // Progr. Mater. Sci. 2001. Vol. 46, № 1—2. P. 1—184.
13. *Kurbatkina V.V., Levashov E.A.* Mechanoactivation of SHS // Combustion of Heterogeneous Systems: Fundamentals and Applications for Materials Synthesis / Eds. A.S. Mukasyan, K.S. Martirosyan. Transworld Research Network. Kerala, India, 2007. P. 131—141.
14. *Ляхов Н.З., Талако Т.Л., Григорьева Т.Ф.* Влияние механоактивации на процессы фазо- и структурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе. Новосибирск: Параллель, 2008.
15. *Рогачев А.С., Кочетов Н.А., Курбаткина В.В., Левашов Е.А., Бернар Ф.* Микроструктурные аспекты безгазового горения механически активированных смесей. Ч. 1. Высокоскоростная микровидеосъемка // Физика горения, взрыва. 2006. Т. 42, № 4. С. 61—70.