



MINISTRY OF EDUCATION OF THE REPUBLIC OF BELARUS
Belarusian National Technical University

METALLURGY

THE REPUBLICAN INTERDEPARTMENTAL
COLLECTION OF THE SCIENTIFIC WORKS PROCEEDINGS

Founded in 1967

Issue 41

In 2 parts

Part 2

Minsk
BNTU
2020

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
Белорусский национальный технический университет

МЕТАЛЛУРГИЯ

РЕСПУБЛИКАНСКИЙ МЕЖВЕДОМСТВЕННЫЙ
СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

Основан в 1967 году

Выпуск 41

В 2 частях

Часть 2

Минск
БНТУ
2020

УДК 669(082)

ББК 34.3я5

М54

Editorial board:

I.A. Ivanou, Chief Editor, Dr. of Engineering Sciences, Professor; *B.M. Nemenenok*, Deputy Chief Editor, Dr. of Engineering Sciences, Professor; *I.A. Trusova*, Executive Secretary, Dr. of Engineering Sciences, Professor; *V.M. Konstantinov*, Dr. of Engineering Sciences, Professor; *S.L. Rovin*, Dr. of Engineering Sciences, Associate Professor; *V.A. Tomilo*, Dr. of Engineering Sciences, Professor; *F.I. Panteleenko*, Corresponding Member of NAS of Belarus, Dr. of Engineering Sciences, Professor; *A.M. Lazarenkov*, Dr. of Engineering Sciences, Professor, BNTU, Republic of Belarus; *E.I. Marukovich*, Academician of NAN of Belarus, Dr. of Engineering Sciences, Professor, Institute of Technology of Metals of NAN of Belarus; *A.S. Chaus*, Dr. of Engineering Sciences, Professor, Slovak Technical University, Slovakia; *R.E. Trubitsky*, Ph.D in Technical Science, Lida Foundry and Mechanical Plant, Republic of Belarus; *A.O. Eremin*, Dr. of Engineering Sciences, Professor, National Metallurgical Academy of Ukraine

Reviewers:

Academician of the National Academy of Sciences of Belarus,
Doctor of Technical Sciences, Professor *P.A. Vityaz* ;
Doctor of Technical Sciences, Professor *A.T. Volochko*

Редакционная коллегия:

И.А. Иванов, главный редактор, д-р техн. наук, проф.; *Б.М. Неменёнок*, зам. главного редактора, д-р техн. наук, проф.; *И.А. Трусова*, ответственный секретарь, д-р техн. наук, проф.; *В.М. Константинов*, д-р техн. наук, проф.; *С.Л. Ровин*, д-р техн. наук, доцент; *В.А. Томило*, д-р техн. наук, проф.; *Ф.И. Пантелеенко*, чл.-кор. НАН Беларуси, д-р техн. наук, проф.; *А.М. Лазаренков*, д-р техн. наук, проф., БНТУ, Республика Беларусь; *Е.И. Марукович*, акад. НАН Беларуси, д-р техн. наук, проф., ГНУ ИТМ НАН Беларуси, Республика Беларусь; *А.С. Чаус*, д-р техн. наук, проф., Словацкий технический университет, Словакия; *Р.Э. Трубицкий*, канд. техн. наук, Лидский литейно-механический завод, Республика Беларусь; *А.О. Ерёмин*, д-р техн. наук, проф., Национальная металлургическая академия Украины

Рецензенты:

академик Национальной академии наук Беларуси,
доктор технических наук, профессор *П.А. Витязь*;
доктор технических наук, профессор *А.Т. Волочко*

Металлургия : Республиканский межведомственный сборник научных трудов : в 2 ч. – Минск: БНТУ, 2020. – Вып. 41, ч. 2. – 194 с.

© Белорусский национальный
технический университет, 2020

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ В МЕТАЛЛУРГИИ И МАШИНОСТРОЕНИИ

<i>Иванов И.А., Слуцкий А.Г., Шейперт В.А., Белый А.Н., Бежко А.П., Костюченко Ю.А., Ковалевич Э.В.</i> Совершенствование процесса получения катодов-мишеней из комплексных силицидов для вакуумных ионно-плазменных источников	7
<i>Неменёнок Б.М., Радченко А.А., Бубен Д.В., Рафальский И.В., Луцик П.Е.</i> Получение неразъемных соединений сплавов на основе алюминия и титана сваркой трением с перемешиванием	15
<i>Рафальский И.В., Луцик П.Е., Рудницкий Ф.И.</i> Металломатричные слоистые композиты на основе железа и алюминия: Обзор процессов получения	28
<i>Григорчик А.Н.</i> Влияние отжига на структуру и свойства газотермических покрытий из алюминия	41
<i>Комаров О.С., Барановский К.Э., Розенберг Е.В.</i> Взаимосвязь макроструктуры слитков и свойств стали	49
<i>Шейперт В.А., Калиниченко А.С., Слуцкий А.Г., Калиниченко В.А., Хорольский П.Д.</i> Отработка технологических режимов получения литых композиционных материалов на основе меди и армирующих гранул из легированных износостойких сплавов	58
<i>Ситкевич М.В.</i> Влияние структурных факторов после ХТО на стойкость фильера для протягивания металлопроката в условиях Минского тракторного завода	65
<i>Раковец А.С., Куис Д.В., Свидуневич Н.А., Лежнев С.Н.</i> Образование сверхтвердой фазы в композитах на основе нанодисперсных углеродных материалов с добавками железа и бора	79
<i>Раковец А.С., Куис Д.В., Свидуневич Н.А.</i> Модифицирование высокоуглеродистых сплавов на основе железа с наноструктурными присадками	90
<i>Дашкевич В.Г., Ушеренко Ю.С.</i> Модификация поверхности для последующего термодиффузионного борирования конструкционных сталей	99
<i>Зык Н.В., Слуцкий А.Г., Кулинич И.Л., Глуховский В.И.</i> Распределение соединений редкоземельных элементов в фосфогипсе	107
<i>Пацeko Е.К., Ковальчук А.В.</i> Применение азотирования специальных сталей в условиях нестационарного нагрева	117
<i>Зеленин В.А., Гладинов А.Д.</i> Расчет температур плавления сплавов системы Ni-Cr-La-Si для получения мишеней	127
<i>Голубцова Е.С., Каледина Н.Б.</i> Оптимизация прочностных свойств нитридной горячепрессованной керамики, полученной из ультрадисперсных порошков	138

<i>Шуманская Л.С., Голубцова Е.С.</i> Исследование потерь электродного металла от сварочно-технологических свойств электродов при ручной дуговой сварке	146
<i>Урбанович Н.И., Барановский К.Э., Розенберг Е.В., Карпенкин А.А., Волосюк В.Ф., Ашуйко В.А., Матыс В.Г.</i> Исследование коррозионной стойкости цинкнаполненных красок, полученных на основе дисперсного отхода горячего цинкования	153
<i>Константинов В.М., Булойчик И.А., Баранкевич Н.М.</i> Определение оптимальных условий насыщения при реализации технологий термодиффузионного цинкования с использованием методов математического планирования	167
<i>Марукович Е.И., Стеценко В.Ю.</i> Антифрикционный силумин АК15М3 с глобулярным кремнием. Получение, свойства, применение	177
<i>Андреев Д.В.</i> Исследование технологии сыродутного процесса производства железа в доиндустриальный период на территории современной Беларуси	184

УДК 669.714, 621.718

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ
КАТОДОВ-МИШЕНЕЙ ИЗ КОМПЛЕКСНЫХ СИЛИЦИДОВ
ДЛЯ ВАКУУМНЫХ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ИСТОЧНИКОВ**

И.А. ИВАНОВ, д-р техн. наук, **А.Г. СЛУЦКИЙ**, канд. техн. наук,
В.А. ШЕЙНЕРТ, **А.Н. БЕЛЫЙ**, **А.П. БЕЖОК**, канд. техн. наук,
Ю.А. КОСТЮЧЕНКО, **Э.В. КОВАЛЕВИЧ**
Белорусский национальный технический университет

В статье представлены результаты экспериментальных исследований усовершенствованного процесса изготовления катодов-мишеней из комплексного силицида для нанесения защитных покрытий вакуумным ионно-плазменным методом. В основе технологии использован совмещенный литейно-деформационный способ, включающий получение слитка комплексного силицида никель-титан-кремний с использованием высокоскоростной индукционной плавки, последующего его размола в порошок до требуемой фракции и получение готового изделия с использованием метода прессования. В лабораторных условиях отработаны режимы плавки комплексных силицидов, их размола и последующего прессования. Изготовлены опытные образцы катодов-мишеней и проведена их термическая обработка.

Ключевые слова: *катоды-мишени, комплексный силицид, защитные покрытия, ионно-плазменный метод.*

**IMPROVEMENT OF THE PROCESS OF OBTAINING
TARGET CATHODES FROM COMPLEX SILICIDES
FOR VACUUM ION-PLASMA SOURCES**

I.A. IVANOU, Dr. of Engineering Sciences, **A.G. SLUTSKY**, Ph.D in Technical Science, **V.A. SHEINERT**, **A.N. BELY**, **A.P. BEZHOK**, Ph.D in Technical Science, **Yu.A. KASTSIUCHENKA**, **E.V. KOVALEVICH**
Belarusian National Technical University

The article presents the results of experimental studies of an improved process for the manufacture of target cathodes from complex silicide for the appli-

cation of protective coatings by the vacuum ion-plasma method. The technology is based on a combined casting-deformation method, including obtaining an ingot of complex nickel-titanium-silicon silicide using high-speed induction melting, then grinding it into powder to the required fraction and obtaining a finished product using the pressing method. In laboratory conditions, the modes of melting complex silicides, their grinding and subsequent pressing have been worked out. Prototypes of target cathodes were made and heat treated.

Keywords: *target cathodes, complex silicide, protective coatings, ion-plasma method.*

Ранее выполненные исследования [1–4] показали возможность изготовления катодов мишеней различными способами. Экспериментально апробирован процесс высокотемпературной восстановительной плавки комплексных силицидов на основе оксидов титана, никеля, меди и кремния, а также высокоскоростная индукционная плавка аналогичных силицидов с использованием металлических компонентов с последующей заливкой полученного расплава в специальные литейные формы, позволяющей получать отливку катода мишени вместе с тоководом (рисунок 1).



Рисунок 1 – Отливка (а) полученная в разовой литейной форме и готовый катод-мишень с тоководом (б) [2]

Предварительные испытания опытных образцов полученных катодов мишеней при нанесении вакуумных ионно-плазменных защитных покрытий показали их работоспособность. Вместе с тем, были выявлены и некоторые недостатки, в частности невысокая плотность и однородность материала, полученного методом литья. Кроме того, в процессе кристаллизации и последующего охлажде-

ния отливки силицида в месте контакта его с стальным тоководом возникали напряжения, приводящие к появлению в катоде мишени трещин, что недопустимо.

В настоящей работе обобщены результаты экспериментальных исследований процесса изготовления таких катодов-мишеней с использованием совмещенной литейно-деформационной технологии, суть которой заключается в получении отливки из силицида с последующим размолом материала, прессованием и спеканием заготовки.

Плавка комплексного силицида осуществлялась на высокоскоростной индукционной установке по методике, описанной в работе [3]. В качестве шихтовых материалов использовали кристаллический кремний, электролитический никель и кусковой титан. Процесс вели по специально отработанной методике, позволяющей минимизировать угар основных элементов силицида. Полученный расплав силицида разливали в открытые литейные формы, конструкция которых обеспечивала его направленную кристаллизацию. В лабораторных условиях была проведена серия плавов комплексного силицида и получены слитки общим весом 1,73 кг следующего химического состава: кремний – 19,94 %, никель – 29,56 %, титан – 50,48 %.

В дальнейшем полученные слитки силицида подвергались дроблению и последующему размолу в лабораторной мельнице с использованием стальных шаров (диаметром 8 и 35 мм), что обеспечило получение мелкой фракции размером менее 0,08 мм. При этом продолжительность размолу навески 500 г составляла порядка 60 мин. Основные этапы процесса приведены на рисунке 2.

На следующем этапе проведены экспериментальные исследования процесса прессования порошка комплексного силицида. Для этого была изготовлена технологическая оснастка, общий вид которой приведен на рисунке 3.

Экспериментально было подобрано усилие прессования порошка силицида, которое составило порядка $7-10 \text{ т/см}^2$, что обеспечило начальную технологическую прочность. По такому режиму были изготовлены брикеты, общий вид которых представлен на рисунке 1, б. В дальнейшем брикеты силицида прошли термическую обработку в виде отжига и спекания по различным режимам (нагрев до температур 200, 400, 600 и 800 °С, выдержка в течение 2 ч и охлаждение с

печью. Для оценки влияния термообработки на прочность брикетов на лабораторном прессе Р-5 с использованием стального шара диаметром 25,4 мм были проведены испытания на их прочность. Установлено, что максимальную прочность (усилие 0,4 т) имел брикет силицида, обработанный при температуре 800 °С. Термическая обработка при более низких температурах (до 400 °С) не оказала существенного влияния на прочность брикета.



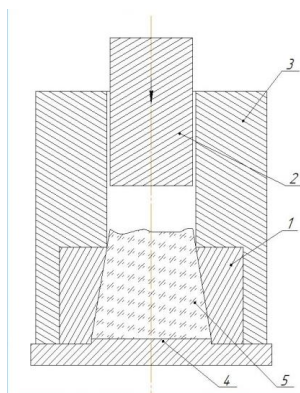
а – металлическая шихта (кремний, никель, титан);
б – высокоскоростная индукционная плавка; *в* – полученный слиток;
г – после охлаждения; *д* – после дробления; *е* – после размола

Рисунок 2 – Основные этапы получения порошка комплексного силицида



а
 Рисунок 3 – Технологическая оснастка для отработки режимов деформации порошка комплексного силицида (*а*) и опытный образец полученного брикета (*б*)

Известно, что катоды-мишени, используемые для нанесения защитных покрытий, являются съемными и водоохлаждаемыми, и состоят обычно из двух частей: рабочей части, которая испаряется дугой, и токовода, обеспечивающего крепление катода в испарителе и его быструю замену, а также эффективный электрический контакт с его испаряемой частью. С учетом результатов ранее выполненных исследований [4] был предложен способ изготовления катода-мишени методом прессования дисперсного порошка комплексного силицида, с последующей припайкой к нему токовода (рисунок 4).



1 – матрица; *2* – пуансон; *3* – корпус прессформы;
4 – пята прессформы; *5* – порошок силицида

Рисунок 4 – Схема прессования катода-мишени из порошка комплексного силицида

Матрица (*1*), изготовленная из инструментальной стали, имеет форму катода-мишени, который используется при нанесении покрытий с использованием вакуумных ионно-плазменных источников. Корпус прессформы (*3*) позволяет центрировать пуансон (*2*) в процессе прессования порошка силицида (*5*). Для предотвращения попадания порошка между матрицей (*1*) и пятой прессформы (*4*) предусмотрен специальный выступ.

Были проведены расчеты усилия прессования, которые позволили определить необходимую навеску порошка комплексного силицида при получении готового катода. Расчетная навеска порошка комплексного силицида фракцией менее 0,08 мм загрузалась вме-

сте с пластификатором в матрицу и подвергалась прессованию с усилием не менее 50 т. Полученная заготовка катода-мишени извлекалась из матрицы и подвергалась термической обработке по специальному режиму.

В дальнейшем нижняя поверхность катода-мишени полировалась и к ней припаивался стальной токовод. На рисунке 5 представлены фотографии полученного катода-мишени и его элементов.



а – прессованная заготовка катода-мишени и стальной токовод;
б – готовый катод-мишень

Рисунок 5 – Основные этапы изготовления катода мишени литейно-деформационным методом

Таким образом, в результате экспериментальных исследований разработан литейно-деформационный метод изготовления катодов мишеней для вакуумных ионно-плазменных источников.

Однако, несмотря на обнадеживающие результаты использования разработанной методики, в структуре прессованных заготовок катода обнаружена микропористость. При этом плотность прессовок составляла 80–85 % от фактической плотности литой заготовки. По-видимому, это связано в первую очередь, несмотря на высокое удельное давление прессования, с несжимаемостью частиц силицида при полном отсутствии пластических свойств. Поэтому, даже наращивание усилий прессования не обеспечит снижение пористости такого катода. Одним из вариантов решения данной задачи является применение специально подобранного фракционного состава порошка силицида для прессования, обеспечивающего наиболее плотную упаковку частиц полученной заготовки.

В связи с вышеизложенным был проведен анализ плотнейших упаковок сферических частиц и с помощью 3D моделирования гексагональной плотной упаковки определен размер и количество частиц для заполнения пустот вплоть до четвертого порядка с доста-

точным уровнем приближения, учитывающим коэффициент несферичности реальных частиц (0,6–0,8).

С учетом полученных результатов и применительно к конкретной вакуумно-электродуговой испарительной установке в дальнейшем планируется порошок такого фракционного состава применять для получения прессованных заготовок катодов-мишеней с фактической плотностью 90–95 %.

Список литературы

1. Технологические особенности получения силицидов на основе меди, никеля и титана для катодов-мишеней / И.А. Иванов [и др.] // *Металлургия: Республ. межведом. сб. науч. тр.* – Минск: БНТУ, 2017. – Вып. 38. – С. 84–90.

2. Получение катодов-мишеней из силицидов для вакуумных ионно-плазменных источников / И.А. Иванов [и др.] // *Литье и металлургия.* – 2018. – № 2 (91). – С. 99–102.

3. Технологические варианты получения катодов-мишеней из силицидов металлов для вакуумных ионно-плазменных источников / И.А. Иванов [и др.] // *Металлургия: Республ. межведом. сб. науч. тр.* – Минск: БНТУ, 2018. – Вып. 39. – С. 107–111.

4. Особенности получения катодов-мишеней из комплексных силицидов для вакуумных ионно-плазменных источников литейно-деформационным методом / И.А. Иванов [и др.] // *Металлургия: Республ. межведом. сб. науч. тр.* – Минск: БНТУ, 2019. – Вып. 40. – С. 90–95.

References

1. *Tekhnologicheskie osobennosti polucheniya silicidov na osnove medi, nikelya i titana dlya katodov-mishenej* [Technological features of obtaining silicides based on copper, nickel and titanium for target cathodes] / I.A. Ivanou [et al.] // *Metallurgiya: respublikanskiy mezhvedomstvennyj sbornik nauchnyh trudov = Metallurgy: republican interdepartmental collection of scientific papers.* – Minsk: BNTU Publ., 2017. – Vyp. 38. – P. 84–90.

2. *Poluchenie katodov-mishenej iz silicidov dlya vakuumnyh ionno-plazmennyh istochnikov* [Obtaining target cathodes from silicides for

vacuum ion-plasma sources] / I.A. Ivanou [et al.] // *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*. – 2018. – No. 2(91). – P. 99–102.

3. Tekhnologicheskie varianty polucheniya katodov-mishenej iz silicidov metallov dlya vakuumnyh ionno-plazmennyyh istochnikov [Technological options for producing target cathodes from metal silicides for vacuum ion-plasma sources] // *Metallurgiya: respublikanskij mezhdomstvennyj sbornik nauchnyh trudov = Metallurgy: republican interdepartmental collection of scientific papers*. – Minsk: BNTU Publ., 2018. – Vyp. 39. – P. 107–111.

4. Osobennosti polucheniya katodov-mishenej iz kompleksnyh silicidov dlya vakuumnyh ionno-plazmennyyh istochnikov litejno-deformacionnym metodom [Features of obtaining target cathodes from complex silicides for vacuum ion-plasma sources by the casting-deformation method] // *Metallurgiya: respublikanskij mezhdomstvennyj sbornik nauchnyh trudov = Metallurgy: republican interdepartmental collection of scientific papers*. – Minsk: BNTU Publ., 2019. – Vyp. 40. – P. 90–95.

Поступила 27.08.2020

Received 27.08.2020

УДК 621.791.12; 621.791.4;
669.017.3; 669.017.3:620.18

ПОЛУЧЕНИЕ НЕРАЗЪЕМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ И ТИТАНА СВАРКОЙ ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ

Б.М. НЕМЕНЁНОК, д-р техн. наук

Белорусский национальный технический университет,

А.А. РАДЧЕНКО, канд. техн. наук, **Д.В. БУБЕН**

ОХП «Институт сварки и защитных покрытий» ГНУ «ИПМ НАН Беларуси»,

И.В. РАФАЛЬСКИЙ, канд. техн. наук, **П.Е. ЛУЩИК**, канд. техн. наук,
РИУП «НТП БНТУ «Политехник»

Представлены результаты исследований сварки трением с перемешиванием (СТП) для получения неразъемных соединений сплавов на основе алюминия и титана. Отмечается, что отсутствие правильной оценки реакционной способности сплавов, подлежащих соединению, в том числе повышенная способность титана к окислению при высоких температурах, и конструктивных особенностей соединений может приводить к ряду проблем, связанных с изменением структуры материалов и дефектами в зоне сварки, что приводит к неизбежному ухудшению механических характеристик готовых соединений. Несмотря на различный диапазон температур проведения СТП для сплавов на основе алюминия (400–500 °С) и титана (700–950 °С), возможно получение качественного сварного соединения между этими материалами. Представлены основные границы свариваемости при СТП листовых материалов на основе алюминия и титана, необходимые для разработки модели процесса СТП и обеспечивающие получение качественных стыковых и нахлесточных соединений из разнородных материалов на основе алюминия и титана. Установлено, что качество сварки определяется в наибольшей степени частотой вращения инструмента и скоростью сварки, которые могут изменяться в широком диапазоне значений: частота вращения инструмент от 300 до 900 об/мин; скорость сварки от 25 до 120 мм/мин. При этом частота вращения инструмента оказывает большее влияние на эффективность формирования сварного соединения по сравнению со скоростью сварки.

Ключевые слова: *алюминиевые сплавы, титановые сплавы, неразъемные соединения, сварка трением с перемешиванием, стыковые и нахлесточные соединения, разнородные материалы.*

FRICION STIR WELDING OF ALUMINUM AND TITANIUM ALLOYS FOR PRODUCING PERMANENT JOINTS

B.M. NEMENENOK, Dr. of Engineering Sciences
Belarusian National Technical University,

A.A. RADCHENKO, Ph. D in Technical Sciences, **D.V. BUBEN**
Welding and Protective Coatings Institute of Powder Metallurgy Institute
of National Academy of Science of Belarus,

I.V. RAFALSKI, Ph. D in Technical Sciences, **P.E. LUSHCHIK**,
Ph. D in Technical Sciences
Science and Technology Park of BNTU «Polytechnic»

The results of studies of friction stir welding (FSW) are presented to obtain permanent joints of aluminum and titanium alloys. It is noted that the lack of a correct assessment of the reactivity of the alloys to be joined, including the increased titanium oxidation ability at high temperatures, and the structural features of the compounds can lead to a number of problems associated with a change in the structure of materials and defects in the welding zone, decreasing the mechanical characteristics of the permanent joints. Despite the different temperature range of the FSW for aluminum (400–450 °C) and titanium (700–950 °C) alloys, it is possible to obtain a high-quality welded joint between these materials. The paper presents the main weldability boundaries in the case of FSW of aluminum and titanium sheet materials, which are necessary for the development of the FSW process and provide high-quality butt and lap joints of friction welding with mixing dissimilar materials based on aluminum and titanium. It has been established that the quality of welding is determined to the greatest extent by the frequency of rotation of the tool and the speed of welding, which can vary over a wide range of values: frequency of rotation of the tool from 300 to 900 rpm; welding speed from 25 to 120 mm/min. In this case, the rotational speed of the tool has a greater effect on the efficiency of the formation of the welded joint compared to the welding speed.

Keywords: *aluminum alloys, titanium alloys, permanent joints, friction stir welding, butt and lap joints, dissimilar materials.*

Введение. Применение комбинированных металлоконструкций и изделий из легких сплавов на основе алюминия и титана является востребованным для производства инновационной продукции в различных отраслях промышленности, таких как авиационная, космическая, автомобильная, судостроительная, благодаря сочетанию

удовлетворительной прочности, хорошей пластичности и низкому удельному весу. Однако получение неразъемных соединений этих материалов сопряжено с рядом технических трудностей, и в большинстве случаев традиционная сварка сплавов на основе алюминия и титана обычными методами плавления затруднительна или невозможна [1].

Получение неразъемных соединений из сплавов на основе алюминия и титана представляет собой сложную задачу в связи с существенными различиями физико-химических, теплофизических и механических свойств этих материалов [2]. Для получения неразъемных соединений разнородных материалов в зависимости от эксплуатационных требований и функционального назначения изделий и металлоконструкций могут использоваться различные варианты решения поставленной задачи: применение механических креплений (например, муфтовые, заклепочные, винтовые, болтовые), использование методов пайки, склеивания или сварки [3]. Каждый тип соединения имеет свои преимущества и недостатки, и наиболее подходящий способ будет определяться функциональным назначением и предъявляемыми требованиями к эксплуатационным характеристикам изделий или конструкций [4].

В связи с тем, что инновационные способы получения высокопрочных соединений являются ключевым фактором для расширения областей применения комбинаций разнородных сплавов, в последние годы активно разрабатываются и совершенствуются процессы твердофазной сварки – сварки трением с перемешиванием (СТП), обеспечивающие повышенные требования механической прочности, жаропрочности и коррозионной стойкости неразъемных соединений различных сплавов при определенных условиях эксплуатации [5–9].

Среди основных преимуществ СТП при получении неразъемных соединений различных сплавов исследователями указываются: низкие остаточные напряжения; мелкий размер зерна сварного шва; малый расход энергии; отсутствие пористости, отсутствие особых требований к процессу сварки [5]. Отмечается, что достоинствами процесса СТП является отсутствие или ограниченное количество интерметаллических соединений в структуре шва, снижающих механические свойства сварного шва, а также, как правило, отсутствие трещин, характерных для традиционных видов сварки [6].

Однако, несмотря на достаточно большой объем экспериментальных данных о процессах СТП, получение качественного неразъемного соединения с заданной структурой и свойствами представляет собой сложную задачу, поскольку требует учета различных факторов и параметров одновременно протекающих процессов тепло- и массопереноса, пластической деформации, контактных явлений и трения [6, 7]. Кроме того, необходимо свести к минимуму образование хрупких интерметаллидов, снижающих механические свойства сварного шва. Обеспечить получение качественных работоспособных соединений из разнородных сплавов на основе алюминия и титана можно при условии правильного выбора параметров процесса СТП [8, 9].

Цель настоящего исследования состояла в установлении основных параметров СТП, обеспечивающих получение сварных соединений разнородных сплавов на основе алюминия и титана без дефектов сварки, путем проведения сравнительного анализа экспериментальных и теоретических данных.

Основные параметры процесса СТП материалов на основе алюминия и титана. Получение сварного соединения при СТП основано на нагреве металла в зоне соединения до пластического состояния в результате сил трения, перемешивания и пластического деформирования его в закрытом объеме, ограниченном рабочими поверхностями инструмента и подкладкой. Основными параметрами процесса СТП являются: скорость вращения инструмента, скорость сварки, наклон инструмента, глубина погружения инструмента, осевое усилие, размер и конфигурация рабочих поверхностей бурта и пина, а также величина смещения оси инструмента относительно стыка свариваемых кромок при стыковых швах. Кроме того, для получения качественных соединений большое значение имеет точность сборки стыка и постоянство контакта свариваемых кромок с подкладкой.

Сварка титана с титаном и алюминия с алюминием выполняются на разных режимах, так как у них разные физико-механические свойства.

Согласно [10–13] сварка титана и его сплавов выполняется с использованием следующих значений параметров режимов:

- скорость сварки от 25 до 120 мм/мин;
- частота вращения инструмента от 100 до 300 об/мин;

- угол наклона инструмента от 2 до 3 градусов.

Сварка сплавов на основе алюминия [10–13], в основном, производится при скоростях сварки от 25 до 300 и более мм/мин и частоте вращения инструмента от 200 до 1000 об/мин при углах наклона инструмента от 2 до 3 градусов.

Методика экспериментальных исследований. Для проведения экспериментальных исследований использовались листовые материалы из алюминиевых сплавов марок АД0 толщиной 4 и 5 мм и технически чистый титан толщиной 2 мм. Сварка производилась с использованием лабораторной установки, созданной на базе фрезерного станка марки 6Р80 (параметры сварки задаются автоматизированной управляющей системой станка), на плоской стальной подкладке из стали 12Х18Н10Т (ГОСТ 5632). При сварке использовался твердосплавный инструмент ВК6, общий вид которого изображен на рисунке 1.



Рисунок 1 – Общий вид инструмента, установленного в оправку, для СТП

Сварка листовых материалов осуществлялась встык на подкладке из листа коррозионностойкой стали 12Х18Н10Т для уменьшения стока тепла из области формирования шва. Заготовки фиксировались прижимами к столу фрезерного станка (рисунок 2).

В процессе экспериментальных исследований сварка образцов осуществлялась вращающимся инструментом, имеющим угол наклона от 2 до 3 градусов от вертикальной оси в сторону, обратную от направления сварки. Инструмент, вращающийся с заданной частотой, ось вращения которого смещена относительно линии соединения кромок в сторону алюминия на 1–1,5 мм, вертикальным усилием внедрялся в свариваемые кромки до погружения задней кромки бурта в материал кромок на величину 0,2–0,3 мм. После погружения инструмента в свариваемые кромки осуществляется

нагрев рабочей поверхностью инструмента металла свариваемых кромок в результате трения до температуры его пластификации и возникновения вокруг инструмента области устойчивого перемешивания, из которой впоследствии сформируется сварной шов. Для получения линейного шва, после образования вращающегося объема пластифицированного металла свариваемых кромок вокруг рабочей поверхности инструмента, начинается движение инструмента вдоль стыка свариваемых кромок со скоростью сварки. В конце шва инструмент извлекался вверх, оставляя углубление по форме его внешней рабочей поверхности.



Рисунок 2 – Технологическая схема сварки образцов (вдоль) из листовых материалов на столе фрезерного станка

Подготовка и травление образцов производилась в соответствии с СТБ CR 12361 «Разрушающие испытания сварных швов металлических материалов. Реактивы для травления при макроскопическом и микроскопическом исследовании». Для выявления макроструктуры применяли химическое травление шлифов во французском реактиве при 70 °С (ортофосфорная кислота – 75 мл, серная кислота – 15 мл, азотная кислота – 10 мл).

Металлографические (макроскопические) исследования сварных соединений проводились на металлографическом микроскопе ММУ-3 при увеличении $\times 50$.

Для мониторинга процесса для сварки трением с перемешиванием использовалась исследовательская система регистрации параметров (далее Система). Система имеет в своем составе датчик че-

тырехкомпонентный вращающийся М34, программное обеспечение, USB-адаптер для подключения к компьютеру. Система обеспечивает измерение сил F_x , F_y , F_z по трем ортогональным осям координат X , Y , Z , крутящего момента M_z и частоты вращения, которые указаны в таблице 1.

Таблица 1 – Номинальный диапазон измеряемых сил

Измеряемая сила, момент	Тип хвостовика Тип датчика	Номинальное значение	Номинальный диапазон измерения
F_x	Хвостовик – 40 ГОСТ 25827-93 М34-10к-40к-100	10000 Н	± 10000 Н
F_y		10000 Н	± 10000 Н
F_z		40000 Н	± 40000 Н
M_z		100 Нм	± 100 Нм
F_x	Хвостовик – 45 ГОСТ 25827-93 М34-25к-50к-200	25000 Н	± 25000 Н
F_y		25000 Н	± 25000 Н
F_z		50000 Н	± 50000 Н
M_z		200 Нм	± 200 Нм

Программное обеспечение (ПРОФИ) обеспечивает визуализацию и регистрацию измеряемых данных на персональном компьютере под управлением ОС Windows. Связь с компьютером осуществляется посредством интерфейса USB 2.0.

Главный компонент исследовательской системы регистрации параметров процесса для сварки трением с перемешиванием – датчик четырехкомпонентный вращающийся М34. Датчик предназначен для измерения трех сил F_x , F_y , F_z по трем ортогональным осям координат X , Y , Z и крутящего момента силы M_z , в процессе вращения. Датчик имеет в своем составе вращающуюся часть – ротор, и неподвижную часть – статор. Общий вид составных частей системы представлен на рисунке 3.

Механические параметры и эксплуатационные ограничения системы:

- а) допускаемая перегрузка относительно номинального значения F_x , F_y , F_z – 120 %;
- б) допускаемый изгибающий момент силы M_x , M_y – 1500 Нм;
- в) допускаемый крутящий момент силы M_z – 500 Нм.

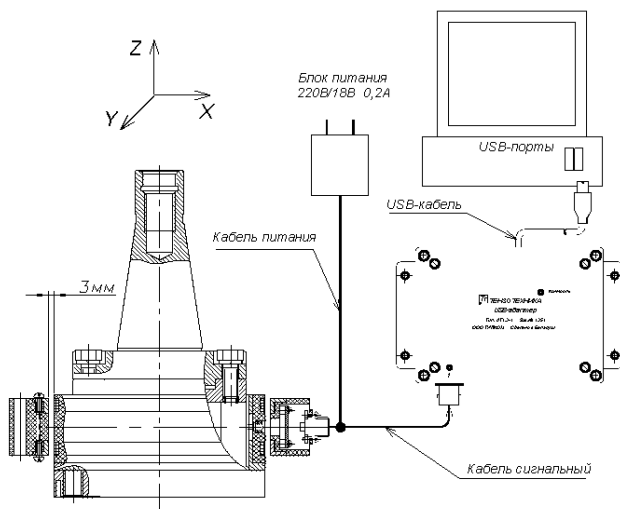


Рисунок 3 – Общий вид и схема подключения датчика М34-10к-40к-100 к компьютеру

Результаты исследования и их обсуждение. Как показал анализ источников информации, содержащих результаты экспериментов СТП, несмотря на различный диапазон температур выполнения сварки алюминия (400–450 °С) и титана (700–950 °С), возможно получение качественного сварного соединения между этими материалами. Экспериментально были выполнены исследования по определению границ свариваемости титана и алюминия путем сварки стыковых швов. Металлографический анализ поперечного шлифа стыкового сварного соединения толщиной 4 мм, выполненного при скорости сварки 25 мм/мин, частоте вращения инструмента 560 об/мин и угле наклона инструмента 2 градуса, показал, что видимые дефекты структуры сварного шва отсутствуют.

Также экспериментально проверены граничные параметры для окна свариваемости в точках: 1000 об/мин и скорости сварки 100 мм/мин; 500 об/мин и скорости сварки 120 мм/мин; 200 об/мин и скорости сварки 50 мм/мин; 600 об/мин и скорости сварки 25 мм/мин. Как показал анализ характеристик структуры сварного

шва поперечных шлифов, качество сварки на данных режимах удовлетворительное.

Таким образом, сравнительный анализ экспериментальных измерений и достоверных экспериментальных данных научных публикаций позволил установить основные границы свариваемости при СТП листовых материалов на основе алюминия и титана (рисунок 4).

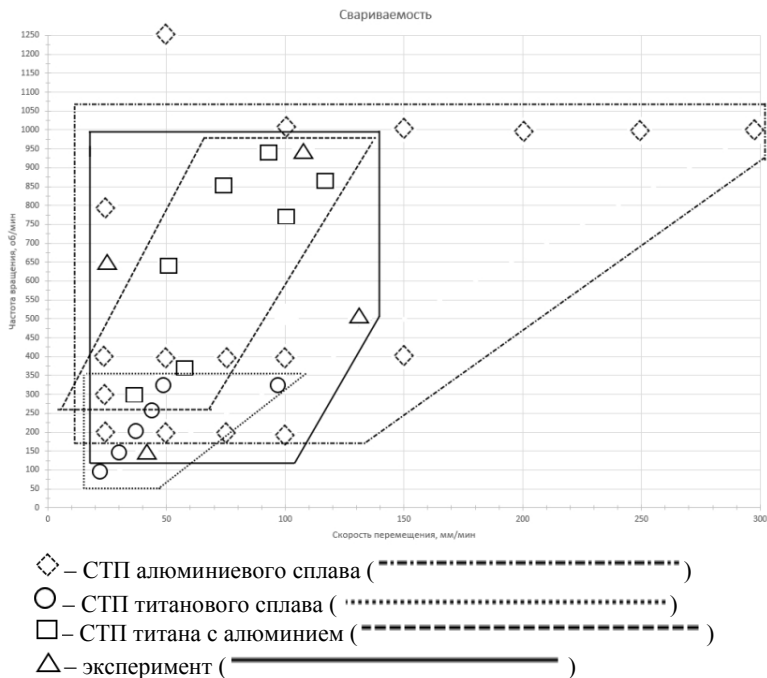


Рисунок 4 – Окна свариваемости для сплавов титана, алюминия и титана с алюминием, по данным работ [10–13] и результатам экспериментальных исследований

Заключение

1. В настоящее время накоплен обширный опыт применения различных способов получения неразъемных соединений алюминиевых и титановых сплавов, в том числе, твердофазных методов сварки трением с перемешиванием. Результаты проведенных исследований свидетельствуют, что отсутствие правильной оценки

реакционной способности сплавов, подлежащих соединению, в том числе повышенная способность титана к окислению при высоких температурах, и конструктивных особенностей соединений может приводить к ряду проблем, связанных с изменением структуры материалов и дефектами в зоне сварки, что приводит к неизбежному ухудшению механических характеристик готовых соединений. С целью преодоления вышеупомянутых дефектов, несмотря на различный диапазон температур выполнения СТП алюминия 400–450 °С и титана 700–950 °С, возможно получение качественного сварного соединения между этими материалами.

2. Установлено, что при сварке трением с перемешиванием листовых материалов на основе алюминия и титана качество сварки определяется в наибольшей степени частотой вращения инструмента и скоростью сварки, которые могут изменяться в широком диапазоне значений: частота вращения инструмент от 300 до 900 об/мин; скорость сварки от 25 до 120 мм/мин.

3. Комплексный анализ экспериментальных измерений и достоверных экспериментальных данных научных публикаций позволил выявить влияние вращения инструмента и скорости сварки на качество получаемых сварных соединений. Установлено, что частота вращения инструмента оказывает большее влияние на эффективность формирования сварного соединения по сравнению со скоростью сварки.

4. Установлены основные границы свариваемости при СТП листовых материалов на основе алюминия и титана, необходимые для разработки модели процесса СТП и обеспечивающие получение качественных стыковых и нахлесточных соединений сварки трением с перемешиванием разнородных материалов на основе алюминия и титана.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, проект Т19ИНДГ-007 «Исследование межфазного взаимодействия и формирования структуры зерна в швах, полученных сваркой трением, для различных соединений высокопрочных алюминиевых сплавов с титановыми сплавами».

Список литературы

1. Friction Stir Welding as an effective alternative technique for light structural alloys mixed joints / Fabrizio Micari [et al] // 11-th International Conference on Technology of Plasticity, ICTP 2014, 19–24 October 2014, Nagoya Congress Center, Nagoya, Japan. – Procedia Engineering 81 (2014). – PP. 74–83.

2. Winiowski, A. Brazing of titanium with aluminium alloys / A. Winiowski, D. Majewski // Arch. Metall. Mater. – 2017, Vol. 62 (2). – PP. 763–770.

3. Способы получения неразъемных соединений сплавов на основе алюминия и титана / Б.М. Неменёнок [и др.] // Литье и металлургия. – 2020. – № 1. – С. 56–64.

4. Techniques for joining dissimilar materials: metals and polymers / Paul Kah [et al] // Rev. Adv. Mater. Sci. – 2014. – Vol. 36. – PP. 152–164.

5. Карманов, В.В. Сварка трением с перемешиванием алюминиевых сплавов: сущность и специфические особенности процесса, особенности структуры сварного шва / В.В. Карманов, А.Л. Каменева, В.В. Карманов // Вестник ПНИПУ. Аэрокосмическая техника. – Пермь: Пермский национальный исследовательский политехнический университет, 2012. – № 32. – С. 67–80.

6. Liming, Liu. A Review of Dissimilar Welding Techniques for Magnesium Alloys to Aluminum Alloys / Liming Liu, Daxin Ren, Fei Liu // Materials. – 2014. – Vol. 7. – PP. 3735–3757.

7. Моделирование тепловых процессов для улучшения структуры металлов и сплавов методом трения с перемешиванием / А.Л. Майстренко [и др.] // Автоматическая сварка. – 2015, № 1. – С. 5–14.

8. Recent Developments and Research Progress on Friction Stir Welding of Titanium Alloys: An Overview / Sivaji Karna [et al] // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018, Issue 330. – 16 p.

9. Aravindkumar, D. A review on friction stir welding of dissimilar materials between aluminium alloys to copper / D. Aravindkumar, A. Balamurugan // International Journal of Latest Research in Engineering and Technology (IJLRET). – 2016. – Vol. 2, Issue 2. – PP. 9–15.

10. Mishra, R.S. Friction stir welding/processing studies of aluminium alloy & titanium 64 / R.S. Mishra, Preeti Rani // International Journal

of Research in Engineering and Innovation. – 2017. – Vol.1, Issue 3. – PP. 209–217.

11. Friction stir welding of pure titanium lap joint / H. Liu [et al] // Science and Technology of Welding and Joining. – 2010. – Vol. 15, No. 5. – PP. 428–432.

12. Edwards, P.D. Investigation of microstructure, surface and sub-surface characteristics in titanium alloy friction stir welds of varied thicknesses / P. D. Edwards, M. Ramulu // Science and Technology of Welding and Joining. – 2009. – Vol. 14, No. 5. – PP. 476–483.

13. Effects on the Surface Texture, Superplastic Forming, and Fatigue Performance of Titanium 6AL-4V Friction Stir Welds / D.G. Sanders [et al] // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2010. – Vol. 19. – PP. 503–509.

References

1. Fabrizio Micari. Friction Stir Welding as an effective alternative technique for light structural alloys mixed joints / Fabrizio Micari, Gianluca Buffa, S. Pellegrino, Livan Fratini // 11th International Conference on Technology of Plasticity, ICTP 2014, 19-24 October 2014, Nagoya Congress Center, Nagoya, Japan. – Procedia Engineering 81 (2014). – P. 74–83.

2. Winiowski, A. Brazing of titanium with aluminium alloys / A. Winiowski, D.Majewski // Arch. Metall. Mater. – 2017, Vol. 62 (2). – P. 763–770.

3. Nemenenok, B.M. *Sposoby polucheniya neraz'emnyh soedinenij splavov na osnove alyuminiya i titana* [Methods for obtaining permanent joints of alloys based on aluminum and titanium] / B.M. Nemenenok, Rafalski I. V., Lushchik P. E., Radchenko A. A. // *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*. – 2020. – No. 1. – P. 56–64.

4. Paul Kah. Techniques for joining dissimilar materials: metals and polymers / Paul Kah, Raimo Suoranta, Jukka Martikainen, Carl Magnus // Rev. Adv. Mater. Sci. – 2014. – Vol. 36. – P. 152–164.

5. Karmanov, V.V. *Svarka treniem s peremeshivaniem alyuminiyevyh splavov: sushchnost' i specificheskie osobennosti processa, osobennosti struktury svarnogo shva* [Friction stir welding of aluminum alloys: the essence and specific features of the process, features of the structure of the weld] / Vestnik PNIPU. *Aerokosmicheskaya tekhnika = PNRPU Bul-*

letin. Aerospace engineering. – Perm: Perm National Research Polytechnic University Publ., 2012. – No. 32. – P. 67–80.

6. **Liming, Liu.** A Review of Dissimilar Welding Techniques for Magnesium Alloys to Aluminum Alloys / Liming Liu, Daxin Ren, Fei Liu // *Materials.* – 2014. – Vol. 7. – P. 3735–3757.

7. **Majstrenko, A.L.** *Modelirovanie teplovykh processov dlya uluchsheniya struktury metallov i splavov metodom treniya s peremeshivaniem* [Modeling thermal processes to improve the structure of metals and alloys by the method of friction with stirring] / A.L.Majstrenko, V.M. Nesterenkov, V.A. Dutka [et al.] // *Avtomaticheskaya svarka = Automatic welding.* – 2015, No. 1. – P. 5–14.

8. **Sivaji Karna.** Recent Developments and Research Progress on Friction Stir Welding of Titanium Alloys: An Overview / Sivaji Karna, Muralimohan Cheepu, D.Venkateswarulu, V. Srikanth // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.* – 2018, Issue 330. – 16 p.

9. **Aravindkumar, D.** A review on friction stir welding of dissimilar materials between aluminium alloys to copper / D. Aravindkumar, A. Balamurugan // *International Journal of Latest Research in Engineering and Technology (IJLRET).* – 2016. – Vol. 2, Issue 2. – PP. 9–15.

10. **Mishra, R.S.** Friction stir welding/processing studies of aluminium alloy & titanium 64 / R.S. Mishra, Preeti Rani // *International Journal of Research in Engineering and Innovation.* – 2017. – Vol.1, Issue 3. – PP. 209–217.

11. **Liu, H.** Friction stir welding of pure titanium lap joint / H. Liu, K. Nakata, N. Yamamoto, J. Liao // *Science and Technology of Welding and Joining.* – 2010. – Vol. 15, No. 5. – PP. 428–432.

12. **Edwards, P.D.** Investigation of microstructure, surface and sub-surface characteristics in titanium alloy friction stir welds of varied thicknesses / P. D. Edwards, M. Ramulu // *Science and Technology of Welding and Joining.* – 2009. – Vol. 14, No. 5. – PP. 476–483.

13. **Sanders, D.G.** Effects on the Surface Texture, Superplastic Forming, and Fatigue Performance of Titanium 6AL-4V Friction Stir Welds / D.G. Sanders, M. Ramulu, P.D. Edwards, A. Cantrell // *Journal of Materials Engineering and Performance.* – 2010. – Vol. 19. – PP. 503–509.

Послупила 05.08.2020

Received 05.08.2020

УДК 669.1.017:620.18; 669.1.017:620.17;
669.1-419:620.18; 669.1-419:620.17

МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫЕ СЛОИСТЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И АЛЮМИНИЯ: ОБЗОР ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ

И.В. РАФАЛЬСКИЙ, канд. техн. наук, **П.Е. ЛУЩИК**, канд. техн. наук
РИУП «НТП БНТУ «Политехник»,
Ф.И. РУДНИЦКИЙ, канд. техн. наук
Белорусский национальный технический университет

Представлены результаты анализа процессов получения слоистых композитов с использованием листовых материалов на основе железа и алюминия. Показано, что известные способы получения слоистых композитов на основе железа и алюминия можно классифицировать на твердофазные (методы деформирования материалов, в том числе методы горячей и холодной прокатки, накопительной пакетной прокатки, сварки взрывом, диффузионной сварки) и жидкофазные процессы (методы литья, пайки). Наиболее широко используемыми процессами изготовления слоистых композитов, полученных с использованием материалов на основе железа и алюминия, являются твердофазные методы, включающие деформирование листовых материалов (CRB, ARB-процессы), а также сварка взрывом. Жидкофазные процессы для получения слоистых композитов на основе железа и алюминия до настоящего времени широкого применения не получили, что может быть обусловлено технологическими сложностями управления структурообразованием слоистых композитов в процессе затвердевания металлических расплавов. Состояние границы раздела материалов является одним из наиболее важных факторов, влияющих на свойства слоистого металлического композита, а изучение механизма формирования соединения на границе раздела материалов является актуальной задачей в области исследований слоистых композитов, полученных с использованием листовых материалов на основе железа и алюминия.

Ключевые слова: слоистые композиты, металлические материалы, алюминиевые сплавы, сплавы на основе железа, процессы получения.

IRON/ALUMINUM METAL-MATRIX LAYERED COMPOSITES: A REVIEW OF MANUFACTURING PROCESSES

I.V. RAFALSKI, Ph. D in Technical Sciences,
P.E. LUSHCHIK, Ph. D in Technical Sciences
Science and Technology Park of BNTU «Polytechnic»,
F.I. RUDNITSKI, Ph. D in Technical Sciences
Belarusian National Technical University

The results of the analysis of layered composites manufacturing processes using iron and aluminum sheet materials are presented. It is shown that the known methods of producing layered composites based on iron and aluminum can be classified into solid-phase (methods of deformation of materials, including methods of hot and cold rolling, cumulative batch rolling, explosion welding, diffusion welding) and liquid-phase processes (methods of casting, brazing). The most widely used processes for the manufacture of layered composites obtained using materials based on iron and aluminum are solid-phase methods, including deformation of sheet materials (CRB, ARB processes), as well as explosion welding. Up to now, liquid-phase methods for the layered composites manufacturing have not received widespread use, which may be due to the technological difficulties in controlling the structure formation of layered composites during the solidification of metal melts. The state of the interface of materials is one of the most important factors affecting the properties of a layered metal composite, and the study of the mechanism of the formation of a joint at the interface of materials is an urgent task in the field of research of layered composites based on iron and aluminum.

Keywords: *layered composites, metallic materials, aluminum alloys, iron-based alloys, production processes.*

Введение. Слоистые композиционные материалы, полученные с использованием листовых материалов, отличаются большим структурно-конструкционным разнообразием и могут включать разнообразные покрытия и защитные поверхности различной толщины, биметаллические материалы, плакированные листы, ламинаты, армированные волокном композиты из лент, тканей и другие материалы. Такие материалы, обладая уникальным сочетанием различных физико-механических свойств, широко востребованы в строительной, аэрокосмической, автомобильной, спортивной, микроэлектронной и

других отраслях промышленности, в том числе в качестве изделий конструкционного назначения с повышенной коррозионной стойкостью и износостойкостью при сохранении низкой стоимости, высокой прочности и небольшого веса. Другими важными характеристиками слоистых композиционных материалов являются их специальные, функциональные свойства (например, теплопроводность, коэффициент теплового расширения и др.), а также улучшенный внешний вид изделий [1].

В зависимости от функционального назначения при получении слоистых композиционных материалов может быть использована практически любая комбинация металлических, полимерных и керамических материалов. Конструктивно слоистые композиты, полученные с использованием металлических материалов, могут включать слои различных металлов и сплавов (слоистые металлические материалы – СММ), а также слои из дисперсно-упрочненного или армированного волокнами металлического композиционного материала (металломатричные композиционные материалы – МКМ). В СММ отдельные слои могут быть листами разнородных металлов и сплавов с различными физическими и функциональными свойствами, например, один металлический слой обеспечивает прочность, а другой – твердость или коррозионную стойкость. В качестве отдельных слоев при изготовлении слоистых композитов на основе МКМ могут быть использованы дисперсно-упрочненные металломатричные материалы, которые содержат частицы интерметаллических и неметаллических соединений (оксиды, карбиды, нитриды, бориды и др.) в металлической матрице, которые обеспечивают повышенную прочность и износостойкость, ударную вязкость и коррозионную стойкость. Армированные волокном МКМ обеспечивают улучшение прочности, жесткости, ударной вязкости, механических характеристик при высоких температурах [1, 2]. В целом, при рассмотрении процессов получения и структурообразования слоистые композиты, полученные на основе металлических материалов, целесообразно объединить в общий класс металломатричных слоистых композитов (МСК).

Сплавы на основе железа (преимущественно, стали) и алюминия являются в настоящее время наиболее распространенными и востребованными из всех современных промышленных материалов. Однако общей проблемой диффузионного соединения алюминия и

стали является формирование на границе раздела хрупких интерметаллических фаз, таких как Al_3Fe и Al_3Fe_2 [3], существенно снижающих механические и эксплуатационные свойства композитов на основе системы Al–Fe. В связи с этим активно предпринимаются попытки разработать альтернативные способы соединения этих материалов, в том числе с использованием металлургических методов литья, обработки (сварки) под высоким давлением, сварки взрывом и др. Предполагается, что при получении оптимальной структуры слоистого композита материалы на основе железа и алюминия могут обеспечить сочетание высокой прочности, хорошей коррозионной стойкости и теплопроводности при относительно высокой конкурентоспособности по стоимости, что может найти применение в автомобильной и химической промышленности, электронике, авиакосмической промышленности, судостроении и других применениях [3, 4].

Обзор процессов получения и их обсуждение. Использование алюминиевых сплавов и сплавов на основе железа (преимущественно, сталей) в металлоконструкциях различного назначения является предпочтительным ввиду их очевидных сравнительных преимуществ перед другими сплавами, включая невысокую стоимость, высокие технологические и эксплуатационные свойства. Алюминиевые сплавы характеризуются хорошими механическими свойствами, коррозионной стойкостью, высокой теплопроводностью и низкой плотностью. Стали, имея высокие прочностные характеристики, обладают хорошей свариваемостью и обрабатываемостью. Как правило, оба упомянутых класса материалов имеют высокую пластичность. Поэтому их комбинация может быть использована для изготовления МСК с уникальными свойствами.

При проектировании МСК (выбор материалов, схемы укладки, толщины и количества чередующихся слоев) и определении процесса их получения используют большое многообразие методов, включая различные способы деформирования материалов, в том числе методы горячей и холодной прокатки, накопительной пакетной прокатки, сварки взрывом, диффузионной сварки, пайки и литья [1–13]. При этом основной задачей процесса получения МСК является формирование оптимальной структуры композита, обеспечивающей требуемый уровень его механических и эксплуатацион-

ных свойств, несмотря на существенные различия основных физико-химических свойств алюминия и железа (таблица 1).

Таблица 1 – Основные физико-химические свойства алюминия и железа

Свойства	Алюминий	Железо
Температура плавления, К	933,5	1812
Плотность, г/см ³	2,6989	7,874
Удельная теплота плавления, кДж/моль	10,75	13,8
Теплопроводность (при 300 К), Вт/(м·К)	237	80,4
Молярная теплоемкость, Дж/(К·моль)	24,2–24,35	25,14

Одними из наиболее широко используемых процессов для изготовления композитов из металлических листов являются методы деформирования листовых металлических материалов горячей или холодной прокаткой. При этом давление, оказываемое вальцами, разрушает оксидную пленку на поверхности, обеспечивает контакт между атомами соединяемых поверхностей, позволяя двум поверхностям соединяться [1, 4–10].

Среди других твердофазных способов получения МСК можно выделить сварку взрывом [5]. При сварке взрывом заряд взрывчатого вещества обеспечивает давление, необходимое для соединения металлических поверхностей. Этот процесс особенно хорошо подходит для соединения больших листов, которые не подходят для прокатного стана.

Жидкофазные (литейные, металлургические) процессы получения СКМ на основе железа и алюминия, представленные, например, способами пропитки расплавом алюминия стальных пакетов [10, 11], до настоящего времени широкого освещения в научных публикациях исследователей не получили, что, вероятно, связано с определенными сложностями управления структурообразованием слоистых материалов в процессе их получения и необходимости компенсации объемной усадки расплава алюминия при его затвердевании между стальными пластинами пакета.

В жидкофазных процессах получения слоистых композитов методом пайки металлические листы отделены небольшим зазором и нагреты выше температуры плавления припоя. Расплав припоя для пайки втягивается в указанный зазор между листами под действием капиллярных сил, фактически образуя при затвердевании дополнительный микрослой композита.

Промышленный метод соединения листовых металлических материалов методом плоской прокатки через пары роликов, находящихся под давлением, был разработан в Институте электросварки им. Е.О. Патона и получил название рулонной сварки (RB-процесс). Основанный на повторении операций деформирования одного и того же СМК, процесс накопительного (аккумулятивного) соединения листовых материалов (ARB-процесс) представлен как один из наиболее успешных методов тяжелой пластической деформации, конкурирующий с методами равноканального углового прессования (ЕСАР-процесс) и интенсивной пластической деформации кручением (НРТ-процесс) [4]. В последние годы СМК с высокими механическими свойствами, в том числе на основе алюминия и железа, были получены с использованием ARB-процесса [4, 5].

Так, в работе [4] были получены и исследованы композиты системы «Al/нержавеющая сталь/Al» с использованием ARB-процесса при 400 °С. Полученный листовый материал разрезали пополам, и процесс накопительной прокатки применяли семь раз при комнатной температуре. Результаты испытаний на растяжение показали, что полученный композит имеет существенно более высокие значения абсолютной и относительной (по отношению к весу) прочности по сравнению с исходным алюминиевым листом. Однако при этом пластические свойства композита были невысокими, что было связано с повышенным сопротивлением деформации компонентов и локальным утонением центрального листа из нержавеющей стали в процессе соединения листовых материалов. Также установлено, что в процессе проведения ARB центральный стальной слой разрушается и распределяется в матрице Al между различными слоями. Из-за разрушения слоя нержавеющей стали и его дефрагментации на множество мелких сегментов прочность композита снижается. Результаты исследования структуры образцов показали, что композит характеризуется сверхмелкозернистой микроструктурой со средним

размером зерна 400 нм в алюминиевой матрице, содержащей 71 % мартенсита в стальных сегментах.

Достаточно активно развиваются методы традиционной холодной прокатки (рулонной сварки, CRB-процесс) при получении композитов на основе системы Fe–Al. Как правило, CRB-процесс при получении слоистого металлического композита состоит из трех этапов: обработки поверхности, непосредственно холодной прокатки и термической обработки. Предварительная обработка поверхности листов является необходимым предварительным условием получения металлического композита с высоким уровнем соединения листовых материалов [3, 6, 7]. Установлено, что, чем больше шероховатость поверхности в определенном диапазоне, тем выше прочность соединения. Сравнивая продольные, поперечные и выполненные под углом 45° относительно направления прокатки текстуры шлифования, был сделан вывод, что текстура продольной поверхности была более предпочтительной для соединения алюминиевых и стальных листов [6]. В контексте исследования влияния способов подготовки поверхности алюминиевых и стальных листов было также установлено положительное влияние их предварительного нагрева и последующей термической обработки на прочность соединения композитов при испытаниях на сдвиг и обратный изгиб [3].

Состояние границы раздела материалов является одним из наиболее важных факторов, влияющих на свойства слоистого металлического композита, и изучение механизма формирования соединения на границе раздела материалов стало обсуждаемой темой в области исследований слоистых композитов с высокими эксплуатационными характеристиками [8–10]. Предложены различные теории и модели (диффузии, механической блокировки, пленок, дислокаций, энергии, рекристаллизации и другие) для объяснения отдельных аспектов процесса формирования соединений на границе раздела металлических материалов, в том числе с использованием численных методов решения задач [10]. Например, в работе [8] для анализа процесса холодной прокатки биметаллической полосы «алюминий-сталь» была предпринята попытка разработать математическую модель, основанную на теореме о верхней границе, решение которой было получено методом конечных элементов. Результаты моделирования показали, что прочность соединения листов увеличивается с уменьшением общей толщины биметаллической

заготовки. Тем не менее, несмотря на определенный объем выполненных экспериментальных и теоретических исследований, результаты системного анализа процессов получения и структурообразования МСК, полученных с использованием листовых материалов на основе железа и алюминия, в представленных публикациях практически отсутствуют [10].

В работе [9] сообщается о результатах исследования листовых композитов системы «Al / сталь / Al», полученных из алюминиевого сплава AA1050 и нержавеющей стали AISI 304L методом холодной прокатки (CRB-процесс), который проводился при температурах порядка 100 и 23 °С для получения аустенитной и аустенитно-мартенситной микроструктур в стали. Результаты испытаний показали, что прочность соединения листов материалов составляла 38 % от прочности алюминиевого сплава. Было установлено, что экструзия алюминия через поверхностные трещины стального листа 304L является основным механизмом соединения. Были исследованы границы раздела и поведение при растяжении трехслойных плакированных листов после выдержки при 200–600 °С в течение 1 ч, чтобы установить влияние отжига на формирование слоя интерметаллических соединений и полученные механические свойства. Методы полевой эмиссионной сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и оптической микроскопии показали, что промежуточный слой, состоящий в основном из $Al_{13}Fe_4$, FeC и Al_8SiC_7 , образуется во время отжига при температуре 500–600 °С. Было установлено, что образование указанного промежуточного слоя после термообработки ухудшает качество соединения и стимулирует процесс отслоения листовых материалов. Кроме того, отмечается, что наличие деформированного мартенсита в плакированных листах играет ключевую роль в повышении прочности композитов на растяжение.

Результаты исследования многослойных композитов, полученных из алюминиевого сплава 4A60 и низкоуглеродистой стали марки 08Al методом холодной прокатки (CRB-процесс), представлены в работе [10]. Процесс получения композитов включал следующие три этапа: предварительная обработка поверхности, холодная прокатка и термическая обработка (диффузионный отжиг). Установлено, что параметры прокатки и диффузионного отжига являлись основными факторами, влияющими на прочность соединения полу-

ченного композита. Указывается, что механизм соединения включает три этапа: 1) физический контакт: в начале прокатки высокое давление приводит к механическому перекрытию двух слоев компонентов, прочность соединения низкая; 2) металлическая связь: по мере протекания процессов взаимодействия и восстановления оксидный слой на поверхности металла разрушается, что обеспечивает полный контакт между двумя разнородными металлами, при этом, когда межатомное расстояние достигает некоторой определенной величины, обеспечиваются условия для химического взаимодействия и образования металлической связи, прочность соединения увеличивается; 3) металлургическое соединение: при последующей обработке диффузионным отжигом прочность соединения значительно увеличивается из-за диффузии между атомами металла на границе раздела.

Результаты исследования трехслойных композитов системы «алюминиевый сплав Al-6Mg / алюминиевый сплав AA1135 / сталь S32109», полученных сваркой взрывом, при испытаниях на растяжение при различных значениях толщины слоев композита, показали, что уменьшение значения относительной толщины внутренних слоев приводит к увеличению прочности на растяжение композита [13]. При этом пластическая деформация при испытаниях на растяжение локализуется в основном в промежуточном слое композита. Относительно образования хрупких фаз Fe_xAl_y и высоких термических напряжений в области границы раздела соединяемых материалов отмечается, что эти аспекты обусловлены, главным образом, значительными различиями в химических свойствах, коэффициентах линейного расширения, точках плавления, теплопроводности используемых материалов. Несмотря на то, что многослойные композиты на основе стали и алюминиевых сплавов могут обеспечить высокую прочность при нормальных условиях эксплуатации, при температуре выше 400 °С прочность композиционного материала снижается.

Заключение.

1. Анализ процессов получения МСК с использованием листовых материалов на основе железа и алюминия показывал, что всю совокупность методов получения слоистых композитов на основе железа и алюминия можно классифицировать на две большие группы:

– твердофазные процессы, не предполагающие использования в жидком состоянии материалов для получения МСК (методы деформирования материалов, в том числе методы горячей и холодной прокатки, накопительной пакетной прокатки, сварки взрывом, диффузионной сварки);

– жидкофазные процессы, в которых хотя бы один из компонентов МСК используется в жидком состоянии (методы литья, пайки).

2. Наиболее широко используемыми процессами изготовления слоистых композитов, полученных с использованием материалов на основе железа и алюминия, являются твердофазные методы, включающие деформирование листовых материалов (CRB, ARB-процессы), а также сварка взрывом. Жидкофазные процессы для получения МСК на основе железа и алюминия до настоящего времени широкого применения не получили, что может быть обусловлено технологическими сложностями управления структурообразованием слоистых композитов в процессе затвердевания металлических расплавов.

3. Состояние границы раздела материалов является одним из наиболее важных факторов, влияющих на свойства слоистого металлического композита, а изучение механизма формирования соединения на границе раздела материалов является актуальной задачей в области исследований слоистых композитов, полученных с использованием листовых материалов на основе железа и алюминия.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, проект T20КИ-023 «Исследование структурных характеристик многослойных композитов в системе Fe–Al».

Список литературы

1. Askeland, D.R. The Science and Engineering of Materials. Sixth Edition // Donald R. Askeland, Emeritus Pradeep P. Fulay, Wendelin J. Wright. – Cengage Learning, Inc. USA. – 2010. – 923 p.

2. Kainer, K.U. Metal Matrix Composites: Custom-made Materials for Automotive and Aerospace Engineering / Karl U. Kainer // Wiley-VCH. – 2006. – 330 p.

3. Investigation of different parameters on roll bonding quality of aluminium and steel sheets / M. Buchner [et al.] // International Journal of Material Forming. – 2008. – Vol. 1(1). – PP. 1279–1282.

4. Accumulative Roll Bonding of Aluminum/Stainless Steel Sheets / Mohammad Nejad Fard N. [et al.] // J. Ultrafine Grained Nanostruct. Mater. – 2017. – Vol. 50 (1). – PP. 1–5.

5. Структура и свойства слоистых металлических композиционных материалов, полученных методами пакетной прокатки и сварки взрывом / С.В. Гладковский [и др.] // «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов» : XXIII Уральская школа металловедов-термистов, посвященная 100-летию со дня рождения проф. А.А.Попова (Тольятти, 2–6 февраля 2016 г.); «Физическое материаловедение» : VII Международная школа с элементами научной школы для молодежи (Тольятти, 31 января – 5 февраля 2016 г.) : сборник материалов / отв. ред. А.А. Викарчук, Д.Л. Мерсон. – Тольятти : Изд-во ТГУ, 2016. – С. 286–288.

6. Surface Treatment with the Cold Roll Bonding Process for an Aluminum Alloy and Mild Steel / C. Tang [et al.] // Strength of Materials. – 2015. – Vol. 47 (1). – PP. 150–155.

7. Effect of the steel sheet surface hardening state on interfacial bonding strength of embedded aluminum–steel composite sheet produced by cold roll bonding process / Chunyang Wang [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2016. – Vol. 652. – PP. 51–58.

8. Analysis of Bonding Behavior and Critical Reduction of Two-Layer Strips in Clad Cold Rolling Process / H. Maleki [et al.] // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2013. – Vol. 22 (4). – PP. 917–925.

9. Akramifard, H.R. Cladding of aluminum on AISI 304L stainless steel by cold roll bonding: Mechanism, microstructure, and mechanical properties / H.R. Akramifard, H. Mirzadeh, M.H. Parsa // Materials Science and Engineering: A. – 2014. – Vol. 613. – PP. 232–239.

10. Yang, X. Interfacial bonding mechanism of aluminium and steel composites / Xian Yang, Hao Weng, Chao-lan Tang // Advanced Composites Letters. – 2018. – Vol. 27, Iss. 2. – PP. 71–76.

11. Патент РФ RU 2 435 671 C1 «Способ получения слоистых композиционных материалов сталь-алюминий» от 10.12.2011 / А.И. Ковтунов, Т.В. Чермашенцева, С.В. Мямин.

12. Патент РФ RU 2 437 770 C1 «Способ получения слоистых композиционных материалов сталь-алюминий» от 27.12.2011 / А.И. Ковтунов, Т.В. Чермашенцева, С.В. Мямин, Ю.Ю. Хохлов.

13. Investigation on the contact hardening of Al/Steel laminated composites with soft interlayers / L.Gurevich [et al.] // WSEAS Transactions on Applied and Theoretical Mechanics. – Volume 9, 2014 – PP. 275–281.

References

1. Askeland, D.R. The Science and Engineering of Materials. Sixth Edition // Donald R. Askeland, Emeritus Pradeep P. Fulay, Wendelin J. Wright. – Cengage Learning, Inc. USA. – 2010. – 923 p.

2. Kainer, K.U. Metal Matrix Composites: Custom-made Materials for Automotive and Aerospace Engineering / Karl U. Kainer // Wiley-VCH. – 2006. – 330 p.

3. Investigation of different parameters on roll bonding quality of aluminium and steel sheets / M. Buchner [et al.] // International Journal of Material Forming. – 2008. – Vol. 1(1). – P. 1279–1282.

4. Accumulative Roll Bonding of Aluminum/Stainless Steel Sheets / Mohammad Nejad Fard N. [et al.] // J. Ultrafine Grained Nanostruct. Mater. – 2017. – Vol. 50 (1). – P. 1–5.

5. Структура и свойства слоистых металлических композиционных материалов, полученных методами пакетной прокатки и сварки взрывом [Structure and properties of laminated metal composite materials obtained by batch rolling and explosion welding] / S.V. Gladkovskij [et al.] // «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов»: XXIII Урал'ская школа металловедов-термистов, посвященная 100-летию со дня рождения проф. А.А.Попова (Тол'яatti, 2–6 февраля 2016 г.); «Физическое материаловедение»: VII Международная школа с элементами научной школы для молодежи (Тол'яatti, 31 января–5 февраля 2016 г.) : сборник материалов / отв. ред. А.А. Викарчук, D.L. Merson = «Actual problems of physical metallurgy of steels and alloys» : XXIII Ural school of metallurgists-thermist, dedicated to the 100th anniversary of the birth of prof. A.A. Popova (Togliatti, February 2-6, 2016); «Physical materials science»: VII International school with elements of a scientific school for youth (Togliatti, January 31– February 5,

2016): *collection of materials / otv. ed. A.A. Vikarchuk, D.L. Merson.* – Tolyatti: TGU Publ., 2016. – P. 286–288.

6. Surface Treatment with the Cold Roll Bonding Process for an Aluminum Alloy and Mild Steel / C. Tang [et al.] // Strength of Materials. – 2015. – Vol. 47 (1). – P. 150–155.

7. Effect of the steel sheet surface hardening state on interfacial bonding strength of embedded aluminum–steel composite sheet produced by cold roll bonding process / Chunyang Wang [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2016. – Vol. 652. – P. 51–58.

8. Analysis of Bonding Behavior and Critical Reduction of Two-Layer Strips in Clad Cold Rolling Process / H. Maleki [et al.] // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2013. – Vol. 22 (4). – PP. 917–925.

9. Akramifard, H.R. Cladding of aluminum on AISI 304L stainless steel by cold roll bonding: Mechanism, microstructure, and mechanical properties / H.R. Akramifard, H. Mirzadeh, M.H. Parsa // *Materials Science and Engineering: A.* – 2014. – Vol. 613. – P. 232–239.

10. Yang, X. Interfacial bonding mechanism of aluminium and steel composites / Xian Yang, Hao Weng, Chao-lan Tang // *Advanced Composites Letters.* – 2018. – Vol. 27, Iss. 2. – P. 71–76.

11. Kovtunov A.I. [et al.]. *Sposob polucheniya sloistyh kompozitsionnykh materialov stal'-alyuminij* [Method for producing laminated steel-aluminum composite materials]. Patent No. 2435671 Rossiya.

12. Kovtunov A.I. [et al.]. *Sposob polucheniya sloistyh kompozitsionnykh materialov stal'-alyuminij* [Method for producing laminated steel-aluminum composite materials]. Patent No. 2437770 Rossiya.

13. Investigation on the contact hardening of Al/Steel laminated composites with soft interlayers / L.Gurevich [et al.] // WSEAS Transactions on Applied and Theoretical Mechanics. – Volume 9, 2014 – P. 275–281.

Послупила 05.08.2020

Received 05.08.2020

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ИЗ АЛЮМИНИЯ

А.Н. ГРИГОРЧИК

ГНУ «Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси»

Исследована структура, фазовый состав, дюрометрические свойства и адгезионная прочность напыленного покрытия из алюминиевого сплава АД-1 в исходном состоянии и после отжига при 700 °С и времени выдержки 10, 20 и 30 мин. Установлено, что в результате отжига напыленных алюминиевых покрытий в них на границе со стальной подложкой образуются диффузионные слои глубиной $\approx 80\text{--}160$ мкм, содержащие интерметаллидные фазы $Al_{13}Fe_4$, Al_6Fe , Al_5Fe_2 . Показано, что микротвердость образовавшихся диффузионных слоев достигает ≈ 700 HV 0,025. Прочность сцепления алюминиевых покрытий со стальной основой после отжига при 700 °С в течение 20 мин возрастает примерно в 2 раза по сравнению с исходным состоянием.

Ключевые слова: газотермическое напыление, алюминиевый сплав, отжиг, диффузионный слой, адгезия.

INFLUENCE OF ANNEALING ON STRUCTURE AND PROPERTIES GAS-THERMAL ALUMINUM COATINGS

A.N. GRIGORCHIK

Joins Institute of Mechanical Engineering of National Academy
of Sciences of Belarus

The structure, phase composition, durometric properties and adhesion strength of the sprayed coating made of the Al99,3 aluminum alloy in the initial state and after annealing at 700 °C and holding time of 10, 20 and 30 minutes have been investigated. It has been established that as a result of annealing of the deposited aluminum coatings, diffusion layers with a depth of $\approx 80\text{--}160$ μm are formed in them at the interface with a steel substrate, containing intermetallic phases $Al_{13}Fe_4$, Al_6Fe , Al_5Fe_2 . It is shown that the microhardness of the formed diffusion layers reaches ≈ 700 HV0.025. The adhesion strength of aluminum coatings to a steel base after annealing at 700 °C for 20 minutes increases by a factor of 2 in comparison with the initial state.

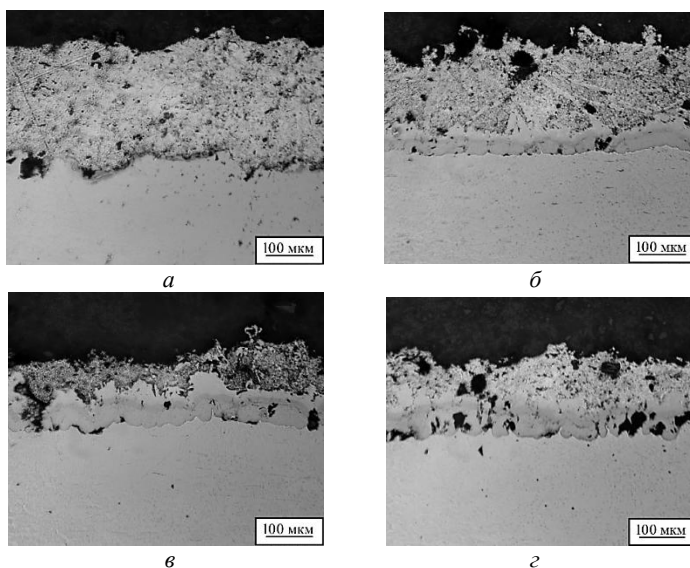
Keywords: thermal spraying, aluminum alloy, annealing, diffusion layer, adhesion.

Введение. Газотермическое напыление является эффективным и производительным способом формирования защитных покрытий на поверхностях изделий [1–3]. В частности, напыление покрытий методом высокоскоростной металлизации является перспективным способом формирования защитных слоев из алюминиевых сплавов на поверхностях изделий, работающих в агрессивных средах. Вместе с тем, напыленные газотермические покрытия из алюминиевых сплавов имеют низкую адгезионную прочность сцепления со стальной основой, а также невысокие физико-механические характеристики. В связи с этим целесообразно проводить дополнительную термическую обработку газотермических покрытий из алюминиевых сплавов, позволяющую повысить их прочностные свойства за счет протекания диффузионных процессов между основой и покрытием. Известны способы термической обработки газотермических покрытий из алюминиевых сплавов при высоких температурах 900–950 °С и времени выдержки 2–4 ч [4]. Однако, длительная выдержка при высоких температурах существенно снижает свойства стальной основы, на которую нанесено газотермическое покрытие. В связи с этим представляет интерес провести исследование структуры, дюрометрических и прочностных свойств газотермических покрытий из алюминиевого сплава после термической обработки при температуре 700 °С и кратковременной выдержке.

Получение образцов и методики исследований. Напыление газотермического покрытия из алюминиевого сплава АД-1 выполнялось методом высокоскоростной металлизации с использованием установки АДМ-10 [1]. Покрытия напылялись на пластину (80×80×5 мм), изготовленную из стали 20. Толщина напыленного покрытия составляла ≈ 250 мкм. Исследовалось структурно-фазовое состояние покрытий из псевдосплава в исходном состоянии (после напыления) и после термической обработки, заключающейся в нагреве образцов покрытий до температуры 700 °С и выдержке в течение 10, 20 и 30 мин с последующим охлаждением на воздухе. Металлографические исследования газотермических покрытий проводились на оптическом микроскопе АЛЬТАМИ МЕТ 1МТ. Измерения микротвердости по Виккерсу проводились на твердомере DuraScan 20 при нагрузке на индентор $P = 25$ г. Прочность сцепления напыленного покрытия с

основой определялась штифтовым методом на универсальной гидравлической машине INSTRON Satec 300LX.

Результаты исследований и их обсуждение. В результате газотермического напыления алюминиевого сплава АД-1 формируется плотное покрытие (рисунок 1, *a*) с пористостью, не превышающей ≈ 5 об. %. Фазовый состав напыленного покрытия включает в себя Al и Al_2O_3 , а его микротвердость составляет ≈ 65 HV 0,025 (рисунок 2).



a – исходное состояние; *б* – после отжига при 700 °С в течение 10 мин;
в – то же в течение 20 мин; *з* – то же в течение 30 мин

Рисунок 1 – Характерные микроструктуры газотермического покрытия из алюминиевого сплава АД-1

В результате отжига газотермических покрытий при 700 °С в течение 10, 20 и 30 мин происходит локальное расплавление алюминиевого покрытия и его диффузионное насыщение атомами железа из подложки, а стальной подложки атомами алюминия. В результате протекания диффузионных процессов между подложкой и алюминиевым покрытием в граничных слоях подложки и покрытия образуются интерметаллидные соединения системы Fe-Al (рисунок 1 *б*, *в*, *з*),

обладающие повышенной микротвердостью (рисунок 2). Очевидно, что в результате отжига покрытия из алюминиевого сплава АД-1 в течение 10 мин при 700 °С образуется диффузионный слой толщиной ≈ 80 мкм (рисунки 1, 2). Увеличение времени термической обработки покрытий до 20 и 30 мин приводит к возрастанию толщины диффузионных слоев до ≈ 100 мкм и ≈ 160 мкм (рисунки 1 и 2). Фазовый состав образовавшегося диффузионного слоя в алюминиевом покрытии включает в себя фазы $Al_{13}Fe_4$, Al, Al_6Fe , Al_3Fe_2 (рисунок 3).

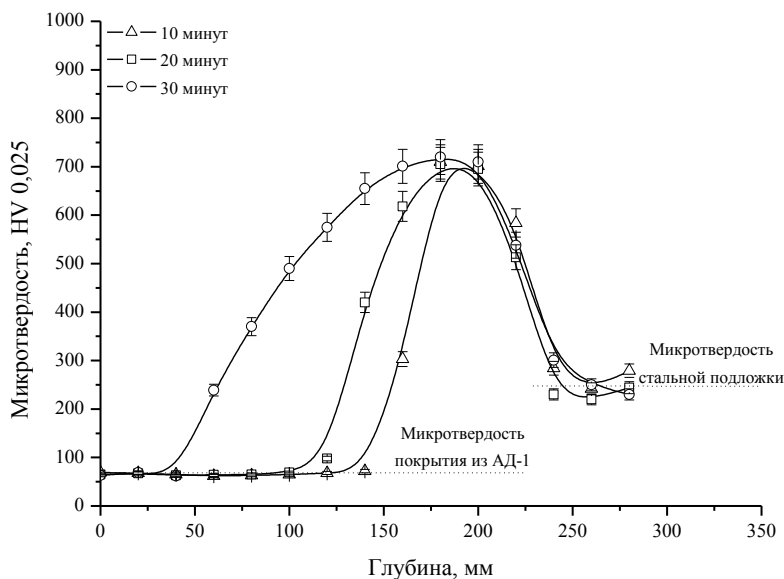


Рисунок 2 – Распределение микротвердости по глубине газотермических покрытий из алюминиевого сплава АД-1 после отжига при 700 °С и различном времени выдержки

Из данных, представленных на рисунке 2, можно видеть, что максимальные значения микротвердости покрытий из сплава АД-1 после отжига при 700 °С в течение 10–30 мин достигаются на расстоянии ≈ 50 –100 мкм от стальной подложки и составляют ≈ 700 НВ 0,025. Указанное повышение микротвердости обусловлено образованием большого количества интерметаллидных соединений системы Fe-Al, содержащих пониженное количество железа, и,

как следствие, обладающих высокой микротвердостью [5]. По мере приближения к подложке микротвердость начинает снижаться, что связано с образованием в этих слоях покрытия интерметаллидов с более высоким содержанием железа таких, как FeAl и Fe₃Al.

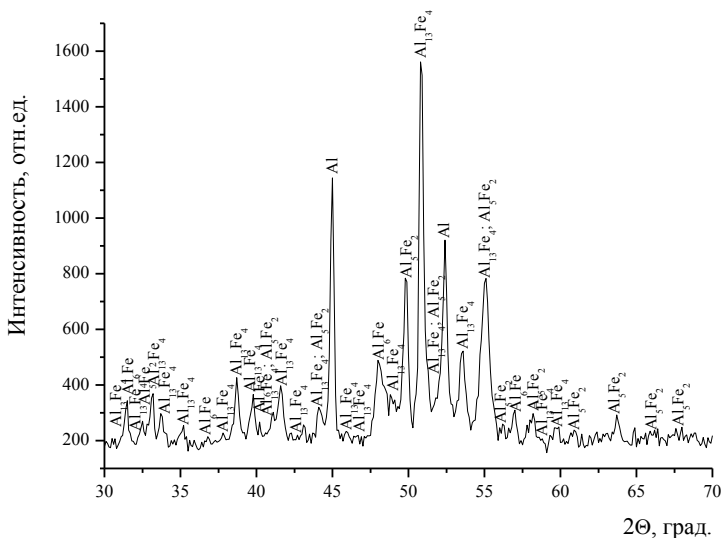


Рисунок 3 – Характерная рентгеновская дифрактограмма (CoK_α) от диффузионной зоны на границе «подложка-газотермическое покрытие из сплава АД-1» (отжиг при 700 °С в течение 20 мин)

Кроме существенного повышения микротвердости напыленных покрытий из алюминиевого сплава АД-1 в результате отжига регистрируется также повышение их прочности сцепления со стальной основой. Результаты исследований прочности сцепления покрытий из алюминиевого сплава АД-1 со стальной подложкой представлены в таблице 1.

Из представленных результатов (таблица 1) можно видеть, что отжиг газотермических покрытий из алюминиевого сплава АД-1 при температуре 700 °С в течение 20 мин приводит к существенно увеличению адгезии покрытий. В частности, среднее значение адгезии покрытий после напыления составляет 32,2 МПа, а после отжига – 59,8 МПа. Повышение прочности сцепления стальной

подложки с напыленным алюминиевым покрытием достигается за счет образования при отжиге на их границе прочного диффузионного слоя (рисунок 1, б, в, г).

Таблица 1 – Адгезия алюминиевых покрытий со стальной подложкой

Материал покрытия, обработка	Адгезия, МПа	Среднее значение адгезии, МПа
Покрытие из алюминиевого сплава АД-1, напыленное на стальную подложку из стали 20	35,1	32,2
	35,2	
	30,6	
	27,7	
Покрытие из алюминиевого сплава АД-1, напыленное на стальную подложку из стали 20 + отжиг 700 °С, 20 мин	65,0	59,8
	51,0	
	65,2	
	51,0	
	66,9	

Таким образом, непродолжительный высокотемпературный отжиг газотермических покрытий из алюминиевых сплавов является эффективной обработкой, приводящей к образованию в покрытиях интерметаллидных соединений системы Fe-Al, обеспечивающих повышение их микротвердости и прочности сцепления со стальной основой.

Заключение. Исследовано структурно-фазовое состояние, дюрометрические свойства и прочность сцепления напыленного газотермического покрытия из сплава АД-1 в исходном состоянии и после отжига при 700 °С в течение 10, 20 и 30 мин. Показано, что в исходном состоянии покрытие включает в себя фазы Al и Al₂O₃, а его микротвердость составляет 65 HV 0,025. Установлено, отжиг алюминиевого покрытия приводит к формированию твердого диффузионного слоя на границе «стальная подложка-покрытие», имеющего высокую микротвердость. В частности, глубина диффузионного слоя в покрытиях после отжига при 700 °С в течение 10, 20 и 30 мин составляет ≈ 80–160 мкм, а их микротвердость достигает значений ≈ 700 HV 0,025. Повышение дюрометрических свойств отожженных покрытий обусловлено выделением в них в процессе

термической обработки интерметаллидных соединений $Al_{13}Fe_4$, Al_6Fe , Al_5Fe_2 . Также показано, что отжиг покрытий при 700 °С и 20 мин приводит к увеличению прочности сцепления напыленных покрытий из алюминиевого сплава АД-1 со стальной основой примерно в 2 раза по сравнению с исходным состоянием.

Список литературы

1. Белоцерковский, М.А. Технологии активированного газопламенного напыления антифрикционных покрытий / М.А. Белоцерковский. – Минск.: УП «Технопринт», 2004. – 200 с.

2. Григорчик, А.Н. Износостойкость гиперзвуковых газотермических покрытий из сталей различных классов, подвергнутых ионно-плазменному азотированию / А.Н. Григорчик, В.А. Кукареко, М.А. Белоцерковский // Вестник Бел. гос. ун-та транспорта. – 2016. – № 1. – С. 308–311.

3. Белоцерковский, М.А. Методы и оборудование для формирования высокоэнергетических двухфазных потоков / М.А. Белоцерковский, А.С. Прядко, А.Е. Черепко // Физика плазмы и плазменные технологии. – Минск, 1997. – Т. 4. – С. 670–673.

4. Вашко, А.А. Алитирование сталей / А.А. Вашко, К.О. Матишева // Молодежь и наука: Сб. материалов VI Всероссийской науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых [Электронный ресурс]. – Красноярск: Сибирский федеральный ун-т, 2011. – Режим доступа: <http://conf.sfu-kras.ru/sites/mn2010/section1.html>.

5. Исследование структуры и свойств плазменных покрытий на основе Fe-Al // И.А.Селиверстов [и др.] / Научный вестник Херсонской государственной морской академии. – № 1 (10). – 2014. – С. 249–254.

References

1. Belocerkovskij, M.A. *Tekhnologii aktivirovannogo gazoplamnogo napyleniya antifrikcionnyh pokrytij* [Technologies of activated flame spraying of antifriction coatings] / M.A. Belocerkovskij. – Minsk: Tekhnoprint Publ., 2004. – 200 p.

2. Grigorchik, A.N. *Iznosostojkost' giperzvukovyh gazotermicheskikh pokrytij iz stalej razlichnyh klassov, podvergnutyh ionno-plazmennomu*

azotirovaniyu [Wear resistance of hypersonic gas thermal coatings made of steels of various classes subjected to ion-plasma nitriding] / A.N. Grigorichik, V.A. Kukareko, M.A. Belocerkovskij // *Vestnik Bel. gos. un-ta transporta = Bulletin of the Belarusian State University of Transport.* – 2016. – No. 1. – P. 308–311.

3. Belocerkovskij, M.A. *Metody i oborudovanie dlya formirovaniya vysokoenergeticheskikh dvuhfaznyh potokov* [Methods and equipment for the formation of high-energy two-phase flows] // *Fizika plazmy i plazmennye tekhnologii = Plasma physics and plasma technologies.* – Minsk. – Vol. 4. – P. 670–673.

4. Vashko, A.A. *Alitirovanie stalej* [Aluminizing steels] / A.A. Vashko, K.O. Matisheva. <http://conf.sfu-kras.ru/sites/mn2010/section1.html>.

5. Issledovanie *struktury i svojstv plazmennyh pokrytij na osnove Fe-Al* [Study of the structure and properties of plasma coatings based on Fe-Al] // I.A. Seliverstov [et al.] // *Nauchnyj vestnik Hersonskoj gosudarstvennoj morskoy akademii = Scientific Bulletin of the Kherson State Maritime Academy.* – No. 1 (10). – 2014. – P. 249–254.

Поступила 12.08.2020

Received 12.08.2020

ВЗАИМОСВЯЗЬ МАКРОСТРУКТУРЫ СЛИТКОВ И СВОЙСТВ СТАЛИ

О.С. КОМАРОВ, д-р техн. наук, **К.Э. БАРАНОВСКИЙ**, канд. техн. наук,
Е.В. РОЗЕНБЕРГ

Белорусский национальный технический университет

Исследовано влияние комплексного модификатора, в состав которого входят химически активные компоненты (Ba, Sr, Ca, Mg и др.), поверхностно-активный элемент (ПАЭ) (Bi) и карбидообразующий элемент (B) на макроструктуре слитка, ликвацию серы в нем и механические свойства стали. Установлено, что для устранения транскристаллизации и связанной с ней ликвации в состав модификатора должен входить ПАЭ. Его наличие в составе модификатора не снижает механических свойств стали 45.

Ключевые слова: комплексный модификатор, химически активные элементы, поверхностно-активный и карбидообразующий элемент, макроструктура слитка.

THE RELATIONSHIP OF MACROSTRUCTURE OF INGOTS AND THE PROPERTIES OF STEEL

O.S. KOMAROV, Dr. of Engineering Sciences, **K.E. BARANOUSKY**,
Ph. D in Technical Sciences, **E.V. ROZENBERG**

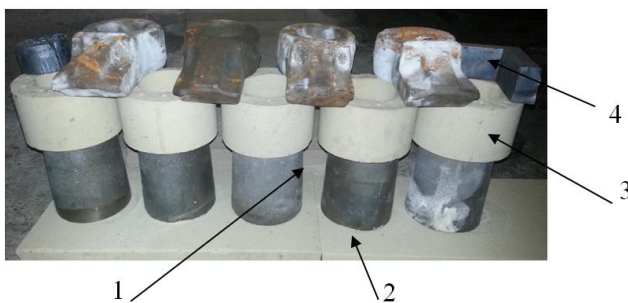
Belarusian National Technical University

The influence of the complex modifier, which includes chemically active components (Ba, Sr, Ca, Mg, etc.), the surface-active element (Bi) and the carbide-forming element (B) on the macrostructure of the ingot, the segregation of sulfur in it and the mechanical properties of steel. It was established that to eliminate transcrystallization and associated segregation, the modifier should include a surface-active element. Its presence in the modifier does not reduce the mechanical properties of steel 45.

Keywords: complex modifier, reactive elements, surface-active and carbide-forming element, ingot macrostructure.

Ранее установлено, что комплексное модифицирование стали добавками, в состав которых входят химически активные компоненты (Ca, Sr, Ba и др.), карбидообразующие (Ti, V, Nb и др.), а также поверхностно-активные (Bi, Sb, Te и др.), позволяет устранить транскристаллизацию в слитках и толстостенных отливках [1]. Наличие в составе комплексного модификатора поверхностно-активного элемента (ПАЭ), нерастворимого в твердой фазе, неизбежно должно приводить к его накоплению на фронте кристаллизации, что может нарушить связь между дендритами аустенита и привести, в конечном счете, к снижению свойств стали.

С целью проверки влияния комплексного модифицирования на макроструктуру стали и ее свойства проведена серия экспериментов, в ходе которой изложницы (1) (рисунок 1), окрашенные внутри краской на основе дистен-силлиманита и алюмината натрия, устанавливали на поддон (2), изготовленный из холодно-твердеющей смеси (ХТС). На изложницы устанавливали прибыльные надставки (3), также изготовленные из ХТС. Сверху собранные формы нагружали грузами (4).



1 – изложница; 2 – поддон; 3 – прибыльная подставка; 4 – груз

Рисунок 1 – Формы в сборе для отливки слитков

Плавки стали 45 осуществляли в индукционной печи ИТП-60 емкостью 60 кг с кислой футеровкой. При достижении расплавом температуры 1620 °С его раскисляли алюминием (0,3 % от массы металла).

Расплав порциями по 50 кг модифицировали в ковше различными добавками:

- 1) без модифицирования;
- 2) 0,1 % SiCa + 0,005 % Bi + 0,005 % B;
- 3) 0,005 % Bi + 0,006 % B;
- 4) 0,1 % SiCa;
- 5) 0,1 % SiCa + 0,005 % Bi.

Из слитков в соответствии со схемой, представленной на рисунке 2, вырезали образцы: темплеты (1) для травления на макроструктуру и определения ликвации и образцы для определения механических свойств (2).

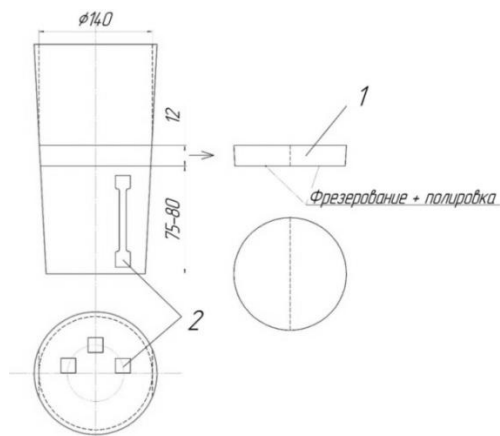


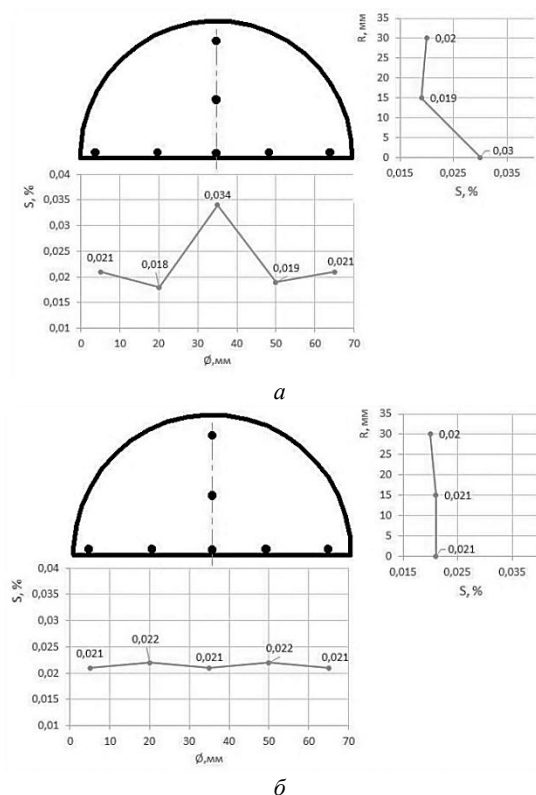
Рисунок. 2 – Схема вырезания темплетов для травления и определения химического состава

На рисунке 3 представлены фото темплета с расположением точек определения химического состава.



Рисунок 3 – Темплеты для изучения макроструктуры

Результаты исследования химического состава (содержания серы) по сечению темплета представлены на рисунке 4 для образца стали немодифицированного (*a*) и модифицированного комплексом 2 (0,1 % SiCa + 0,005 % Bi + 0,005 % B) (*б*).



a – без модифицирования; *б*. – модифицированный

Рисунок 4 – Распределение серы по сечению

Модифицирование стали оказало существенное влияние на макроструктуру слитков. В качестве примера на рисунке 5 приведены фотографии темплетов после глубинного травления с целью выявления макроструктуры. Слиток немодифицированной стали (*a*) имел сквозную транскристаллизацию, а модифицированный (*б*) мелкую равноосную.



a



б

a – макроструктура слитка немодифицированной стали;
б – после модифицирования комплексом 2

Рисунок 5 – Макроструктура стальных слитков после глубинного травления

Эксперименты показали, что между макроструктурой и ликвацией серы наблюдается определенная связь. В тех слитках, в которых модифицирование устраняло транскристаллизацию (комплексы 1 и 5), ликвация отсутствует. Комплекс 3 и SiCa (4) не повлияли на макроструктуру, в связи с чем распределение серы по сечению слитка было аналогичным тому, которое наблюдали в немодифицированном слитке.

С целью проверки влияния характера макроструктуры на механические свойства стали в соответствие со схемой, приведенной на рисунке 2, из слитков после их нормализации при температуре 880 °С в течение 4 ч вырезали образцы для определения механических свойств, которые проводили в центральной заводской лаборатории ОАО «МТЗ» в соответствии с ГОСТ 1497-84. Результаты испытаний приведены в таблице 1.

Как следует из таблицы 1, несмотря на наличие V_i в составе комплексного модификатора, не наблюдалось снижение механических свойств, а относительное сужение и предел текучести даже

возросли (образцы 2 и 4). При отсутствии химически активных компонентов введение в расплав ПАЭ (образец 3) приводит к некоторому снижению всего комплекса свойств.

Таблица 1 – Механические свойства стали

Номер образца	Модифицирование, %	Твердость, НВ	ζ_v МПа	ζ_T МПа	δ %	ψ %
1	0	229	760	577	24	16,7
2	SiCa – 0,1 B – 0,005 Bi – 0,005	217	745	616	22	18,3
3	B – 0,005 Bi – 0,005	229	690	557	18	15,7
4	SiCa – 0,1 Bi – 0,005	229	750	610	22	20,3

Следует отметить, что испытания проводили после термической обработки, которая в значительной степени нивелирует роль первичной (литой) структуры.

Более тщательная проверка влияния модифицирования на прочностные характеристики стали в отливках и ее жидкотекучесть проведена в условиях сталелитейного цеха ОАО «МТЗ», для чего осуществлена серия плавок стали в печи ДСП-5М с кислой футеровкой. Модифицирование проводили при переливе металла из раздаточного в заливочный ковш, заполненный на 25–30 %. Температуру замеряли при выпуске металла из печи. Она находилась в пределах 1620–1640 °С. Смесевой модификатор вводили в количестве 0,2 % от массы стали в ковше. В качестве химически активной составляющей комплексного модификатора использовали смесь модификатор РСК-2, разработанный в БНТУ, а в качестве ПАЭ – висмут в количестве 0,002 %. Состав смесового модификатора РСК-2 (% по массе): 30 Al; 15 SiBa; 15 FeSiMg; 10 SiCa и 30 Lcast720z. В свою очередь в состав последнего входило (% по массе): 60–70 Si, 8–12 Ba, 5–7 Ca, 2,5–4,0 Sr, остальное – Fe.

Модифицированной сталью заливали спиральные пробы на жидкотекучесть и трещины, часть из которых использовали для изготов-

ления шлифов, а часть в соответствии с заводской технологией подвергали термической обработке – нормализации. Для определения жидкотекучести изготавливали пробы в виде спиралей. Заливка металла в пробу осуществлялась через чашу, расположенную около стояка, которая позволяла исключить влияние высоты заливки на результаты измерения.

Образцы для определения прочностных свойств стали 45 вырезали из треновидных заготовок, отливаемых в стержневую форму в соответствии с ГОСТ 977-88. После охлаждения заготовок из них вырезали образцы для оценки структуры в литом состоянии, а сами заготовки подвергали нормализации по принятой на заводе технологии, после чего из них вырезали образцы для определения механических свойств, Усредненные результаты испытаний из нескольких замеров приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты измерений

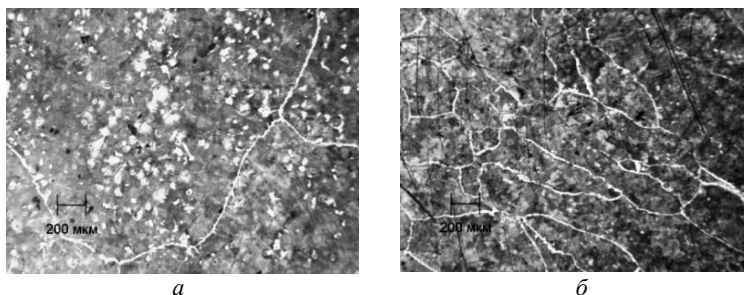
Модификатор	Свойство			
	Жидкотекучесть, мм	ζ_v МПа	ζ_T МПа	δ %
–	407	336	683	18
смесевой	605	454	730	25
смесевой + Вi	610	452	720	24

Сравнение результатов, приведенных в таблицах 1 и 2, показало, что показатели прочности и пластичности, полученные в ходе производственных испытаний комплексного модификатора, в целом совпадают с лабораторными и свидетельствуют о том, что введение в состав эффективных модификаторов небольших количеств ПАЭ не ухудшает комплекс механических свойств.

Модифицирование измельчает первичное зерно стали. На рисунке 6 показана макроструктура немодифицированного (а) и модифицированного РКС-2 с добавкой ПАЭ образца (б) до термической обработки.

Уменьшение размера зерна связано с присутствием в модификаторах щелочноземельных металлов, таких как барий, кальций и стронций, которые, взаимодействуя с серой (основным источником неметаллических включений), образуют шпинели, выступающие в

роли подложек для зарождения кристаллов и тем самым увеличивающие их количество и уменьшающие размер. Поверхностно активные вещества адсорбируются на поверхности растущих кристаллов, замедляя их рост, и тем самым уменьшают размер зерна.



а – без модифицирования; *б* – смесевой модификатор РКС-2 с добавкой ПАЭ

Рисунок 6 – Микроструктура стали в литом состоянии

Проведение термической обработки (нормализации) нивелирует разницу в первичной структуре, в связи с чем микроструктура у немодифицированного и модифицированного образцов практически одинакова.

Таким образом, установлено, что устранение транскристаллизации за счет комплексного модифицирования снижает ликвацию серы. Также можно говорить об уменьшении ликвации углерода и фосфора в отливках большего сечения и слитках и снижения риска появления дефектов, носящих ликвационный характер (ликвационный квадрат, трещины и др.). По данным исследований [2] коэффициент распределения в железе в процессе кристаллизации составляет 0,425 по сере, 0,455 по углероду и 0,078 по фосфору.

Включение в состав комплексного модификатора ПАЭ является эффективным средством по устранению транскристаллизации. Использование комплекса, состоящего только из химически активных компонентов (Ca, Ba, Sr, Mg и др.) для модифицирования стали, позволяет существенно повысить жидкотекучесть и механические свойства, но не устраняет транскристаллизации.

Присутствие в составе комплексного модификатора ПАЭ (Vi) не ухудшает свойств стали.

Список литературы

1. **Влияние** макроструктуры на ликвацию в стальном слитке / Комаров О.С. [и др.] // *Литье и металлургия* – 2017. – № 1. – С. 45–50.
2. **Мадянов, А.М.** Затвердевание и разливка стали под жидкой средой / А.М. Мадянов, Р.В. Чуднер, В.Е. Пермитин – М.: Металлургия, 1965. – 215 с.

References

1. **Vliyanie makrostruktury na likvaciyu v stal'nom slitke** [Effect of macrostructure on segregation in steel ingot] / Komarov O.S. [et al.] // *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2017. – No. 1. – P. 45–50.
2. **Madyanov, A.M.** *Zatverdevanie i razlivka stali pod zhidkoj sredoj* [Solidification and pouring of steel under a liquid medium] / A.M. Madyanov, R.V. CHudner, V.E. Permitin. – Moscow: Metallurgiya Publ., 1965. – 215 p.

Поступила 12.08.2020

Received 12.08.2020

**ОТРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ
ПОЛУЧЕНИЯ ЛИТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ И АРМИРУЮЩИХ
ГРАНУЛ ИЗ ЛЕГИРОВАННЫХ ИЗНОСОСТОЙКИХ
СПЛАВОВ**

В.А. ШЕЙНЕРТ, А.С. КАЛИНИЧЕНКО, д-р техн. наук,
А.Г. СЛУЦКИЙ, канд. техн. наук, **В.А. КАЛИНИЧЕНКО**, канд. техн.
наук, **П.Д. ХОРОЛЬСКИЙ**
Белорусский национальный технический университет

В статье представлены результаты исследований технологических особенностей получения литых композиционных материалов на основе меди и армирующих гранул из легированных сплавов на основе железа. Разработана методика осадительного покрытия поверхности чугуновых гранул слоем меди толщиной 20–30 мкм из раствора, что позволило обеспечить необходимый показатель дефектности готового композита. Изготовлены опытные образцы композиционных материалов, проведен анализ микроструктуры и фазового состава.

Ключевые слова: литые композиционные материалы, методика осадительного покрытия, показатель дефектности композита, микроструктура.

**DEVELOPMENT OF TECHNOLOGICAL MODES
FOR PRODUCING CAST COMPOSITE MATERIALS BASED
ON COPPER AND REINFORCING GRANULES
FROM ALLOYED WEAR-RESISTANT ALLOYS**

V.A. SHEINERT, A.S. KALINICHENKO, Dr. of Engineering Sciences,
A.G. SLUTSKY, Ph. D in Technical Sciences, **V.A. KALINICHENKO**,
Ph. D in Technical Sciences, **P.D. KHOROLSKY**
Belarusian National Technical University

The article presents the results of research on the technological features of obtaining cast composite materials based on copper and reinforcing granules from alloyed iron-based alloys. A technique has been developed for precipitating the surface of cast iron granules with a layer of copper 20–30 μm thick from

the solution. This made it possible to provide the necessary indicator of defectiveness of the finished composite. Prototypes of composite materials have been made, and microstructure and phase composition have been analyzed.

Keywords: *cast composite materials, deposition coating technique, composite defectiveness index, microstructure.*

Ранее выполненные экспериментальные исследования показали перспективность получения композиционных материалов с использованием литейной технологии [1–3].

В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований по разработке методики и технологических особенностей получения композиционных сплавов на основе меди с использованием армирующих гранул из легированных износостойких сплавов. Для получения легированных армирующих гранул выбраны композиции из трех характерных групп износостойких сплавов: графитированная сталь, легированный белый чугун, инвертированный чугун. Из первой группы была выбрана характерная графитированная сталь, содержащая 1,6–1,8 % углерода, 2,2–2,4 % кремния, 0,6–0,7 % марганца, 0,8–1,0 % меди, 0,22–0,25 % алюминия и до 0,025 % серы. Вторая группа представлена комплексно-легированным белым чугуном, содержащим 2,7–3,0 % углерода, 1,0–1,5 % кремния, 3,0–4,0 % марганца, 7–11 % хрома, 6–9 % ванадия и до 0,05 % серы. Из инвертированных чугунов выбран типичный представитель – ванадиевый чугун состава: 2,3–2,5 % углерода, 1,8–2,2 % кремния, до 0,7 % марганца, 1,0–1,5 % меди, 7–9 % ванадия и до 0,025 % серы.

Для получения гранул из вышеуказанных сплавов была модернизирована установка, предназначенная для гранулирования серого чугуна, так как температуры плавки графитированной стали, легированного белого чугуна, инвертированного ванадиевого чугуна составляют 1500–1550 °С, что значительно выше, чем для серого чугуна. Кроме того интервал кристаллизации таких чугунов более узкий и для сохранения необходимой для гранулирования жидкотекучести использован подогреваемый металлоприемник с нихромовым нагревателем, позволяющим доводить температуру рабочего пространства до 900 °С. Вследствие повышенной технологической

вязкости таких сплавов в процессе разливки частоту вращения разбрызгивающего ротора увеличили до 1200 об/мин.

Полученные гранулы просушивались и рассеивались на три фракции более 3 мм, 1–3 мм, менее 1 мм. Для изготовления литых композитов использовалась фракция 1–3 мм. Характерная структура легированного белого чугуна после гранулирования в воду приведена на рисунке 1. Характерная форма первичных карбидов, растущих совместно с дендритами аустенита показана на рисунке 1, *а*, *б*, *в*. На рисунке 1, *г* приведена фотография эвтектических колоний, которые составляют основу матрицы сплава.

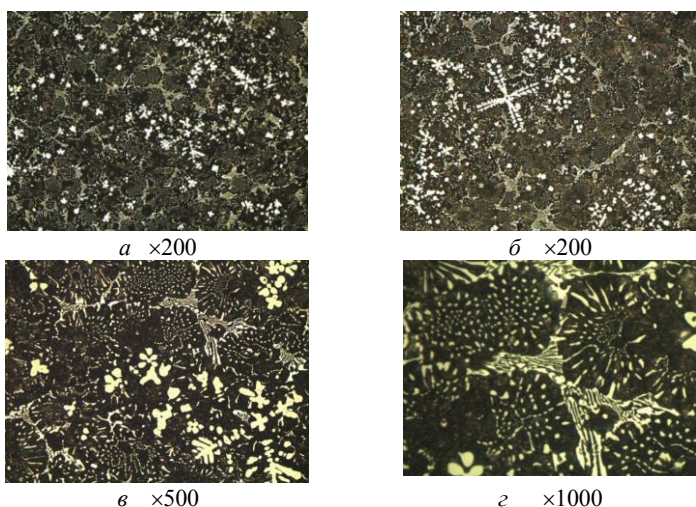


Рисунок 1 – Микроструктура гранул из белого легированного чугуна

Для улучшения смачивания гранул матричным сплавом использовалась бронза БрКМц 3-1 («эвердур»). Для флюсования применялась бура (тетраборат натрия), растворенная в воде при температуре 60 °С в пропорции 0,03 кг буры на 0,1 л воды. Гранулы смачивались раствором, затем быстро переносились в сушило с температурой 250 °С и в процессе сушки перемешивались до полного удаления кристаллизационной влаги и после полного охлаждения помещались в эксикатор с прокаленным силикагелем.

Получение литых композиционных сплавов осуществлялось по ранее разработанной методике [4] с верхним керамическим поршнем в кварцевой трубке внутренним диаметром 25 мм. Температура пропитки свободно насыпанного слоя гранул матричной бронзой составляла 1150 °С и поддерживалась с помощью компьютерной программы через интерфейс RS 232. Процесс проводился в графитовом трубчатом нагревателе, разогреваемом током высокой частоты от установки УИН 30-8-50. Анализ структуры полученного композита производился на разрезах заготовок. Осуществляли просмотр микроструктуры гранул, который показал, что фазовый состав используемых сплавов практически не изменился вследствие скоротечности процесса получения композита по режиму: нагрев – 5 мин, пропитка и выдержка 1 мин, охлаждение с тиглем 30 мин.

Структура ванадиевого инвертированного чугуна не изменилась, а в структуре белого комплексно-легированного чугуна наблюдалось некоторое сокращение количества карбидов (10–15 %) от начального состояния. Более значительные изменения произошли в структуре графитированной стали. Визуально наблюдаемое количество графитных включений в поле шлифа сократилось примерно с 4 до 2 %. Это связано с переходом данного сплава в аустенитную зону при температуре нагрева 1050 °С даже на короткое время, приводящее к значительному растворению графита в аустените. Обратное выделение углерода при охлаждении было несимметричным вследствие недостатка времени.

Но, несмотря на этот негативный факт, анализ литературы показал, что износные показатели графитированной стали меняются не критично для служебных свойств композита, полученного с ее использованием.

Анализ полученных композитов на прочность сцепления матрицы с гранулами производился по сравнительной методике, основанной на визуальной фиксации отрыва матрицы от гранул при осаждении цилиндрических заготовок диаметром 25 мм и высотой 40 мм на прессе до высоты 50 % от начальной. За эталон принимался композит с гранулами из серого чугуна, относительный показатель которого принимался за единицу. Относительный показатель дефектности испытываемых заготовок (Д) рассчитывался по формуле:

$$Д = 1 - K_2 - K_1/10, \quad (1)$$

где K_2 – количество дефектов в структуре исследуемого композита, видимое в поле бинокулярного микроскопа (*9) на срезе деформированной заготовки при случайной выборке 10 гранул; K_1 – количество дефектов эталона (как правило 1–2) принимаем 2; 10 – случайная выборка гранул.

В результате анализа на дефектность структур литых композитов получили следующие данные: для графитизированной стали $D = 1,1$; комплексно-легированного белого чугуна $D = 0,5$, ванадиевого инвертированного чугуна $D = 0,8$.

Полученные результаты объясняются следующим образом. Графитизированная сталь смачивается матричным «эвердуром» легче, чем серый чугун за счет меньшего количества свободного графита в структуре, а инвертированный чугун смачивается труднее за счет образования на его поверхности при нагреве продуктов окисления, в основном ванадия. Легированный белый чугун с хромом смачивается расплавами достаточно плохо за счет плотной пленки двуокиси хрома на поверхности. Прочность композита на основе таких гранул будет, по-видимому, низкой в условиях высоких удельных нагрузок в парах трения. При этом выкрашивание гранул из матрицы вполне вероятно.

С целью устранения недостатков технологии получения литых композитов, основанной на методике мокрого флюсования, решено применить предварительное плакирование гранул слоем меди. Для этого разработана методика осадительного покрытия поверхности слоем меди толщиной 20–30 мкм из раствора. Данный способ широко применяют для электро-химического меднения в промышленности, с той разницей, что травление поверхности совмещают с процессом осаждения в непрерывном последовательном цикле.

На первой стадии гранулы травят 5 % раствором серной кислоты при 60 °С в течение 60 мин, затем раствор вместе с гранулами охлаждается до комнатной температуры и к нему приливается медьсодержащий электролит на основе CuSO_4 и этилового спирта. Анодом в процессе плакирования служила медная фольга в виде цилиндра, а катодом – нержавеющая пластина с нанесенной на нее слоем дроби диаметром 10 мм. При постоянном перемешивании дроби стеклянной палочкой и плотности тока (100–200 A/m^2) за 16 мин осаждался слой меди (20–30 мкм), затем процесс прекра-

шался, гранулы промывались в проточной воде и флюсовались по вышеприведенному режиму.

Композиты с плакированными медью гранулами изготавливались при тех же режимах. В результате показатель дефектности заготовок с использованием гранул из комплексно-легированного белого чугуна оказался равным $D = 0,8$, что вполне приемлемо.

Таким образом представляется возможность получить материал с равномерным распределением упрочняющей фазы (дроби), полностью окруженной матричной фазой (бронзой), что значительно увеличит общую прочность композиционного материала. По результатам выполненных исследований была подана заявка и получен Евразийский патент [5].

Список литературы

1. Влияние условий получения быстроохлажденных гранул на основе железа на свойства композиционных материалов, формируемых литейной технологией / А.С. Калиниченко [и др.] // Литье и металлургия. – 2017. – № 1 (86). – С. 136–142.

2. Технологические принципы получения композиционных материалов на основе сплавов меди, упрочненных быстроохлажденными чугунными гранулами / А.С. Калиниченко [и др.] // Металлургия: Республ. межведом. сб. науч. тр. – Минск: БНТУ, 2018. – Вып. 39. – С. 90–94.

3. Особенности изготовления композиционного материала с макронеоднородной структурой с применением магнитных полей / А.С. Калиниченко [и др.] // Литье и металлургия. – 2018. – № 1 (90). – С. 124–127.

4. Совершенствование технологии получения быстроохлажденных армирующих чугунных гранул для композитов / В.А. Шейнерт [и др.] // Металлургия: Республ. межведом. сб. науч. тр. – Минск: БНТУ, 2019. – Вып. 40. – С. 95–101.

5. Способ изготовления композиционного материала с макронеоднородной структурой: пат. 033554 ЕАПВ: МПК (2006.01) C22C1/04, C22C47/08, C22C47/12, C22C49/04 / А. С. Калиниченко [и др.]; заявитель Белорусский национальный технический университет; дата публ.: 2019.10.31.

References

1. Vliyanie uslovij polucheniya bystroohlazhdennyh granul na osnove zheleza na svoystva kompozicionnyh materialov, formiruemyh litejnoj tekhnologiej [Influence of conditions for obtaining fast-cooled iron-based granules on the properties of composite materials formed by casting technology] / A.S. Kalinichenko [et al.] // *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*. – 2017. – No. 1(86). – P. 136–142.

2. Tekhnologicheskie principy polucheniya kompozicionnyh materialov na osnove splavov medi, uprochnennyh bystroohlazhdennymi chugunnyimi granulami [Technological principles for obtaining composite materials based on copper alloys, hardened by fast-cooled cast iron granules] / A.S. Kalinichenko [et al.] // *Metallurgiya: respublikanskij mezhdovedomstvennyj sbornik nauchnyh trudov = Metallurgy: republican interdepartmental collection of scientific papers*. – Minsk: BNTU Publ., 2018 – Vyp. 39. – P. 90–94.

3. Osobennosti izgotovleniya kompozicionnogo materiala s makroeterogennoj strukturoj s primeneniem magnitnyh polej [Features of manufacturing a composite material with a macroheterogeneous structure using magnetic fields] / A.S. Kalinichenko [et al.] // *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2018. – No. 1(90). – P. 124–127.

4. Sovershenstvovanie tekhnologii polucheniya bystroohlazhdennyh armiruyushchih chugunnyh granul dlya kompozitov [Improvement of the technology for obtaining fast-cooled reinforcing cast iron granules for composites] / V.A. Sheinert [et al.] // *Metallurgiya: respublikanskij mezhdovedomstvennyj sbornik nauchnyh trudov = Metallurgy: republican interdepartmental collection of scientific papers*. – Minsk: BNTU Publ., 2019. – Vyp.40. – P. 95–101.

5. Kalinichenko, A.S. [at al.]. *Sposob izgotovleniya kompozicionnogo materiala s makroeterogennoj strukturoj* [A method of manufacturing a composite material with a macroheterogeneous structure]: patent No.033554 EAPO, MPK (2006.01) S22 S1/04, S22S47/08, S22S47/12, S22S49/04.

Поступила 28.08.2020

Received 28.08.2020

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ ПОСЛЕ ХТО НА СТОЙКОСТЬ ФИЛЬТЕР ДЛЯ ПРОТЯГИВАНИЯ МЕТАЛЛОПРОКАТА В УСЛОВИЯХ МИНСКОГО ТРАКТОРНОГО ЗАВОДА

М.В. СИТКЕВИЧ, д-р техн. наук
Белорусский национальный технический университет

В статье рассматривается технология диффузионного упрочнения без использования специального оборудования. Технология основана на применении новых видов диффузионноактивных смесей, которыми засыпаются готовые изготовленные в окончательный размер изделия. Процесс проводится в обычных печах с воздушной атмосферой. Обеспечивается увеличение долговечности изделий за счет повышения твердости, износостойкости поверхностных слоев. Технология предназначена для упрочнения быстроизнашивающихся деталей машин, инструмента, оборудования.

Ключевые слова: технология диффузионного упрочнения, долговечность изделий, быстроизнашивающиеся детали машин, инструмента, оборудования.

INFLUENCE OF STRUCTURAL FACTORS AFTER CHEMICAL TREATMENT RESISTANCE FILTER FOR PULLING ROLLED STEEL IN CONDITIONS OF MINSK TRACTOR WORKS

M.V. SITKEVICH, Dr. of Engineering Sciences
Belarusian National Technical University

The article describes the technology of diffusion hardening without special equipment. Technology is based on application of high-diffusionable mixtures that cover products worked to finished dimensions. The process is performed in ordinary air furnaces. It provides increasing of parts endurance due to rise of hardness and wear-resistance of surface layers. Technology is aimed to harden fast-wearied parts of machines, tools and equipment.

Keywords: diffusion hardening technology, product durability, wear parts of machines, tools, equipment.

Для изготовления различных видов быстроизнашивающихся деталей оснастки для протягивания металлопроката (фильеров) на Минском тракторном заводе (МТЗ) используются преимущественно стали У8, У10, 7Х3. Для повышения свойств поверхностных слоев изделий из этих сталей могут быть выполнены различные методы химико-термической обработки (ХТО). При этом наибольший интерес представляют процессы, протекающие в условиях нагрева в обычных камерных печах с окислительной атмосферой без использования специального оборудования и устройств.

В настоящее время на кафедре «Материаловедение в машиностроении» БНТУ разработаны порошковые среды для получения диффузионных покрытий с различными показателями свойств. В случае деталей, работающих в контакте с абразивным материалом, когда имеет место преимущественное изнашивание их поверхностных слоев, наиболее рационально использование смесей для получения диффузионных покрытий на основе высокотвердых фаз.

На первоначальном этапе в условиях МТЗ с целью повышения долговечности фильер для протягивания металлопроката проведены работы по применению процессов диффузионного упрочнения с использованием порошковых смесей для борирования. Как известно, борированные диффузионные слои, состоящие из высокотвердых фаз FeB и Fe₂B, обеспечивают высокие показатели твердости и износостойкости. Однако производственные испытания борированных фильер показали, что при существенном повышении износостойкости в результате значительных удельных давлений, имеющих место в процессе протягивания металлопроката, на отдельных фильерах имелись сколы высокотвердого, но довольно хрупкого поверхностного борированного слоя, что является отрицательным фактором при их использовании для данного вида инструментальной оснастки. Снизить хрупкость боридных диффузионных покрытий можно за счет структурного регулирования при двухкомпонентном диффузионном насыщении поверхностных слоев стальных деталей бором и кремнием, когда среди высокотвердых хрупких боридов в структуре появляются относительно мягкие силициды железа.

Ниже представлены результаты исследований образцов ряда штамповых сталей после борирования и боросилицирования при температурах 900–1000 °С в смесях, в которых поставщиком актив-

ных атомов бора являлся карбид бора, поставщиком атомов кремния – компонент на основе SiO_2 , в качестве газогенерирующего активатора использовался фтористый натрий. Типовые структурные изменения в зависимости от параметров ХТО, существенно сказывающиеся на свойствах, четко проявляются на примере сталей У10, 7Х3 (рисунок 1).

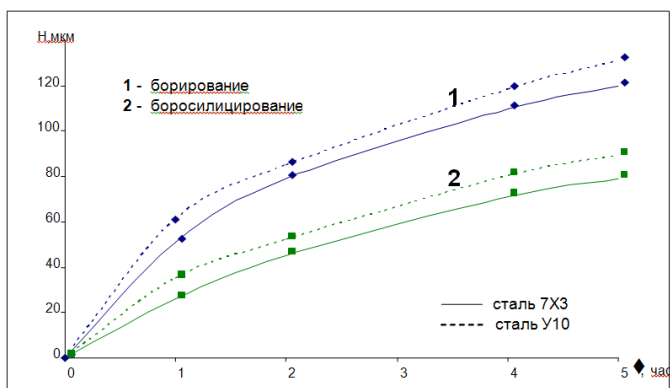


Рисунок 1 – Влияние времени борирования и боросилицирования на толщину (H) диффузионных слоев на сталях У10 и 7Х3 при температуре ХТО 900 °С

При насыщении в течение 1 ч в борлирующей смеси при 900 °С на сталях У10 и 7Х3 формируются слои толщиной 60 и 50 мкм соответственно. Увеличение времени насыщения до 5 ч дает увеличение толщины борированного слоя до 135 и 120 мкм при насыщении в смеси соответственно на сталях У10 и 7Х3. Борированные слои, полученные в порошковых смесях, имеют характерное игольчатое строение (рисунок 2, а) и по данным рентгеноструктурного анализа состоят из фаз FeB и Fe_2B .

Боросилицирование образцов сталей У10 и 7Х3 при температуре 900 °С приводит к формированию диффузионных слоев, которые по толщине заметно меньше, чем борированные. По микроструктуре боросилицированные слои, полученные при 900 °С, похожи на борированные, они имеют игольчатое строение, но иглы несколько более узкие, чем в случае борирования и между ними просматривается небольшая доля включений других фаз. В отличие от бориро-

ванных слоев в структуре боросилицированных слоев рентгено-структурным анализом установлено присутствие только фазы Fe_2B и не обнаружено наличие фазы FeB .

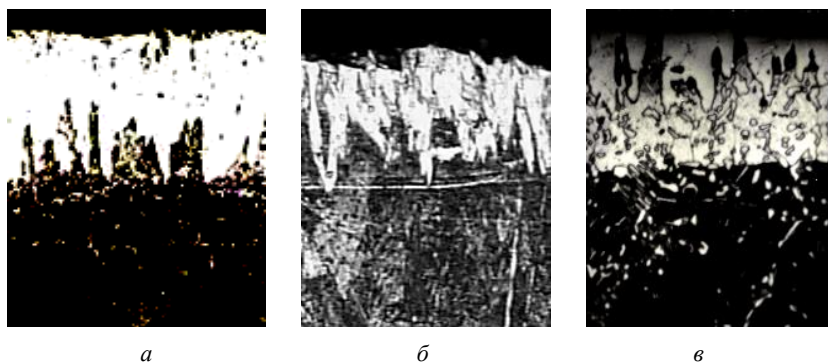


Рисунок 2 – Микроструктуры стали У10 после борирования 900 °С, 4 ч (а), боросилицирования, 900 °С, 4 ч (б), боросилицирования, 1000 °С, 4 ч (в)

Увеличение температуры боросилицирования не столь заметно влияет на толщину диффузионных слоев, как в случае борирования (рисунок 3).

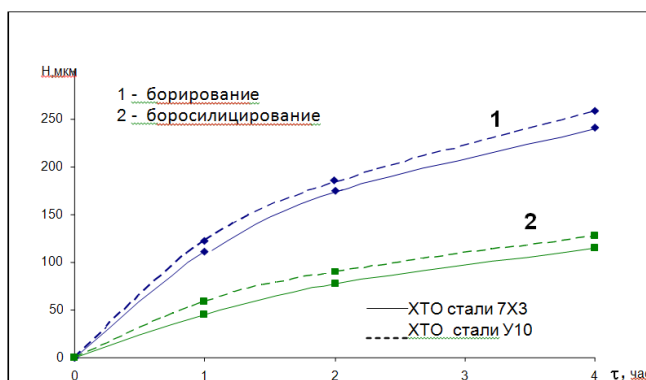


Рисунок 3 – Влияние времени борирования и боросилицирования на толщину (H) диффузионных слоев при температуре ХТО 1000 °С

Результаты исследований показывают, что если при температуре 900°С за 4 ч на стали У10 образуются боросилицированные слои

толщиной порядка 85 мкм, то при 950 °С за это время они составляют 95 мкм, а при 1000 °С – 125 мкм. На стали 7Х3 толщина диффузионных слоев несколько меньше, чем на стали У10, но тоже с увеличением температуры с 900 °С до 1000 °С резкого роста толщины боросилицированных слоев не наблюдается, что можно связать с изменением характера диффузионного насыщения двумя элементами (бором и кремнием) при увеличении температуры ХТО. При увеличении температуры в поверхностный слой диффундирует наряду с бором повышенная доля атомов кремния, что приводит к появлению в структуре диффузионных слоев значительной доли силицидных фаз (рисунок 2, б), причем такое строение присуще как после боросилицирования стали У10, так и ряда других углеродистых и низколегированных сталей типа У8, 7Х3.

Структурные изменения, имеющие место в результате борирования и боросилицирования при различных параметрах ХТО, существенно сказываются на показателях микротвердости и микрохрупкости диффузионных слоев. На рисунке 4 приведены результаты исследований микротвердости образцов сталей У8, У10, Х, 7Х3 после ХТО при температуре 900 °С в течение 4-х ч.

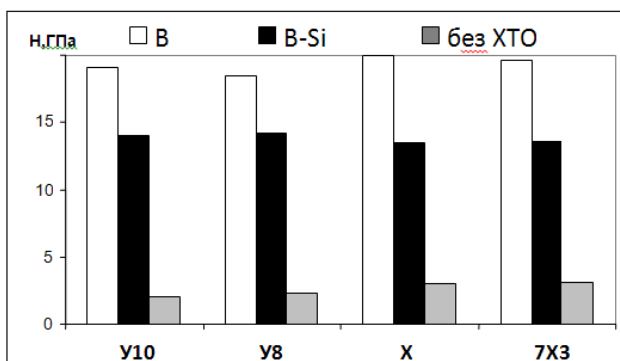


Рисунок 4 – Влияние ХТО на микротвердость поверхностных слоев, полученных при $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 4\text{ ч}$

Результаты исследований микротвердости образцов сталей У8, У10, Х, 7Х3 после ХТО при температуре 1000 °С в течение 4-х ч приведены на рисунке 5.

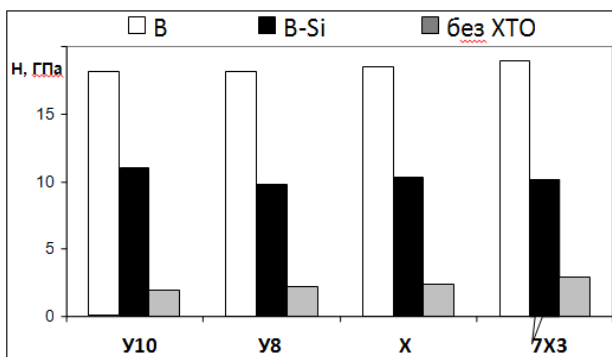


Рисунок 5 – Влияние ХТО на микротвердость поверхностных слоев, полученных при $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 4\text{ ч}$

Наиболее высокие показатели микротвердости имеют место в случае борирования сталей при $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Причем отмечается высокая микротвердость поверхности (18–20 ГПа). Следует отметить, что такая твердость характерна находящейся вблизи поверхности фазе FeB, которая образуется в борированных слоях как при температуре $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, так при более высоких температурах. Под слоем фазы FeB располагается зона фазы Fe₂B, твердость которой несколько ниже – на уровне 13–14 ГПа. В случае боросилицирования при температуре $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ микротвердость поверхности как раз и соответствует микротвердости фазы Fe₂B и находится на уровне 13–14 ГПа. Повышение температуры боросилицирования до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, как отмечалось выше, приводит к появлению в структуре диффузионного слоя значительной доли силицидных фаз (по данным рентгеноструктурного анализа наряду с Fe₂B присутствует α' -фаза (твердый раствор на базе соединения Fe₃Si), микротвердость которой заметно ниже, чем у фазы Fe₂B. Средняя микротвердость поверхности после боросилицирования при $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ находится на уровне 10–11 ГПа, что заметно ниже, чем в случае борирования (18–20 ГПа) и боросилицирования при температуре $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ (13–14 ГПа), но значительно выше, чем твердость поверхности без ХТО – всего 2–2,5 ГПа.

Изменение структурного состояния боросилицированных слоев по сравнению с борированными очень заметно сказывается на их микрохрупкости. Определение микрохрупкости диффузионных слоев проводилось с использованием прибора ПМТ-3. Микрохруп-

кость оценивалась по напряжению скола G диффузионноупрочненной поверхности (чем ниже напряжение скола, тем выше хрупкость), которое зависит от L (минимальное расстояние от центра отпечатка алмазной пирамиды до края образца при нагрузке P) [1]:

$$G = 0,17P/(2L^2 + LC),$$

где C – длина диагонали отпечатка алмазной пирамиды.

Так, наиболее твердая поверхностная зона из фазы FeB боридного слоя обладает и наиболее высокой хрупкостью (минимальный уровень напряжения скола). В случае боросилицирования при температуре 900 °С при снижении микротвердости всего на 20–25 % (до уровня 13–14 ГПа, что характерно фазе Fe₂B) напряжение скола увеличивается в 3–3,5 раза (рисунок 6), что свидетельствует о значительном повышении сопротивлению хрупкому разрушению диффузионноупрочненных поверхностей деталей при их работе в условиях динамических воздействий в процессе изнашивания.

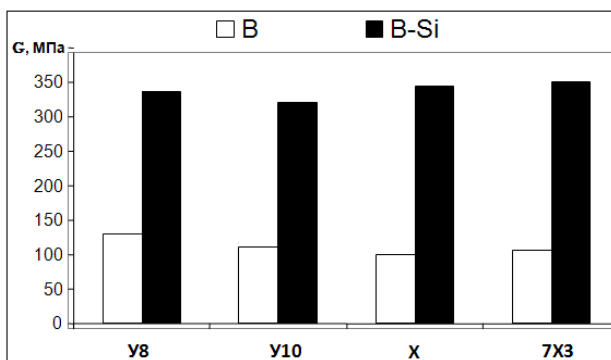


Рисунок 6 – Влияние ХТО на микрохрупкость поверхностных слоев, полученных при температуре 900 °С за 4 ч

Если получать боросилицированные детали при температуре ХТО 1000 °С, то при относительно высокой микротвердости (10–11 ГПа) сопротивление сколу увеличивается в 5–5,5 раз по сравнению с борированными слоями и примерно в 2 раза по сравнению с боросилицированными слоями, полученными при температуре 900 °С (рисунок 7).

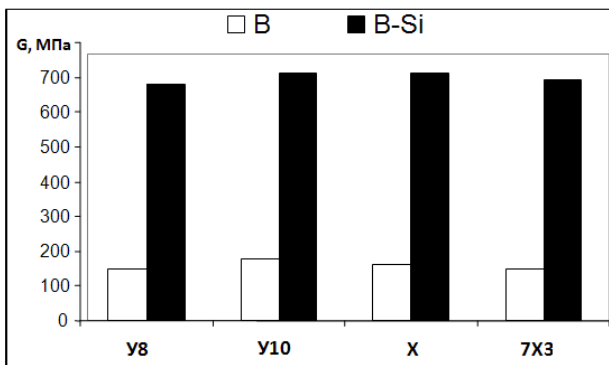


Рисунок 7 – Влияние ХТО на микрохрупкость поверхностных слоев, полученных при температуре 1000 °С за 4 ч

Таким образом, изменяя параметры ХТО, можно получать отличающиеся по структуре диффузионные слои с различным соотношением фаз FeB, Fe₂B, Fe₃Si, что в значительной степени влияет на сопротивление хрупкому разрушению поверхностных слоев деталей, эксплуатирующихся в реальных условиях в парах трения при периодических или постоянных ударных воздействиях. Причем использование боросилицирования заметно более эффективно по сравнению с борированием.

Практика эксплуатации деталей, упрочненных высокотвердыми боридными фазами, показывает, что наиболее эффективная толщина боросилицированных слоев 70–100 мкм. Исследования показывают, что на исследуемых углеродистых и низколегированных сталях при температуре ХТО 900–920 °С боросилицированные слои указанной толщины формируются за 4–6 ч.

Процесс боросилицирования партий фильеров для протягивания металлопроката различных сечений по отработанным параметрам осуществляется в условиях термического цеха инструментального производства Минского тракторного завода. Проведенные диаметрические исследования с использованием микротвердомера ПМТ-3 показали, что на образцах из стали У10 микротвердость рабочих поверхностей в результате боросилицирования составляет 13,5 ГПа. В случае использования стали 7Х3 микротвердость поверхностных слоев после боросилицирования составляет 14,1 ГПа.

В то же время без химико-термической обработки после закалки и низкого отпуска микротвердость исследованных сталей не превышает 8 ГПа.

Боросилицированные детали оснастки для протягивания металлопроката круглого сечения или шестигранника эксплуатируются в производственных условиях цеха подготовки и хранения материалов МТЗ. Проведенные цеховые наблюдения показывают, что в результате использования боросилицированных фильеров обеспечивается протягивание более 6 т металлопроката сечением 50 мм. При этом каких либо сколов поверхностных слоев, как это имело место в случае борированных фильеров, не обнаруживалось. В то же время у фильер без ХТО масса протянутого металлопроката не превышает 2 т (таблица 1). Это свидетельствует о повышении их стойкости более чем в 3 раза с одновременным увеличением эксплуатационных периодов, приводящих к уменьшению объемов ремонтных работ, необходимых для замены вышедших из строя фильер на новые.

Таблица 1 – Стойкость фильер из стали 7Х3

Наименование инструмента	Стойкость без ХТО, т	Стойкость после боросилицирования, т	Коэффициент повышения стойкости
Фильеры для протягивания металлопроката сечением 50 мм	2,0	6,0	3

Таким образом, изменяя параметры ХТО, можно получать отличающиеся по структуре диффузионные слои с различным соотношением фаз FeB, Fe₂B, Fe₃Si, что в значительной степени влияет на сопротивление хрупкому разрушению поверхностных слоев деталей, эксплуатирующихся в реальных условиях в парах трения при значительных удельных давлениях, а также периодических или постоянных ударных воздействиях. Причем использование боросилицирования заметно более эффективно по сравнению с борированием.

Как видно из приведенных выше данных, в результате борирования и боросилицирования существенно повышаются показатели твердости и износостойкости поверхностных слоев стальных деталей. Однако использование подобных высокотемпературных мето-

дов ХТО требует для повышения свойств сердцевины изделий последующей их закалки, что неизбежно вызывает изменение размеров, а, следовательно, приводит к необходимости окончательной механической обработки рабочих поверхностей. Это частично или полностью устраняет эффект от формирующихся при ХТО износостойких диффузионных покрытий и кроме того затрудняет, а иногда делает и невозможной механическую доводку.

В связи с указанными недостатками высокотемпературных процессов ХТО заслуживают внимание процессы ХТО, осуществляемые при температурах, которые не превышают температуры общепринятого для большинства деталей из высоколегированных инструментальных сталей отпуска. В этом случае низкотемпературной химико-термической обработке подвергаются изготовленные в окончательный размер детали, включая шлифовку и даже полировку. В результате такой ХТО размеры и чистота поверхности практически не изменяются, а твердость и износостойкость существенно возрастают. Кроме того, так как температура ХТО не превышает температуры отпуска, сохраняются структура и свойства сердцевины изделия.

В настоящей работе исследованы возможности использования для повышения долговечности различных видов быстроизнашивающихся деталей, к которым относятся и фильеры разработанных технологических процессов низкотемпературного многокомпонентного диффузионного упрочнения бором, азотом, углеродом (борокарбоазотирование) в порошковых смесях, не требующих применения специального оборудования.

Результаты исследований по влиянию времени ХТО на толщину диффузионных слоев на сталях 7Х3 и 5Х3В3МФС представлены на рисунке 8. За толщину диффузионных слоев принимали зону повышенной микротвердости, измеренной с использованием прибора ПМТ-3.

Результаты исследований свидетельствуют, что в случае ХТО изделий, работающих в условиях длительного изнашивания, целесообразно получать диффузионные слои, толщина которых должна достигать максимально возможных значений. При этом следует учитывать, что, так как температура процесса ХТО в данном случае относительно мала (500–550 °С), скорость образования диффузионных слоев находится на низком уровне. Длительность же диффузи-

онного насыщения увеличивает толщину диффузионных слоев с допустимым уровнем погрешности пропорционально квадратному корню от времени ХТО, что не позволяет использовать данный параметр для существенного наращивания зоны упрочнения. В связи со сказанным, как показывают проведенные исследования, применительно к различным углеродистым и легированным сталям толщину диффузионных слоев при низкотемпературном насыщении более 100 мкм можно получить, если время ХТО составляет не менее 5 ч.

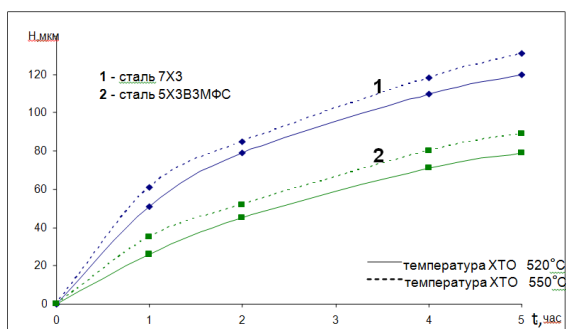


Рисунок 8 – Влияние времени (t) борокарбозотирования на толщину (H) диффузионных слоев на сталях 7Х3 и 5Х3В3МФС при температурах ХТО 520 и 550 °C

Следует отметить, что микротвердость борокарбозотированных слоев, в отличие от боросилицированных, плавно уменьшается по мере удаления от поверхности к сердцевине, что обеспечивает прочное их сцепление с металлической основой и предотвращает скалывание даже при относительно высоких динамических нагрузках.

Структуры борокарбозотированных слоев заметно отличаются от боросилицированных. Так, вблизи поверхности исследуемых высоколегированных сталей типа 5Х3В3МФС находится светлая полоска ϵ -фазы. Эта фаза состава $Fe_{2-3}(N, C, B)$ с гексагональной решеткой. Под ней располагается темнотравящаяся зона гетерогенного строения, в которой наряду со структурными составляющими основного материала присутствуют включения борокарбонитридов железа, концентрация которых плавно уменьшается по мере удаления от поверхности, что вызывает уменьшение микротвердости (рисунок 9).

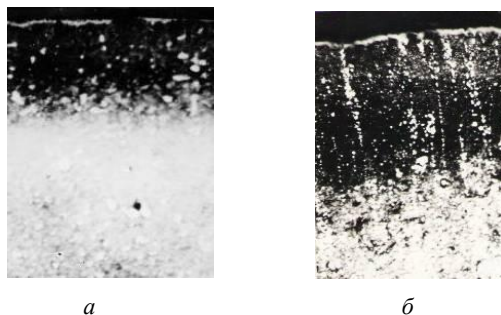


Рисунок 9 – Микроструктуры стали 5X3B3MFC после борокарбозотирования 550 °С, 2 ч (а) и 5 ч (б)

Результаты исследований микротвердости образцов различных сталей представлены в таблице 2. Микротвердость измерялась на изготовленных микрошлифах с помощью прибора ПМТ-3 путем вдавливания в исследуемую поверхность алмазной пирамиды при нагрузке 0,49 Н.

Таблица 2 – Твердость стальных образцов после ХТО

Процесс упрочняющей обработки	Марка стали	Твердость поверхностных слоев, ГПа
В-С-N, 550 °С, 5 ч	У10	6,5
В-С-N, 550 °С, 5ч	7Х3	9,5
В-С-N, 550 °С, 5 ч	5Х3В3МФС	13,2
Зак.+ отп. 550 °С	У10	3,3
Зак.+ отп. 550 °С	7Х3	4,1
Зак.+ отп. 600 °С	5Х3В3МФС	5,1

Установлено, что в случае присутствия в составе сталей таких легирующих элементов как хром, вольфрам, ванадий, титан и др. наряду с борокарбонитридами железа в структуре диффузионного слоя появляются и борокарбонитриды указанных элементов. Их микротвердость существенно превышает твердость борокарбонитридов железа, что приводит к повышению микротвердости всего диффузионного слоя. Причем, чем больше легирующих элементов в стали, тем выше твердость. Из таблицы 2 видно, что вблизи поверх-

ности после борокарбозотирования стали У10 микротвердость достигает 6,5 ГПа, в случае стали 7Х3 с 3 % хрома микротвердость уже 9,5 ГПа, а при существенном повышении содержания легирующих элементов (сталь 5Х3ВЗМФС) микротвердость достигает 13,2 ГПа.

По сравнению с боросилицированием процесс борокарбозотирования более энергосберегающий, так как проводится при температурах 520–550 °С, но на углеродистых и низколегированных сталях типа У10, 7Х3 формируются диффузионные слои с микротвердостью до 10 ГПа, что хотя и значительно выше, чем у этих сталей без ХТО, но ниже, чем в случае боросилицирования. Следует отметить, что если твердость после низкотемпературной обработки требуется на более высоком уровне (выше 12 ГПа), можно использовать стали повышенной легированности типа Х12М, Р6М5, 5Х3ВЗМФС и др.

При упрочнении относительно мелкогабаритных деталей из высоколегированных сталей (фильеры для протягивания металлопроката, пуансоны, матрицы, детали металлообрабатывающего инструмента и др.) их помещают в любую емкость, засыпают диффузионноактивной смесью и выдерживают в печи при 500–550 °С 5–8 ч в зависимости от вида деталей и марки стали.

В связи с тем, что предлагаемые технологии повышения долговечности можно совмещать с традиционными процессами термической обработки инструмента и технологической оснастки, предприятие избавляется от приобретения дополнительного специализированного оборудования, выделения отдельных производственных площадей, что, в свою очередь, обеспечивает высокую рентабельность, малую энергоемкость, высокую эффективность процессов упрочнения.

Как указывалось выше, использование высокотемпературного метода ХТО требует для повышения свойств сердцевины изделий последующей их закалки, что вызывает изменение размеров внутреннего диаметра (эллипс до 0,1 мм). Данное отклонение устраняется дополнительной механической обработкой, что частично или полностью устраняет эффект от формирующегося при ХТО износостойкого покрытия (толщина формирующегося слоя составляет до 100 мкм).

Проведенные исследования показали возможность применения низкотемпературного метода упрочнения (борокарбозотирование) на детали-фильере, с заменой марки стали 7Х3 на высоколегированную сталь 5Х3В3МФС, так как требуется твердость на более высоком уровне (выше 12 ГПа). Данный метод позволил увеличить стойкость фильер (таблица 3) без изменения размеров (внутреннего диаметра).

Таблица 3 – Стойкость фильеры из стали 5Х3В3МФС

Наименование инструмента	Стойкость без ХТО, т	Стойкость после борокарбозотирования, т	Коэффициент повышения стойкости
Фильеры для протягивания металлопроката	2,0	6,2	3,1

Как видно из приведенных данных, в результате регулирования структурных факторов после ХТО существенно повышаются показатели стойкости фильер за счет увеличения твердости, износостойкости и сопротивления скалыванию диффузионноупрочненных поверхностных слоев.

Список литературы

1. **Ситкевич, М.В.** Совмещенные процессы химико-термической обработки с использованием обмазок / М.В. Ситкевич, Е.И. Бельский. – Минск: Выш. школа, 1987. – 156 с.

References

1. **Sitkevich, M.V.** *Sovmeshchennye processy himiko-termicheskoy obrabotki s ispol'zovaniem obmazok* [Combined processes of chemical-thermal treatment using coatings] / M.V. Sitkevich, E.I. Belsky. – Minsk: Vyshejskaya shkola Publ., 1987. – 156 p.

Поступила 14.09.2020

Received 14.09.2020

ОБРАЗОВАНИЕ СВЕРХТВЕРДОЙ ФАЗЫ В КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ДОБАВКАМИ ЖЕЛЕЗА И БОРА

А.С. РАКОВЕЦ, Д.В. КУИС, канд. техн. наук,

Н.А. СВИДУНОВИЧ, д-р техн. наук

Белорусский государственный технологический университет,

С.Н. ЛЕЖНЕВ, канд. техн. наук

Рудненский индустриальный институт, Казахстан

В условиях интенсивной высокотемпературной пластической деформации путем легирования бором композита C-10%Fe на основе экстрагированной фуллереновой сажи создан новый суперлегкий, изотропно высокопрочный материал на основе C-B-Fe-C_{эфс}-10%B-10%Fe гетерофазного аморфно-наноструктурного строения: с высокопрочной углеродной «фазой-основой» – матрицей, заполненной упрочняющими нанокристаллитами карбидов, боридов и карбоборидов Fe и распределенными в матрице особо твердыми частицами углеродной фазы с аморфизированной поверхностью.

Ключевые слова: *экстрагированная фуллереновая сажа, углерод, железо, бор, композит, структура, фазовый состав, микротвердость, трещиностойкость.*

SUPERHARD PHASE FORMATION IN COMPOSITES BASED ON NANODISPERSED CARBON MATERIALS WITH IRON AND BORON ADDITIVES

A.S. RAKOVETS, D.V. KUIS, Ph. D in Technical Sciences,

N.A. SVIDUNOVICH, Dr. of Engineering Sciences

Belarusian State Technological University,

S.N. LEZHNEV, Ph. D in Technical Sciences

Rudny Industrial Institute, azakhstan

Under conditions of severe high-temperature plastic deformation, a new super-light, isotropically high-hard, high – crack-resistance and elastic composite material based on C-B-Fe-C_{efs}-10%B-10%Fe heterophase amorphous-nanostructured structure was created by doping boron with C-10% Fe on the basis of extracted fullerene soot: with a high-hard carbon «base phase» matrix filled with reinforcing nanocrystallites of carbides, borides, and Fe carbobo-

rides and especially hard carbon phase particles distributed in the matrix with an amorphous surface.

Keywords: *extracted fullerene soot, carbon, iron, boron, composite, structure, phase composition, microhardness, crack resistance.*

Введение. В последние годы авторами проведены работы в направлении поиска путей создания новых материалов на основе железа с использованием нанокремниевых компонентов [1–4].

Изучение фазовых превращений в системе ультрадисперсных компонентов бор-углерод-железо связано с перспективами синтеза методами нанотехнологии новой нанокерамики с уникальными физико-механическими свойствами с учетом того, что для бора интенсивная пластическая деформация однозначно связана с формированием в композитах наноструктурного состояния.

При создании нового композита бор вводился в ранее полученный композит на основе экстрагированной фуллереновой сажи ($C_{Эфс}$) – $C_{Эфс}$ -10 мас.%Fe, как показавший лучшие результаты в серии разработанных материалов [5]. Однако доминирующая в образцах композита на основе C -10%Fe связующая «фаза-основа» обладает пониженной трещиностойкостью, проявляющейся в образовании микротрещин при изломе образцов, при замерах микротвердости (допустимая нагрузка без образования микротрещин не более 50–100 г), что и определило направление дальнейших исследований.

Идея заключалась в том, что введение бора как микролегирующей добавки в сочетании с интенсивной пластической деформацией может способствовать доформированию в композите наноструктурного состояния с образованием новых боридных наночастиц и приведет к существенному повышению трещиностойкости – вязкости разрушения матрицы, то есть увеличению конструкционной прочности композита, что важно для инструментальных и конструкционных материалов.

Цель настоящего исследования – поиск путей оптимизации свойств композитного наноматериала на основе наноразмерного углерода с добавкой Fe и легированием бором при термобарической обработке.

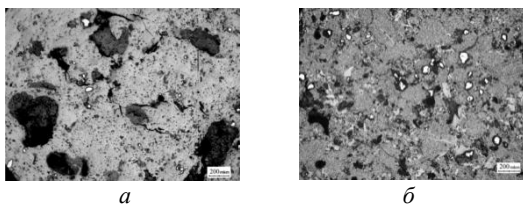
Материалы и технология. В качестве исходных компонентов использовались порошки экстрагированной фуллереновой сажи $C_{Эфс}$ (80 %), аморфный бор марки «А» (10 %), микропорошок карбонильного железа (10 %) $C_{Эфс}$ (нанодисперсный углерод) после исчерпывающей экстракции фуллеренов, полученный на оборудовании ООО «ФизТехПрибор» на базе Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург, Россия.

Приготовление шихты проводилось с обеспечением сохранения нанодисперсности исходных порошков и тщательности их перемешивания путем диспергирования в ультразвуковой ванне и перемешивания в микроаттриторе.

Образцы спекались методом термобарической обработки на прессовой установке D0137A [6]. Метод обеспечивает быстрое уплотнение образцов до плотности, близкой к теоретической, с более высоким пределом прочности, повышенной твердостью, более точными размерами.

Для установления оптимальных технологических вариантов образцы спекались при постоянном давлении $P = 4$ ГПа, в температурных пределах 1100–1500 °С и времени спекания 30–140 с.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Легирование 10 % бора нанокompозита $C_{Эфс}$ -10%Fe (рисунок 1, *а*) привело к существенным положительным изменениям микроструктуры (рисунок 1, *б*), кристалличности и свойств композита с бором.



а $C_{Эфс}$ -10%Fe; *б* $C_{Эфс}$ -10%B-10%Fe

Рисунок 1 – Микроструктура образцов композитов состава ($\times 50$)

Исследованием методами световой, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, микрорентгеноспектрального анализа, Raman-спектроскопии и измерения микротвердости установлен ряд характерных особенностей и

отличительных свойств в образцах полученного нанокompозита $C_{эфе}-10\%B-10\%Fe$:

– структура образцов с бором получила ярко выраженный гетерофазный характер (рисунок 1, б) с высокой микротвердостью и аморфно-нанокристалличностью составляющих ее фаз;

– каркас образцов образует изотропно высокотвердая аморфизированная углеродная, микролегированная бором и железом связующая «фаза-основа» – матрица, заполненная упрочняющими ее наночастицами карбидов и боридов Fe и карбоборидов. Микротвердость матрицы с бором возросла примерно в 2–4 раза – до $HV_{300} = 29–89$ ГПа;

– композит не имеет зеренной структуры: поверхность излома «фаза-основа» стекловидная, почти гладкая, имеет вид, характерный для стеклообразного аморфного углерода, дифракция рентгеновских лучей которого показывает только «аморфное гало», что характерно для аморфного состояния;

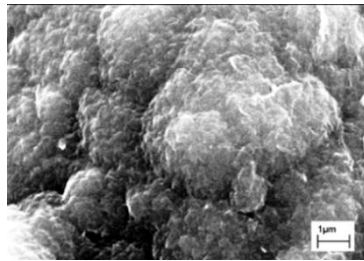
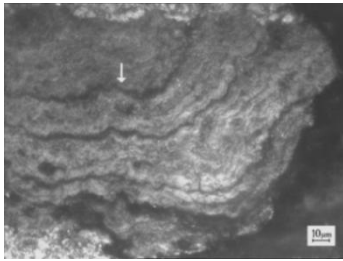
– связующая «фаза-основа» – матрица отличается особым сопротивлением вдавливанию алмазным индентором: чаще всего вместо обычных четырехугольных отпечатков получают микроизображения тонко очерченных крестов; трещины отсутствуют; вид отпечатков и отсутствие радиальных трещин в согласии с [7] указывает на высокую трещиностойкость и упругость полученных образцов композита.

Композит упрочняет распределенные в матрице два типа частиц: супертвердые и твердые частицы «нового карбида железа»:

– все образцы композита с добавкой 10 % бора содержат большое количество супертвердых частиц, имеющих дисперсный «глобулярный» рельеф поверхности (рисунок 2), микротвердость супертвердых частиц – $HV_{300} = 48,8–93,7$ ГПа, многие частицы имеют HV_{300} , сопоставимую с твердостью алмаза;

– твердые частицы «нового карбида железа» размером от наночастиц до 100–200 мкм и более (рисунок 1, б), сформировавшиеся из исходного порошка карбонильного Fe, имеют сложное структурное и микрохимическое (рисунок 3) строение;

– аморфизированный углеродный и переходный диффузионный Fe-C-B слои образуют супертвердую оболочку «нового карбида железа», основа которого заполнена нанокристаллитами карбидов, боридов и карбоборидов железа (рисунок 3);



a

б

a – микрошлиф, $HV_{500} \Rightarrow 100$ ГПа, отпечаток индентора (по стрелке);

б – изломы по супертвердым частицам с «глобулярным» рельефом

Рисунок 2 – Микроструктура (*a*) и топограммы поверхности (*б*) супертвердых частиц в образцах на основе $C_{Эфс}$ -B-Fe

– микрохимический состав частиц карбида железа с распределенными в нем дискретно элементами (рисунок 3, *з*) находится в среднем на уровне – 80 % Fe, 10 % C и 10 % B;

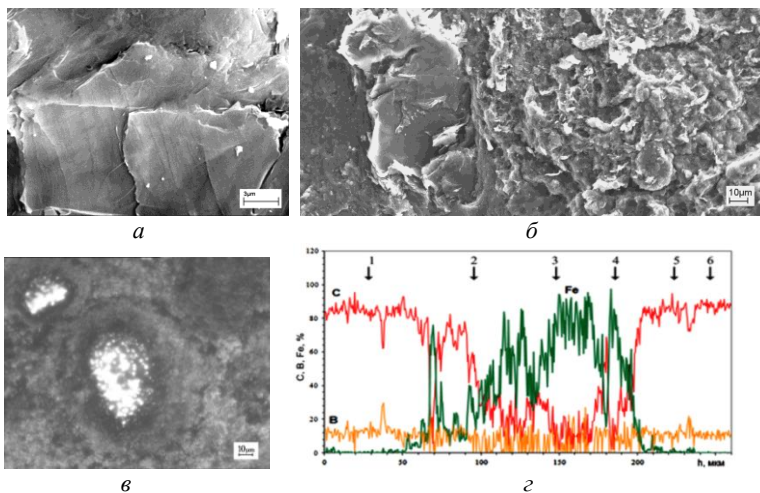
– микротвердость частиц «нового карбида Fe» очень высокая – HV_{100} 11,6–15,8 ГПа, что почти вдвое выше, чем у обычного карбида железа и близка к твердости карбида вольфрама [8];

– фазовым анализом в образцах идентифицированы: карбид бора (B_4C) до 2,1 %, карбиды железа (FeC , Fe_2C , Fe_3C), бориды (FeB_{49} , $Fe_{2.12}B_{13.36}$), карборид Fe ($Fe_{23}CB_6$) – суммарно в количестве до 3 %;

– рентгено-дифрактометрический спектр всех образцов композита с бором существенно отличается наличием на малых углах в интервале углов $2\theta = 10\text{--}20^\circ$ самого широкого аморфного «галла», отсутствующего в спектрах образцов без бора, что свидетельствует о еще большей аморфизации матрицы образцов с бором (рисунок 4);

– о повышении аморфности и нанокристалличности композита с бором свидетельствует размер кристаллитов матрицы, который уменьшился по сравнению с композитом без бора (1,5–14,5 нм), и составляет 0,5–11,9 нм (аморфнонанокристаллическое состояние).

Микроиндентирование при определении трещиностойкости нанокомпозита $C_{Эфс}$ -10 %B-10 %Fe проводилось на микротвердоме-ре Duramin-5 с фиксированием микроструктуры с отпечатками индентора, значений микротвердости и диагоналей отпечатков.



a – аморфизированный углеродный (99,58 % C) слой на поверхности карбида;
б – сечение частицы через матрицу, аморфизированный углеродный слой, диффузионный, переходный Fe-C-B слой, основа собственно карбида, заполненная нанокристаллитами карбидов и боридов Fe и карбоборидов;

в – вид переходного слоя, состоящего из игольчатых Fe-C-B частиц;
г – график распределения C, B, Fe по линии на участке образца с частицей «нового карбида Fe», имеющей по краям аморфизированный углеродный с B и Fe слой (по стрелкам 1, 5), следующий за ним – переходный Fe-C-B слой (по стрелкам 2, 4), далее идет основа частицы карбида Fe (по стрелке 3); по стрелке 6 указан C-B участок «фаза-основа», в котором располагается показанная частица

Рисунок 3 – Микростроение и микрохимический состав частицы «нового карбида Fe» (*a*, *б* – Scan, *в* – CM, *г* – EDX)

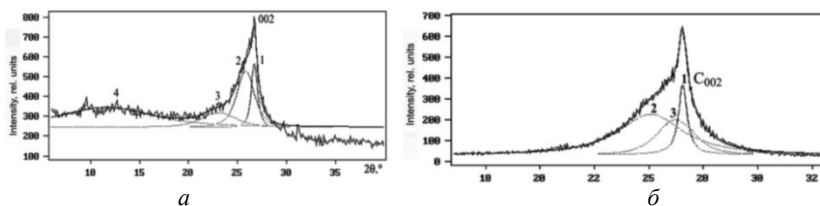


Рисунок 4 – Дифрактограммы с разложением профиля на синглеты для образцов нанокомпозитов на основе:
a – $C_{Эфс}-10\% B-10\% Fe$, синглеты 1, 2, 3, 4; *б* – $C_{Эфс}-10\% Fe$, синглеты 1, 2, 3; синглеты 1 – пика углерода C_{002} ; синглеты 2, 3, 4 – аморфные «галы»; самый широкий синглет 4 нанокомпозит $C_{Эфс}-10B-10\% Fe$ свидетельствует о глубокой аморфизации образца с $T_{сн} = 1250\text{ }^{\circ}C$, $\tau_{сн} = 60\text{ с}$

Определение коэффициента трещиностойкости нанокompозита $C_{\text{эфс}}\text{-}10\text{ \%В-}10\text{ \%Fe}$ проводилось по формуле:

$$K_{Ic} = 0,075 \frac{P}{a^{3/2}} \cdot 0,3101, \quad (1)$$

где P – нагрузка на индентор (кгс); a – половина диагонали индентора и трещины, умноженная на 0,001 (мм); 0,3101 – коэффициент перевода кгс/мм^{3/2} в МПа·м^{1/2}.

Нагрузка на индентор подбиралась по состоянию структуры и микротвердости и составляла 25–2000 г.

Результаты исследования трещиностойкости нанокompозита $C_{\text{эфс}}\text{-}10\text{ \%В-}10\text{ \%Fe}$ и их анализ приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры технологии, микротвердость фазовых составляющих, коэффициенты трещиностойкости нового карбида железа лучших образцов $C_{\text{эфс}}\text{ВFe-}27\text{-}C_{\text{эфс}}\text{ВFe-}34$

Образец	$T_{\text{сп}}, ^\circ\text{C}$	$\tau_{\text{сп}}, \text{с}$	HV основы с частицами	HV св. твердых частиц	HV Fe частиц	K_{Ic} фазы-основы, МПа·м ^{1/2}	K_{Ic} Fe частиц, МПа·м ^{1/2}
ЭфсВFe-29	1100	140	33,07–91,96	93,72	9,42	4,72–10,17	1,177
ЭфсВFe-30	1200	120	14,12–46,63	>100,00	11,95–12,88	2,50–6,02	1,28–1,77
ЭфсВFe-34	1200	90	56,22–90,58	48,77–71,32	14,54–15,75	10,06–38,17	1,371
ЭфсВFe-33	1250	120	35,23–69,57	не измер.	11,42	5,57–6,20	1,360
ЭфсВFe-32	1250	60	30,32–89,13	>100,00	14,16–12,17	9,63–9,94	0,828
ЭфсВFe-31	1300	120	30,43–59,39	не измер.	14,16	3,71–4,05	1,598
ЭфсВFe-28	1500	30	27,25–67,15	>100,00	9,55–12,95	3,45–3,78	1,494
ЭфсВFe-27	1500	55	2,93–8,54	39,67	6,75–14,23	0,04–1,71	1,60–1,71

* HV супертвердых частиц с «глобулярным рельефом» – 48,77–71,32, много частиц с HV >100,0 ГПа.
 ** $P = 2,942 \text{ N}$

Анализ показал, что значения трещиностойкости «фаза-основа» в лучших образцах достигают 10 МПа·м^{1/2}.

Особого внимания заслуживают образующиеся новые карбиды Fe и механизм их структурообразования.

Первичное карбонильное железо как компонент шихты представляет собой высокодисперсный порошок, состоящий в основном из частиц сферической формы большого диапазона размеров, при

этом внешне большие частицы на самом деле являются агрегатами высокодисперсных частиц (рисунок 5).

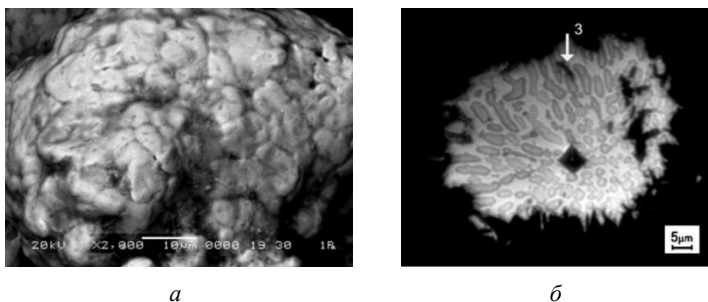


Рисунок 5 – Топограмма крупной частицы порошка карбонильного железа; СЭМ, $\times 2000$ (а), микроструктура образца $C_{ЭФс}VFe-31$ – по частице карбида Fe равномерно распределена светло-серая пластинчатая фаза, упрочняющая карбид, отпечаток индентора с $HV_{50} = 14,16$ ГПа; СМ, $\times 1000$ (б)

Средний размер частиц колеблется в пределах 50–100 мкм, встречаются частицы до 500 мкм; отдельные частицы в агрегатах имеют размеры от 5 до 10 мкм; форма и разброс размеров частиц этого порошка связаны со способом получения – распыление водой высокого давления.

Расчет параметров тонкой структуры показал, что размер кристаллитов исходного карбонильного железа составляет 25,4 нм, т.е. оно находится в нанокристаллическом состоянии;

Все образцы полученного нанокристаллического композита $C_{ЭФс}-10B-10Fe$ содержат множество частиц нового по структуре и свойствам карбида Fe большого диапазона размеров – от наночастиц до 100 и более мкм, что согласуется с данными по исходному размеру частиц.

Частицы, условно говоря «карбида Fe», фактически имеют сложное структурное и микрохимическое строение, т.е. заполнены пластинчато-кубической фазой, что необычно для карбида железа, и очень высокую для карбида Fe микротвердость – HV_{100} до 15,75 ГПа.

По полю микрошлифов всех образцов располагаются темные (при графическом освещении серые) самого разного размера, неопределенной формы частицы с белыми просветами (рисунок 1, б).

Можно утверждать, что все это частицы карбидов Fe, окруженные переходным углерод-бор-железным (Fe-C-B) слоем и аморфизированным углеродным слоем, вскрывшиеся при шлифовании. Анализ результатов просмотра большого количества таких частиц дал основание предполагать, что супертвердые частицы, имеющиеся в образцах C-B-Fe, и есть углеродные, с аморфизированным углерод-бор-железным переходным слоем частицы карбида железа.

Заключение. В условиях интенсивной высокотемпературной пластической деформации в композите на основе экстрагированной фуллереновой сажи с добавкой Fe и легированием 10 % аморфного бора, как и прогнозировалось, осуществлена нанореструктуризация.

В результате получен композит на основе C-B-Fe гетерофазного аморфно-наноструктурного строения с высокотвердой углеродной матрицей, заполненной упрочняющими нанокристаллитами карбидов и боридов Fe и карбоборидов, и распределенными в матрице особо твердыми частицами углеродной фазы с аморфизированной поверхностью.

Как и предполагалось, легирование бором, обладающим уникальными свойствами, привело к существенным положительным изменениям структуры и свойств нанокompозита $C_{ЭФс}-10\% B-10\% Fe$: повышению микротвердости, трещиностойкости и упругости матрицы, то есть к существенному повышению вязкости разрушения (повышению конструкционной прочности композита), что важно для инструментальных и конструкционных материалов.

Список литературы

1. **Витязь, П.А.** Основы нанотехнологий и наноматериалов: учеб. пособие / П.А. Витязь, Н.А. Свидунович. – Минск: Вышэйшая школа, 2010. – 302 с.

2. **Витязь, П.А.** Наноматериаловедение: учебное пособие для студентов учреждений высшего образования по техническим специальностям / П.А. Витязь, Н.А. Свидунович, Д.В. Куис. – Минск : Вышэйшая школа, 2015. – 511 с.

3. **Amorphous-nanocrystalline** composite based on nanocarbon, obtained by sintering under high pressure/ D.V. Kuis [et al.] // Computing, Control, Information and Education Engineering – Liu, Sung & Yao (eds), 2015. – PP. 731–735.

4. Cast Aluminum Composite Obtained by Using Ultrafine Carbon Raw Materials / S. Lezhnev [et al.] // J Material Sci Eng 4: 166, 2015.

5. Влияние режимов термобарической обработки нанougлерода под высоким давлением на образование и тонкую структуру сверхтвердой фазы / В.С. Урбанович [и др.] // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология. – 2013. – Т. 56, № 5. – С. 31–35.

6. Компьютеризованный комплекс для спекания нанокерамики при высоких давлениях / В.С. Урбанович [и др.] // Порошковая металлургия. – 2003. – № 1/2. – С. 21–27.

7. Структура и свойства сверхупругих и твердых углеродных частиц, армирующих износостойкие композиционные материалы, полученные из смеси порошков железа и фуллеренов под давлением / О.П. Черногорова [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т. 3. – № 5–6. – С. 150–157.

8. Лаборатория металлографии / Е. В. Панченко [и др.]; под ред. д.т.н. проф. Б.Г. Лифшица; 2-е. изд., испр. и дополн. – М.: Металлургия, 1965. – 439 с.

References

1. Vityaz', P.A. *Osnovy nanotekhnologij i nanomaterialov: uchebnoe posobie* [Fundamentals of Nanotechnology and Nanomaterials: A Study Guide] / P.A.Vityaz', N. A. Svidunovich. – Minsk: Vyshejschaya shkola Publ., 2010. – 302 p.

2. Vityaz', P.A. *Nanomaterialovedenie: uchebnoe posobie dlya studentov uchrezhdenij vysshego obrazovaniya po tekhnicheskim special'nostyam* [Nanomaterials Science: A Study Guide for Students of Higher Education Institutions in Technical Specialties] / P.A.Vityaz', N.A. Svidunovich, D.V. Kuis. – Minsk: Vyshejschaya shkola Publ., 2015. – 511 p.

3. Amorphous-nanocrystalline composite based on nanocarbon, obtained by sintering under high pressure/ D.V. Kuis [et al.] // Computing, Control, Information and Education Engineering – Liu, Sung & Yao (eds), 2015. – P. 731–735.

4. Cast Aluminum Composite Obtained by Using Ultrafine Carbon Raw Materials / S. Lezhnev [et al.] // J Material Sci Eng 4: 166, 2015.

5. Vliyanie rezhimov termobaricheskoy obrabotki nanougleroda pod vysokim davleniem na obrazovanie i tonkuyu strukturu sverhtverdoj fazy

[Influence of regimes of thermobaric treatment of nanocarbon under high pressure on the formation and fine structure of the superhard phase] / V.S. Urbanovich [et al.] // *Izv. vuzov. Ser. Himiya i him. Tekhnologiya = Proceedings of higher educational institutions. Series: Chemistry and Chemical Technology*. – 2013. – Vol. 56, No. 5. – P. 31–35.

6. Komp'yuterizovannyj kompleks dlya spekaniya nanokeramiki pri vysokih davleniyah [Computerized complex for sintering nanoceramics at high pressures] V.S. Urbanovich [et al.] // *Poroshkovaya metallurgiya = Powder metallurgy*. – 2003. – No. 1/2. – P. 21–27.

7. Struktura i svoystva sverhuprugih i tverdyh uglerodnyh chastic, armiruyushchih iznosostojkie kompozicionnye materialy, poluchennye iz smesi poroshkov zheleza i fullerenov pod davleniem [Structure and properties of superelastic and hard carbon particles reinforcing wear-resistant composite materials obtained from a mixture of iron and fullerene powders under pressure] / O.P. Chernogorova [et al.] // *Rossijskie nanotekhnologii = Russian nanotechnology*. – 2008. – Vol. 3, No. 5–6. – P. 150–157.

8. Laboratoriya metallografii [Metallography laboratory] / E. V. Panchenko [et al.]. *Pod red. d.t.n. prof. B.G. Lifshica; 2-e. izd., ispr. i dopoln.* – Moscow: Metallurgiya Publ., 1965. – 439 p.

Поступила 27.07.2020

Received 27.07.2020

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА С НАНОСТРУКТУРНЫМИ ПРИСАДКАМИ

А.С. РАКОВЕЦ, Д.В. КУИС, канд. техн. наук,
Н.А. СВИДУНОВИЧ, д-р техн. наук

Белорусский государственный технологический университет

В статье исследовано влияние комплексного модификатора, содержащего наноуглеродные компоненты, на структурообразование и свойства чугунов. Приведена оценка величины эвтектического зерна и характеристика первичного (предэвтектического) аустенита, а также сравнительный анализ микроструктуры и свойств при модифицировании.

Установлено, что разрабатываемые модификаторы за счет непосредственного ввода в расплав центров кристаллизации в виде дисперсных углеродных частиц позволяют значительно повысить эффект модифицирования, увеличить прочностные характеристики и снизить затраты на модификаторы благодаря их меньшему расходу.

Ключевые слова: чугун, модификатор, наноуглерод, структура, свойства, эвтектическое зерно.

MODIFICATION OF HIGH CARBON ALLOYS BASED ON IRON WITH NANOSTRUCTURAL ADDITIVES

A.S. RAKOVETS, D.V. KUIS, Ph. D in Technical Science,
N.A. SVIDUNOVICH, Dr. of Engineering Sciences
Belarusian State Technological University

The article studies the influence of a complex modifier containing nanocarbon components on the structure formation and properties of cast irons. An estimate of the size of eutectic grain and characteristics of primary (pre-eutectic) austenite, as well as a comparative analysis of microstructure and properties during modification, are given.

It has been established that developed modifiers due to direct introduction of crystallization centers in the form of dispersed carbon particles into melt, can significantly increase the effect of modification, enhance the strength characteristics and reduce the cost of modifiers due to their lower consumption.

Keywords: cast iron, modifier, nanocarbon, structure, properties, eutectic grain.

Актуальность использования наномодификаторов изложена ранее в работах [1, 2]. При разработке комплексных модификаторов серого чугуна в рамках настоящей работы в качестве базового графитизирующего модификатора выбран широко используемый на практике ферросиликобариевый модификатор ФС65Ба4 для инокулирующего модифицирования серого, высокопрочного и чугуна с вермикулярным графитом. Он значительно эффективнее традиционно используемого для этой же цели ферросилиция ФС75.

В качестве наноуглеродных компонентов использовали фуллереносодержащую сажу. С целью обеспечения усвоения высокодисперсных углеродных частиц расплавом в качестве добавок в составе комплексного модификатора применяли прессованные алюминийкремниевые лигатуры, содержащие наноуглеродные компоненты. При этом известна высокая эффективность алюминия в составах модификаторов длительного действия, что определяет целесообразность его использования [3].

Образцы лигатур готовили путем предварительной механоактивации в шаровых мельницах измельченной стружки силумина АЛ9 и фуллереносодержащей сажи, с последующим экструдированием лигатур Al-Si-C с расчетом содержания в них 10 масс.% углерода. Используемые углеродные материалы были получены на оборудовании ООО «ФизТехПрибор» на базе Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург.

В составе смесового модификатора использовали лигатуру Al-Si-C в количестве 30 % по отношению к базовому графитизирующему модификатору.

Исследование влияния разрабатываемых модификаторов на структурообразование проводили с использованием чугуна индукционной плавки, выплавленного с использованием чугунного лома марки СЧ20 с получением стабильного базового химического состава, %: С 3,3–3,5, Si 1,4–2,0, Mn 0,6–0,7, P до 0,1, S до 0,15. Модификатор в количестве 0,4 % от массы расплава помещали на дно предварительно разогретого тигля, в который заливали расплав серого чугуна при температуре 1360–1400 °С. Температура контролировалась многоканальным регистратором РМТ 39D, подключенным к ПК. Для исследования структуры и показателей свойств производили отбор проб.

Макроструктуру образцов исследовали на травленных образцах с использованием стереомикроскопа Альтами СМ0655-Т с цифровой камерой и программным обеспечением. Микроструктуру образцов исследовали на микрошлифах до и после травления с применением металлографического комплекса на базе микроскопа МИ-1. Фазовый состав определяли на рентгеновском дифрактометре D8 Advance фирмы «Bruker», с использованием программ «X-RAY» автоматизации рентгенофазового анализа. Спектры комбинационного рассеяния света при фиксированном значении разрешения (2 см^{-1}) регистрировали с помощью спектрально-аналитического комплекса на основе сканирующего конфокального микроскопа «Nanofinder HighEnd» (LOTIS-ТП, Беларусь – Япония). Тонкая структура и микрохимический состав на микрошлифах и изломах исследовались в сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV с системой качественного и количественного микрорентгеноспектрального анализа EDX фирмы Jeol (Япония) и растровом электронном микроскопе (РЭМ) марки LEO 1455 VP фирмы Carl Zeiss (Германия) с энергодисперсионным безазотным спектрометром Aztec Energy Advanced X-Max 80 фирмы «Oxford Instruments» (Великобритания).

Результаты исследований фазового (рисунок 1) и элементного составов показывают, что исследованная фуллереновая сажа в основе своей состоит из аморфного углерода, о чем свидетельствует ярко выраженное «гало» в интервале углов $2\theta = 13\text{--}25^\circ$, характерное для неупорядоченного аморфного состояния, содержит $\approx 8\%$ фуллеренов и не содержит, кроме небольшого количества кислорода, никаких посторонних примесей.

Результаты исследований экструдированных лигатур Al-Si-C показали необычное структурное состояние алюминиевых сплавов [4]. Рентгеноструктурным анализом определено структурное превращение углерода с образованием в лигатурах аморфной углеродной фазы наряду с карбидообразованием.

Спектроскопией комбинационного рассеяния света в спектрах углерода установлено наличие линии различной интенсивности слева от основного пика (рисунок 2), свидетельствующее об аморфизации и образовании стеклоуглерода, что подтверждает результаты рентгеноструктурного анализа.

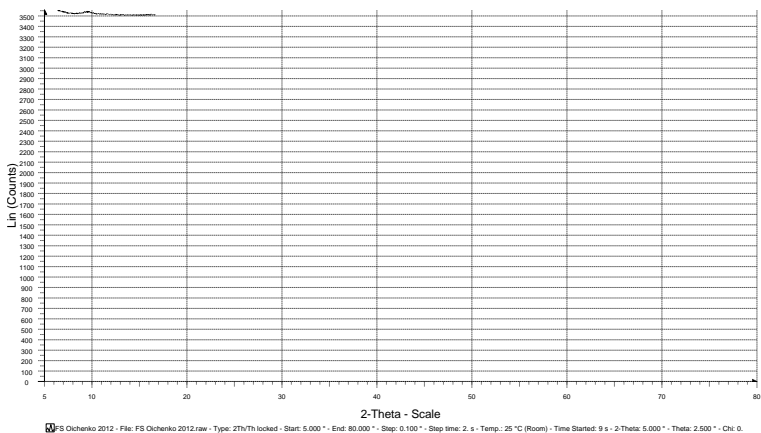


Рисунок 1 – Дифрактограмма фуллереновой сажи

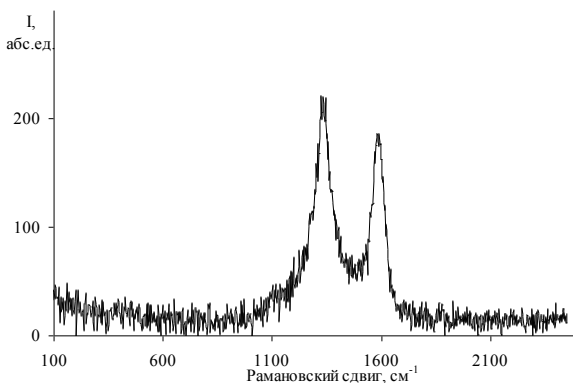


Рисунок 2 – Спектр комбинационного рассеяния света образца лигатуры Al-Si-C

Такое структурное состояние полученных лигатур определяет возможность их использования в качестве высокоактивных добавок в составах модификаторов литейных железоуглеродистых сплавов.

Первичная структура чугунов фактически определяется двумя стадиями процесса кристаллизации: формированием дендритной структуры первичного аустенита и структурообразованием эвтектических колоний. Принято считать, что эвтектический распад жидко-

сти на аустенитно-графитную смесь является наиболее важным этапом первичной кристаллизации железоуглеродистых сплавов, а строение и размеры эвтектических зерен во многом определяют механические и эксплуатационные свойства чугуна.

Эффективность модификаторов определяется многими критериями. При этом основными критериями оценки эффекта модифицирования принято считать увеличение числа эвтектических зерен, уменьшение склонности чугуна к отбелу, уменьшение степени переохлаждения в процессе кристаллизации эвтектики. Увеличение числа эвтектических зерен при модифицировании чугуна можно считать основным критерием оценки эффекта модифицирования, который соответствует зародышевой теории процесса. Остальные критерии служат дополнительными характеристиками основного эффекта.

Исследования первичной структуры немодифицированного и модифицированных чугунов показали высокую эффективность разрабатываемых модификаторов (рисунок 3), что свидетельствует об уменьшении величины переохлаждения при эвтектической кристаллизации модифицированного чугуна.

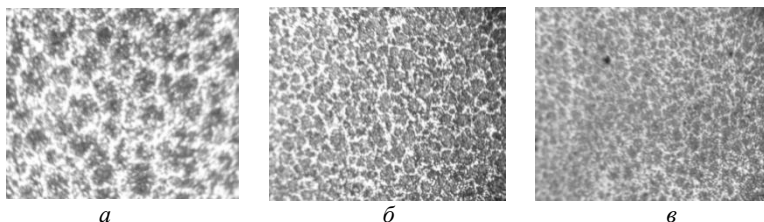


Рисунок 3 – Макроструктура эвтектических зерен немодифицированного (*а*) и модифицированного FC60Ba22 (*б*), FC60Ba22+C+Al+Si (*в*) серого чугуна

Микроструктура серого чугуна после обработки свидетельствует о равномерном модифицировании сплава (рисунок 4).

Анализ приведенных структур показывает, что структура исходного чугуна характеризуется наличием междендритного графита. Металлическая основа чугуна состоит из перлита и небольшого количества феррита, который располагается, в основном, в местах скопления графита. При введении в чугун модифицирующих добавок доля графита увеличивается, включения графита становятся не-

ориентированными, прямолинейной или среднезавихренной формы и равномерно располагаются в металлической матрице, незначительно увеличивается доля свободного феррита. При этом дисперсность пластинчатого перлита, определенная средним расстоянием между пластинами цементита в зернах перлита наибольшей дисперсности, увеличивается с 0,5 мкм (ПД 0,5 по ГОСТ 3443-87) для исходного чугуна до 0,1–0,15 мкм (ПД 0,3 по ГОСТ 3443-87) модифицированного чугуна. Величина отбела уменьшается с 35 до 2 мм.

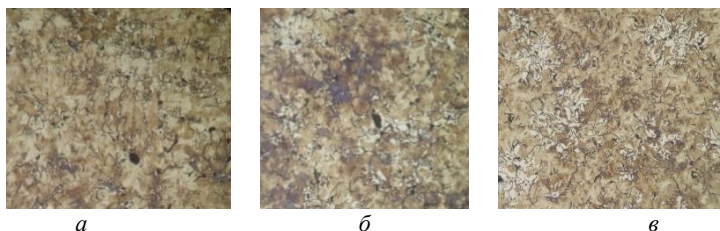


Рисунок 4 – Микроструктура немодифицированного (а) и модифицированного ФС65Ba4 (б), ФС65Ba4+С +Al-Si (в) чугуна (×100)

Таким образом, комплексные исследования показали перспективность использования разрабатываемых модификаторов, содержащих нанокремниевые добавки, при выплавке серых чугунов. Использование комплексного модификатора, включающего в себя стандартный модификатор ФС65Ba4 и полученную лигатуру, состоящую из алюминия и фуллереновой сажи, показало высокую эффективность разрабатываемых модификаторов. Об этом свидетельствует увеличение количества эвтектических зерен и уменьшение отбела, по сравнению с немодифицированным чугуном и модифицированным ФС65Ba4. Также доля графита увеличивается, включения графита становятся неориентированными, прямолинейной или среднезавихренной формы и равномерно располагаются в металлической матрице, незначительно увеличивается доля свободного феррита.

Для дальнейших исследований были получены образцы модифицированных чугунов, приведенные в таблице 1.

Таблица 1 – Образцы модифицированных чугунов, полученных при выплавке

Обозначение образца	Характеристика
А	Чугун модифицированный 1,5 % сфероидизирующего модификатора ЭМ(пс) и 0,2 % графитизатора «Графитплюс»
Б	Чугун модифицированный 0,8 % сфероидизирующего модификатора ЭМ(пс) и 0,2 % графитизатора «Графитплюс»
В	Чугун модифицированный 0,8 % сфероидизирующего модификатора ЭМ(пс) и 0,2 % графитизатора «Графитплюс» и 0,3 % лигатуры (Al-Si + фуллереновая сажа)

Анализ структурного состояния образцов показывает, что в образце В, в который были введены наноуглеродные компоненты, согласно ГОСТ-3443-87 графитные включения правильной формы и равномерно распределены по всей плоскости шлифа, диаметр включений 15 мкм, количество включений графита – ШГ10, металлическая основа: 10 % перлита и 90 % феррита. В образце А, содержащем 1,5 % сфероидизирующего модификатора ЭМ(пс) и 0,2 % «Графитплюс» наблюдается равномерное распределение графитных включений, количество включений графита – ШГ6, размер включений 25 мкм, металлическая основа: 20 % перлита и 80 % феррита. Образец Б с 0,8 % сфероидизирующего модификатора ЭМ(пс) и 0,2 % «Графитплюс» имеет неравное распределение графитных включений, количество включений графита ШГ12, размер включений от 15 до 45 мкм, металлическая основа: 6 % перлита и 94 % феррита (рисунок 5).

При измерении твердости образцов по методу Бринелля получены следующие результаты. Образец В, выплавленный с добавкой разработанной лигатуры в составе комплексного модификатора имеет твердость 200 НВ, образец А – 220НВ, образец Б – 190НВ.

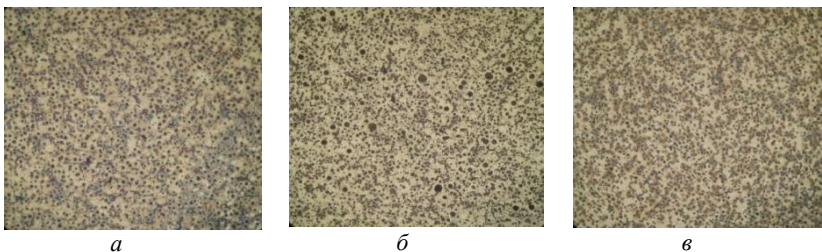


Рисунок 5 – Микроструктура модифицированного чугуна:

- а* – образец А модифицированный 1,5 % сфероидизирующего модификатора ЭМ(пс) и 0,2 % «Графитплюс»; *б* – образец Б модифицированный 0,8 % сфероидизирующего модификатора ЭМ(пс) и 0,2 % «Графитплюс»; *в* – образец В модифицированный 0,8 % сфероидизирующего модификатора, 0,2 % «Графитплюс» и 0,3 % лигатуры (Al-Si + фуллереновая сажа) ($\times 100$)

Предел прочности при растяжении образца, содержащего наноуглеродные компоненты (образец В), составил 620 МПа, образца чугуна, модифицированный стандартным комплексным модификатором (образец Б) – 420 МПа, образца чугуна с увеличенным вдвое количеством комплексного модификатора (образец А) – 600 МПа.

Модифицирование чугуна комплексным модификатором, содержащим наноуглеродные компоненты в виде фуллереновой сажи, повышает механические свойства отливок из высокопрочного чугуна за счет измельчения структуры чугуна, а также позволяет снизить затраты на модификаторы вследствие их меньшего расхода.

Список литературы

- 1. Витязь, П.А.** Основы нанотехнологий и наноматериалов : учеб. пособие / П.А. Витязь, Н.А. Свидунович. – Минск : Вышэйшая школа, 2010. – 302 с.
- 2. Витязь, П.А.** Наноматериаловедение: учебное пособие для студентов учреждений высшего образования по техническим специальностям / П.А. Витязь, Н.А. Свидунович, Д.В. Куис – Минск : Вышэйшая школа, 2015. – 511 с.
- 3. Писаренко, Л.З.** Модификатор длительного действия / Л.З. Писаренко, Н.А. Свидунович, Д.В. Куис // Литье и металлургия – 2006 – № 2 – С. 84–90.

4. Волочко, А.Т. Формирование структуры и свойств компози- тов, полученных при обработке алюминиевого расплава лигатура- ми, содержащими стеклоподобные углеродные частицы / А.Т. Во- лочко, А.А. Шегидевич, Д.В. Куис // Композиты и наноструктуры. – 2014. – Т. 6, № 2. – С. 2–13.

References

1. Vityaz', P.A. *Osnovy nanotekhnologij i nanomaterialov: uchebnoe posobie* [Fundamentals of Nanotechnology and Nanomaterials: A Study Guide] / P.A.Vityaz', N. A. Svidunovich. – Minsk: Vyshejschaya shkola Publ., 2010. – 302 p.

2. Vityaz', P.A. *Nanomaterialovedenie: uchebnoe posobie dlya studentov uchrezhdenij vysshego obrazovaniya po tekhnicheskim special'nostyam* [Nanomaterials Science: A Study Guide for Students of Higher Education Institutions in Technical Specialties] / P.A.Vityaz', N.A. Svidunovich, D.V. Kuis. – Minsk: Vyshejschaya shkola Publ., 2015. – 511 p.

3. Pisarenko, L.Z. *Modifikator dlitel'nogo dejstviya* [Long lasting modifier] / L.Z. Pisarenko, N.A. Svidunovich, D.V. Kuis // *Lit'e i metal- lurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2006. – No. 2. – P. 84–90.

4. Volochko, A.T. *Formirovanie struktury i svojstv kompozitov, poluchennyh pri obrabotke alyuminiyevogo rasplava ligaturami, sodержashchimi steklopodobnye uglerodnye chasticy* [Formation of the structure and properties of composites obtained by processing an alumi- num melt with ligatures containing glass-like carbon particles] / A.T. Volochko, A.A. SHegidevich, D.V. Kuis // *Kompozity i nanos- truktury = Composites and nanostructures*. – 2014. – Vol. 6, No 2. – P. 2–13.

Поступила 27.07.2020

Received 27.07.2020

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО ТЕРМОДИФУЗИОННОГО БОРИРОВАНИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ

В.Г. ДАШКЕВИЧ, канд. техн. наук

Белорусский национальный технический университет,

Ю.С. УШЕРЕНКО, канд. техн. наук

Институт повышения квалификации и переподготовки кадров БНТУ

Исследованы особенности структурообразования диффузионных слоев, полученных по технологии, включающей предварительную обработку поверхности стальных изделий и последующее термодиффузионное борирование. Предварительная обработка заключалась в модификации поверхности способом сверхглубокого проникновения порошковой композицией на основе SiC. В результате повышается толщина диффузионного слоя и снижается его хрупкость.

Ключевые слова: диффузионные слои, особенности структурообразования, комплексная технология, способ сверхглубокого проникновения порошковой композиции.

SURFACE MODIFICATION FOR FOLLOWING THERMODIFFUSION BORING OF STRUCTURAL STEELS

V.G. DASHKEVICH, Ph. D in Technical Science

Belarusian National Technical University

YU.S. USHERENKO, Ph. D in Technical Science

Institute for Personnel Development and Professional Development BNTU

The features of the structure formation of diffusion layers obtained by the technology, including preliminary surface treatment of steel products and subsequent thermal diffusion boring, have been investigated. The pretreatment consisted of surface modification by the superdeep penetration method with a powder composition based on SiC. As a result, the thickness of the diffusion layer increases and its fragility decreases.

Keywords: diffusion layers, peculiarities of structure formation, complex technology, method of superdeep penetration of powder composition.

Введение. Более века ученые и инженеры применяют различные способы борирования, т.е. разновидность химико-термической обработки (ХТО) для защиты стальных изделий от механического изнашивания. Даже в современных условиях, когда перечень всевозможных высокотвердых покрытий и слоев огромен, боридные слои, имеющие чрезвычайно высокую твердость (по некоторым данным до 22 000 МПа) и износостойкость, показывают свою эффективность [1–3].

Термодиффузионное борирование в порошковых средах менее распространенный процесс, но имеющий ряд преимуществ по сравнению с другими способами, такими как электролизный, в растворах электролитов. Для выбора конкретного способа принимается во внимание характер обрабатываемых изделий, условия их работы, серийность производства и т.д. В большинстве случаев наиболее выигрышным является борирование в жидких средах. Но если рассматривать борирование в рамках комплексной технологии, то акценты могут смещаться. Например, если проводится предварительная обработка поверхности, ее модификация способами пластической деформации, активацией сверхглубоким проникновением (СПП) порошковых частиц в металлическое тело, электроискровой обработкой, то обработка в порошковых средах становится более эффективным способом борирования. Из-за своей универсальности и широким варьированием состава порошковой среды появляется возможность максимально точно подобрать состав, который с учетом предварительной обработки позволит подобрать оптимальный вариант упрочнения.

В работе рассматривался процесс предварительной активации сверхглубоким проникновением порошковых частиц в стальную матрицу из стали У8 и последующее термодиффузионное низкотемпературное и высокотемпературное борирование в порошковых средах, а также выполнена оценка фактора хрупкости и адгезионных свойств полученных слоев. Углеродистая инструментальная сталь с эвтектоидной структурой, упрочненная борированием, представляет интерес для изготовления, например, деталей золотниковой группы гидрораспределителей, различных накатных роликов, дисковых и продольных пил и т.д. Повышенная хрупкость и опасность скалывания диффузионного слоя на таких сталях является наиболее острой проблемой, сдерживающей активное применение упрочнения. Ос-

новные причины – упругие свойства боридов, плохая адгезия, иглоподобная морфология термодиффузионного слоя, внутренние напряжения.

Материалы и методика исследований. Термодиффузионное борирование проводили в порошковой среде при печном нагреве в герметичном контейнере с плавким затвором. Режим обработки: низкотемпературное борирование – температура 650 °С, время – 4 ч; высокотемпературное – температура 920 °С, время – 4 ч. Для проведения процесса использована шахтная электрическая печь с селитовыми нагревателями.

Активацию проводили динамической обработкой в режиме сверхглубокого проникновения на специальном пушечном ускорителе, позволяющем обрабатывать образцы цилиндрической формы. Обработка проводилась порошковой композицией SiC+Al+ПГ10Н04 при скорости частиц порядка 300–1000 м/с.

В качестве насыщающей смеси для борирования использовали порошковую среду, разработанную сотрудниками научно-исследовательской лаборатории упрочнения стальных изделий филиала БНТУ «НИПИ», полученную металлотермическим способом (торговая марка «Besto-Bor»). В состав смеси в качестве основного компонента входил оксид бора и восстановитель (порошок алюминия). Восстановленную смесь размалывали, просеивали, обеспечивая требуемый гранулометрический состав (0,3–0,5 мм), и для дальнейшего использования при термодиффузионном насыщении добавляли активатор AlF_3 .

Результаты исследований. Повышение адгезионной связи и снижение хрупкости являются ключевыми задачами повышения функциональных возможностей диффузионных боридных слоев на углеродистых сталях, в исследуемом случае марки У8. Известно, что борированные слои могут самопроизвольно «шелушиться» под действием термических напряжений, отделяясь фрагментарно, чешуйками по межфазной границе (рисунок 1) или полностью всем диффузионным слоем.

В общем случае адгезия может быть оценена механическими методами, такими как испытание при вдавливании индентером на твердоме́ре Роквелла (шкала С), склерометрией, микроиндентированием, испытанием на ударную вязкость, склонностью к отслаиванию при определении относительного удлинения. Хрупкость боридных

слоев исследуется часто тоже на основе измерения микротвердости и твердости по методу Виккерса алмазной пирамидой, по бальной шкале. Наиболее распространенной и достоверной методикой определения хрупкости боридных диффузионных слоев является методика, основанная на определении напряжения скола, т.е. минимального напряжения в образце, вызывающего скол диффузионного слоя [2].



Рисунок 1 – Внешний вид участков разрушения борированного изделия (керна) за счет термических и структурных напряжений

Исследование адгезии с использованием твердомера вызывает повреждение слоя, прилегающего к месту отпечатка. По площади разрушения, плотности трещин характеризуют хрупкость слоя и, косвенно, адгезионную составляющую.

Известно, что при борировании реализуется, прежде всего, зернограничная диффузия, т.е. бор выступает как горофильный элемент. Структура традиционного слоя иглоподобная, состоящая из зон низкобористой (Fe_2B) и высокобористой (FeB) фаз. В таком слое характерным является присутствие пористости, как правило, на межфазной границе, что способствует описанной ранее высокой хрупкости и низкой адгезии (рисунок 2, *а*). Природа этой пористости – это вакансионный механизм диффузии и затруднительная встречная диффузия железа [2, 3].

Формирующиеся при процессах активации каналы зоны в результате процесса активации являются ничем иным как дефектом кристаллической структуры, которые способны интенсифицировать диффузию по телу зерна, т.е. развить объемную диффузию, что приводит к формированию более компактного слоя (рисунок 2, *б*). Для низкотемпературного борирования, в случае предварительной мо-

дификации, установлено снижение пористости, прирост толщины слоя и снижение хрупкости. Площадь зоны трещинообразования при формировании отпечатка от вдавливания на твердомере Роквелла снизилась на 25–40 %. Как уже отмечалось ранее, такие показатели косвенно свидетельствуют об увеличении адгезионных сил. Если предполагать, что полученные активацией каналы (рисунок 3) в стальной матрице имеют глубину проникновения больше чем толщина слоя, то формирующиеся в процессе термодиффузионного борирования в этих каналах кристаллы обеспечивают более высокую адгезию слоя, поскольку фрагментарно входят в матричный материал на значительно большую глубину, чем сам основной слой.

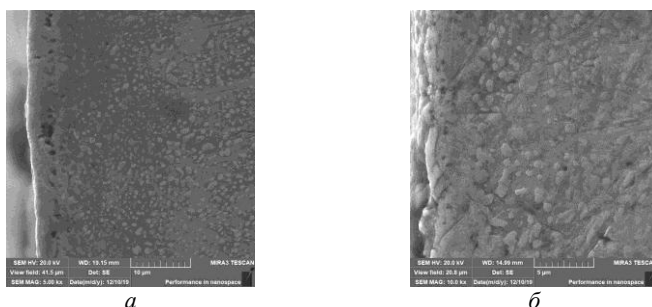


Рисунок 2 – Микроструктура образцов стали У8 после низкотемпературного борирования в порошковой среде Besto-Vor (*а* – без активации; *б* – с активацией)

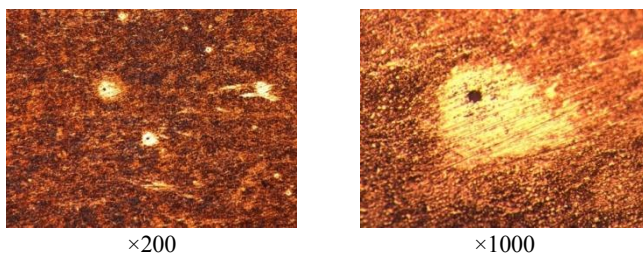


Рисунок 3 – Зоны активации, каналы в стальной матрице

Вокруг каналов, имеющих размер преимущественно около 5–10 мкм, существует зона пониженной травимости, обусловленная присутствием в порошковой композиции никеля, который изменяет

коррозионную стойкость участков микрошлифа и позволяет тем самым более точно определить зоны активации и их распределение. Сами зоны пониженной травимости, по нашему мнению, близки к размеру частиц, которые перемещались в матричном материале. После прохождения частицы порошковой композиции каналы практически полностью схлопываются, что подтверждают данные и других исследований [4].

При анализе результатов высокотемпературного борирования в порошковой среде Besto-Vor с предварительной модификацией СПГ подтверждаются практически все те же выводы, что и для низкотемпературного борирования.

Однако, поскольку при более высокой температуре образуется большая толщина слоя, соответственно более развитая структура слоя, зафиксированы более подробно ее изменения. В частности, изменилась морфология слоя, иглоподобность практически исчезла (рисунок 4, б, в), изменилось соотношение высокобористой и низкобористой фаз, что четко видно на микроструктуре (рисунок 4, а): более темный участок от поверхности микрошлифа – высокобористая фаза FeB, а светлый участок ниже – низкобористая фаза Fe₂B. МикродюрOMETРИЧЕСКИЙ анализ такой вывод полностью подтверждает (рисунок 5).

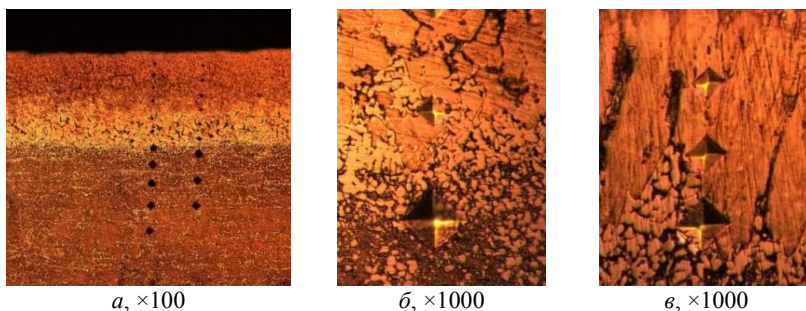
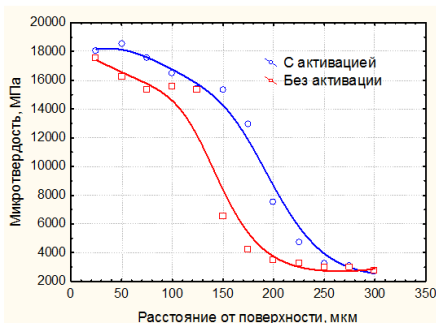
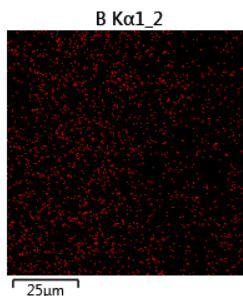


Рисунок 4 – Микроструктура образцов стали У8 после высокотемпературного борирования в порошковой среде Besto-Vor с предварительной активацией динамической прошивкой (а, б) и без предварительной активации (в)



а



б

Рисунок 5 – Распределение микротвердости после высокотемпературного борирования с предварительной активацией динамической прошивкой (*а*); изображение в характеристическом излучении, карта распределения бора (*б*)

Выводы. В результате выполненной работы исследованы особенности структурообразования диффузионных слоев, полученных по комплексной технологии, включающей термодиффузионное низкотемпературное и высокотемпературное борирование с предварительной обработкой, заключающейся в динамической прошивке порошковой композицией поверхности образца. В обоих вариантах борирования при предварительной модификации СПГ порошковой композицией происходит прирост толщины слоя на 20–50 %, слой получается более компактный с меньшим количеством пор в подборидной зоне, снижается хрупкость и повышается адгезия, определенная по отпечатку от вдавливания алмазного наконечника твердомера. Площадь зоны трещинообразования при формировании отпечатка от вдавливания на твердомере Роквелла снижается на 25–40 %.

Список литературы

1. **Eric J. Mittemeijer.** Thermochemical surface engineering of steels / Eric J. Mittemeijer, Marcel A. J. Somers // Woodhead publishing series in metals and surface engineering: Number 62. – Elsevier. 2015. – 792 p.
2. **Крукович, М.Г.** Пластичность борированных слоев / М.Г. Крукович, Б.А. Прусаков, И.Г. Сизов. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 384 с.

3. M. Kulka. Current trends in boriding: Techniques: Springer Nature, Switzerland, 2019. – 282 c.

4. The physics of superdeep penetration phenomenon / J. Owsik, K. Jach, S. Usherenko [and other] // *Jornal of Technical Physics, J. Tech. Phys.*, 2008. – Vol. 49. – № 1. – P. 3–25.

References

1. Eric J. Mittemeijer. Thermochemical surface engineering of steels / Eric J. Mittemeijer, Marcel A. J. Somers // Woodhead publishing series in metals and surface engineering: Number 62. – Elsevier. 2015. – 792 p.

2. Krukovich, M.G. *Plastichnost' borirovannyh sloev* [Plasticity of borated layers] / M.G. Krukovich, B.A. Prusakov, I.G. Sizov. – Moscow: FIZMATLIT Publ., 2010. – 384 p.

3. M. Kulka. Current trends in boriding: Techniques: Springer Nature, Switzerland, 2019. – 282 c.

4. The physics of superdeep penetration phenomenon / J. Owsik, K. Jach, S. Usherenko [and other] // *Jornal of Technical Physics, J. Tech. Phys.*, 2008. – Vol. 49. – № 1. – P. 3–25.

Поступила 28.08.2020

Received 28.08.2020

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ФОСФОГИПСЕ

Н.В. ЗЫК, канд. хим. наук, **А.Г. СЛУЦКИЙ**, канд. техн. наук,
И.Л. КУЛИНИЧ, **В.И. ГЛУХОВСКИЙ**, канд. техн. наук
Белорусский национальный технический университет

Проведены исследования по установлению характера включений соединений РЗЭ в структуру фосфогипса, а также проведена количественная оценка этого явления на основании результатов комплексного физико-химического исследования систем $\text{LnF}_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{LnPO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Установлены химический состав и характер включения соединений РЗЭ в состав фосфогипса.

Ключевые слова: осаждение редкоземельных элементов, структура фосфогипса, количественная оценка, комплексный термогравиметрический анализ.

DISTRIBUTION OF RARE EARTH COMPOUNDS ELEMENTS IN PHOSPHOGYPSE

N.V. ZYK, Ph. D in Chemistry Science, **A.G. SLUTSKY**, Ph. D in Technical Science, **I.L. KULINICH**, **V.I. GLUKHOVSKY**, Ph. D in Technical Science
Belarusian National Technical University

The researches on installation of a character of inclusions of rare earth compounds in a structure phosphogypsum were conducted, and also the quantitative evaluation of this phenomenon on the basis of results obtained on complex physical and chemical research of systems $\text{LnF}_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{LnPO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ was conducted. Chemical composition of these compounds and nature of their inclusion into phosphogypsum has been determined.

Keywords: deposition of rare earth elements, structure of phosphogypsum, quantitative assessment, complex thermogravimetric analysis.

Для установления механизма включения редкоземельных элементов (РЗЭ) в состав фосфогипса методом рентгенофазового анализа проведено исследование систем состава $\text{LaPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}\text{-CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и

$\text{LaF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в широком концентрационном интервале с шагом 10 % масс. по содержанию соединений РЗЭ. Фазовый состав и параметры элементарных ячеек полученных осадков контролировали рентгенографическим методом.

В результате исследования указанных систем не установлено наличия химического взаимодействия или образования твердых растворов при кристаллизации осадков из сульфатно-фосфатных растворов. Линии рентгенограмм исследуемых образцов не претерпевают никаких смещений, что свидетельствует об отсутствии любых замещений ионов Ca^{2+} на La^{3+} в структуре дигидрата сульфата кальция.

Полученные результаты согласуются с результатами работы [1], в которой указывается на отсутствие химического взаимодействия или образования твердых растворов в системе $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что в процессе производства экстракционной фосфорной кислоты в дигидратном режиме редкоземельные элементы не входят непосредственно в структуру дигидрата сульфата кальция в виде изоморфной примеси.

На основании собственных экспериментальных и имеющихся литературных данных исследован механизм кристаллизации дигидрата сульфата кальция с внедрением примесей РЗЭ.

Анализ химического состава фосфогипса, полученного из апатитового концентрата, показывает, что он содержит более 92–95 % масс. дигидрата сульфата кальция. Кроме того, предварительными исследованиями было установлено, что в состав фосфогипса входят примеси, такие как неразложившийся апатит, соли гексафторокремниевой, фосфорной и серной кислот, железа, алюминия и редкоземельных элементов.

Результаты проведенного анализа различных проб фосфогипса ПРУП «Гомельский химический завод» представлены в таблице 1.

Для определения содержания каждого из указанных в таблице 1 компонентов (в пересчете) проводили серию из трех опытов. В качестве результата анализа принимали значение исследуемого параметра, которое являлось средним арифметическим из трех сходящихся определений.

Таблица 1 – Химический состав фосфогипса, % масс.

CaO	SO ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	F	K ₂ O + + Na ₂ O	ΣРЗЭ
31,8	44,6	0,41	0,33	0,78	2,32	0,42	0,11	0,60
31,7	44,7	0,42	0,34	0,79	0,87	0,24	0,10	0,54
31,8	44,6	0,43	0,31	0,74	1,12	0,34	0,08	0,61

Результаты проведенных исследований согласуются с данными рентгенофазового анализа – основной кристаллической фазой в составе фосфогипса является дигидрат сульфата кальция.

При исследовании проб фосфогипса методом оптической микроскопии в проходящем свете установлено, что они представлены друзами (до 1 мкм) и сростками кристалликов (до 0,2 мкм) таблитчатого и призматического габитуса, а размеры кристаллов фосфогипса колеблются от 20×10 до 600×80 мкм при толщине 3–10 мкм. При такой толщине кристаллы, по существу, прозрачные, но в их составе в виде непрозрачных частиц имеются различные примеси (рисунки 2, 3), имеющие максимальную длину по наибольшей оси 10–40 мкм.

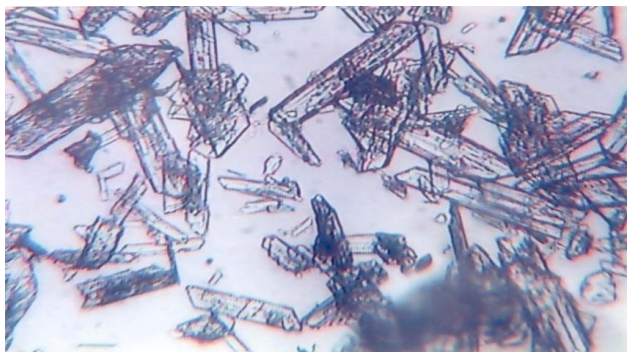


Рисунок 2 – Фотография кристаллов фосфогипса в проходящем видимом свете (увеличение ×350)

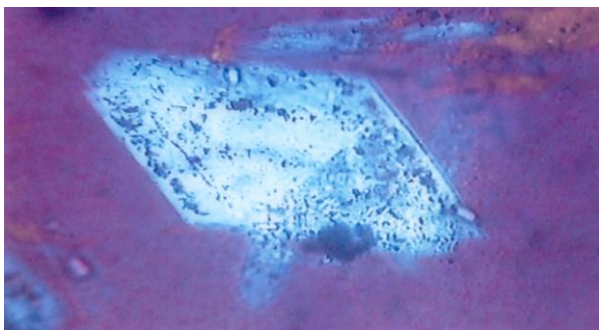


Рисунок 3 – Фотография фрагмента фосфогипса в проходящем поляризованном свете (увеличение $\times 500$)

Как видно из рисунка 3, на поверхности кристалликов имеются мелкие частицы (темные включения), рассеивающие свет. Исследуемые образцы легко раздавливались. Установлено, что большинство кристаллов фосфогипса однородно по показателям преломления, что было обнаружено иммерсионным методом. Показатели преломления исследуемых кристаллов в разных оптических плоскостях составляли: плоскость Ng – 1,527; плоскость Np – 1,524; плоскость Ng-Np – 0,03. В отобранных пробах обнаружено большое количество двойников стрелчатой формы. На поверхности дигидрата сульфата кальция видны тонкие и мелкие складки или бороздки разного размера, располагающиеся вдоль кристалла.

На рисунке 4 представлен кристалл фосфогипса, выделенный в исследуемой системе. Форма этой частицы характерна для данных условий кристаллизации. Частица имеет огранку, типичную для монокристаллов данной соли. Однако видно, что эта частица не является монокристаллом, а представляет собой сросток множества кристаллов, принявших форму монокристалла. Очевидно, что при кристаллизации гипса имеет место явление кристалломимикрии, которое применительно к исследуемому образцу и состоит в том, что агрегация и срастание кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ происходит так, что при дорастивании сросшихся кристаллов формируется тело, внешне неотличимое от монокристалла. Для кристалломимикрии необходимо, как известно, чтобы при слипании кристаллов они ориентировались так, чтобы кристаллическая решетка одного из

них являлась когерентным продолжением решетки других кристаллов. В местах же выхода поверхности контакта кристаллов на внешнюю поверхность агрегата должны сформироваться активные центры роста, обеспечивающие достраивание агрегата до тела правильной формы. В промышленных условиях при кристаллизации фосфогипса в экстракторе начинается интенсивное укрупнение частиц, причем происходит это не только за счет молекулярного роста кристаллов, но и в результате агрегирования. По-видимому, это связано с тем, что после добавления затравочных кристаллов на них происходит сглаживание ростовых дефектов на гранях кристаллов. Грани становятся плоскими и вероятность прочного контакта каждого кристалла с соседними кристаллами возрастает. Вследствие этого и происходит укрупнение кристаллов фосфогипса из-за образования агрегатов.

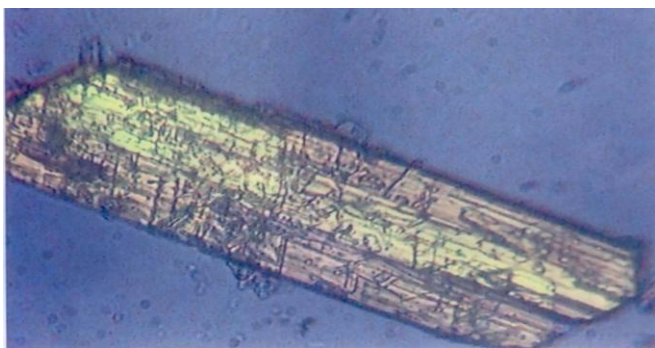


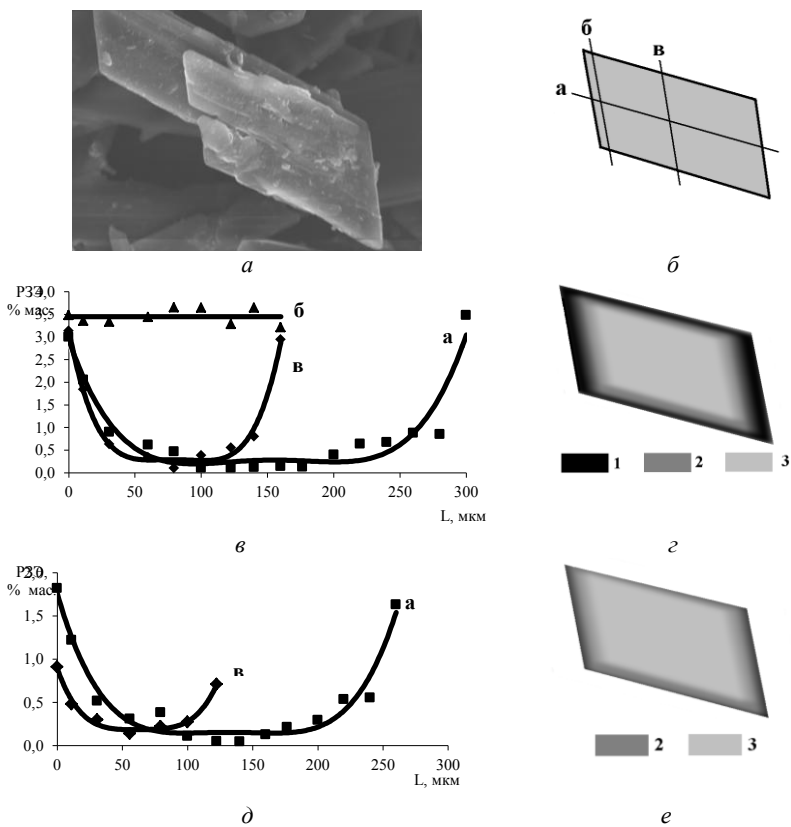
Рисунок 4 – Фотография кристалла фосфогипса в проходящем поляризованном свете (увеличение $\times 750$)

Грани кристаллов фосфогипса, как видно из рисунков 2–4, имеют нерегулярный рельеф с элементами размером до нескольких мкм. Срастание кристаллов происходит путем образования кристаллизационных мостов вокруг элементов рельефа, имеющих наибольший размер. На каждой контактирующей грани формируется множество кристаллизационных мостов, которые разрастаются вдоль зазора до тех пор, пока не сольются с соседними мостами или не достигнут краев поверхности контакта. При срастании мостов между ними образуются включения маточного раствора, изолиро-

ванные от среды, окружающей сросток. При этом количество оклюдированного маточного раствора оказывается тем большим, чем более крупными стали сростки.

Одной из основных характеристик исследуемого процесса включения примесей РЗЭ в состав фосфогипса является коэффициент захвата РЗЭ, который возрастает по мере увеличения размера кристаллов гипса. Как известно, вершины и ребра кристалла находятся в лучших условиях роста, поэтому выступы новых слоев образуются именно здесь [2, 3]. При достаточном сближении этих выступов нарастающие слои могут перекрывать в середине грани маточный раствор. Чем больше размер растущего кристалла, тем выше может оказаться и разница концентраций примесей в различных местах одной и той же грани, а, следовательно, тем более вероятен несовершенный рост кристалла и тем больше примесей он захватывает при своем росте. Именно этим несовершенным ростом можно объяснить наблюдаемое, особенно в крупных кристаллах, повышенное содержание РЗЭ, помутнение за счет включений маточного раствора, штриховатость и ступенчатость граней. Исследования фосфогипса методом электронной микроскопии показало, что основная часть РЗЭ в фосфогипсе содержится на торцевых гранях (на рисунке 3 в проходящем поляризованном свете отчетливо видны включения минеральных зерен). В процессе исследования шлифа кристалла фосфогипса методом растровой электронной микроскопии установлено, что соединения РЗЭ в фосфогипсе распределены неоднородно. Максимальное количество РЗЭ наблюдается в поверхностном слое сульфата кальция.

С целью обнаружения соединений РЗЭ в поверхностном слое фосфогипса он был обработан азотной кислотой. В процессе обработки фосфогипса наблюдалось послышное растворение кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которое приводило к открытию «замурованных» примесей, в том числе и соединений РЗЭ, при этом фосфаты РЗЭ переходили в раствор. На рисунке 5 представлены результаты исследования распределения соединений РЗЭ в шлифе кристалла фосфогипса, обработанного азотной кислотой. Полученные результаты свидетельствуют о том, что основное количество РЗЭ в фосфогипсе содержится в поверхностном слое сульфата кальция.



a – изображение сканированного шлифа кристаллов (150×300 мкм);
б – схема профилей (*a*–*в*) в шлифах кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
в, *д* – концентрационные кривые РЗЭ по профилям (сумма РЗЭ);
з, *е* – схема распределения РЗЭ в шлифах кристаллов
 (1 – до 5 % мас., 2 – 1–5 % мас., 3 – менее 1 % мас.);
в, *з* – исходный фосфогипс; *д*, *е* – фосфогипс, обработанный азотной кислотой)
 Рисунок 5 – Распределение соединений РЗЭ в шлифах кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Неравномерное распределение включений солей РЗЭ в фосфогипсе по кристаллу можно объяснить следующим образом. При медленной кристаллизации из слабо пересыщенных растворов истинное равновесие между кристаллами и раствором не наступает, поскольку в каждый момент времени соли РЗЭ будут равновесно распределяться только между поверхностным слоем кристалла и

маточным раствором, содержание РЗЭ в котором непрерывно изменяется из-за их захвата кристаллизующимся веществом. В пересыщенном по сульфату кальция фосфорнокислом растворе присоединение к торцу ступени сульфата кальция происходит столь быстро, что скорость движения торца по грани при относительно малых пересыщениях может достигать больших значений. При этом наблюдается высокая чувствительность движения ступеней в присутствии микропримесей (солей РЗЭ). Примесь, не образующая твердых растворов с кристаллизантом (к таким примесям в частности относятся фториды и фосфаты РЗЭ), накапливается на торцах ступеней, препятствуя их движению. Далее, если торец ступени молекулярно однородный и его движение является результатом образования цепей молекул, разрастающихся вдоль торца, то одна молекула примеси, закрепившаяся на конце цепи, может надолго задержать движение всей ступени. По-видимому, такие задержки являются причиной замедления роста торцевых ступеней гипса.

Кроме того, медленно растущие грани замедляют свой рост в присутствии быстро растущих граней из-за перетекания частиц по адсорбционному слою в энергетически более выгодные для встраивания места. Иначе говоря, вероятность закрепления частиц на энергетически менее выгодных местах уменьшается в присутствии более выгодных мест. Следовательно, наличие на растущей поверхности незавершенного слоя должно сдерживать образование нового слоя, а наличие незавершенного ряда – сдерживать образование нового ряда.

Заключение. Для обоснования способа извлечения лантаноидов из фосфогипса в раствор необходимо установление состава и распределения соединений РЗЭ в фосфогипсе. В работе исследовано осаждение соединений РЗЭ в модельной системе, исключаящей наличие малорастворимой твердой фазы, при неизменной концентрации в ней основных компонентов (Ln , F , PO_4^{3-}), что соответствовало условиям промышленного производства экстракционной фосфорной кислоты. Установлено, что содержание указанных компонентов в жидкой фазе реальных систем, образующихся при разложении апатитового концентрата серной кислотой, практически не отличается от модельного. Комплексный термогравиметрический анализ синтезированных соединений РЗЭ позволил обосновать наличие в осадке гидратированных фосфатов и фторидов лантаноидов,

содержащих 0,5–2 моль молекул воды. Исследование методом рентгенофазового анализа модельных систем $\text{LaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{LaF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ позволили сделать вывод, что в процессе производства экстракционной фосфорной кислоты в дигидратном режиме редкоземельные элементы не входят непосредственно в структуру дигидрата сульфата кальция в виде изоморфной примеси.

Результаты исследования фосфогипса методом растровой электронной микроскопии показали, что основная часть соединений РЗЭ содержится на торцевых гранях. При количественном анализе по профилям вдоль и поперек различных граней шлифов кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (в том числе после обработки фосфогипса азотной кислотой) установлено, что соединения РЗЭ в фосфогипсе распределены неоднородно – максимальное их количество наблюдается в поверхностном слое кристалла сульфата кальция.

Список литературы

1. Характер включения РЗЭ цериевой подгруппы в структуру кристаллогидратов сульфата кальция / Н.Н. Бушуев [и др.] // Журнал прикладной химии. – 1988. – № 10. – С. 2153–2158.

2. Технология фосфорных и комплексных удобрений: Учеб. пособие для высш. учеб. заведений / Под ред. С.Д. Эвенчика, А.А. Бродского. – М.: Химия, 1987. – 463 с.

3. Зык, В.В. Термодинамическое изучение процессов осаждения и растворимости $\text{Ln}(\text{OH})_3$, $\text{LnF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{LnPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (где Ln – La, Ce, Nd) / В.В. Зык, Г.И. Новиков // Труды БГТУ. Сер. III: Химия и технология неорганических материалов и веществ. – 2004. – Вып. XI. – С. 74–77.

References

1. *Harakter* vklyucheniya RZE cerievoj podgruppy v strukturu kristallogidratov sulfata kal'ciya [The nature of the inclusion of REE cerium subgroup in the structure of crystalline hydrates of calcium sulfate] / N.N. Bushuev [et al.] // *Zhurnal prikladnoj himii = Journal of Applied Chemistry*. – 1988. – No. 10. – P. 2153–2158.

2. Tekhnologiya fosfornyh i kompleksnyh udobrenij: Ucheb. posobie dlya vyssh. ucheb. Zavedenij [Phosphate and Complex Fertilizer Technology: A Textbook for Higher Education] / Pod red. S.D. Evenchika, A.A. Brodskogo. – Moscow: Himiya Publ., 1987. – 463 p.

3. Zyk, V.V. Termodinamicheskoe izuchenie processov osazhdeniya i rastvorimosti $\text{Ln}(\text{OH})_3$, $\text{LnF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ i $\text{LnPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (gde Ln – La, Ce, Nd) [Thermodynamic study of the precipitation and solubility of $\text{Ln}(\text{OH})_3$, $\text{LnF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{LnPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (where Ln is La, Ce, Nd)] / V.V. Zyk, G.I. Novikov // *Trudy BGTU. Ser. III: Himiya i tekhnologiya neorganicheskikh materialov i veshchestv = Proceedings of BSTU. Ser. III: Chemistry and technology of inorganic materials and substances.* – 2004. – Vyp. XI. – С. 74–77.

Получена 07.09.2020

Received 07.09.2020

ПРИМЕНЕНИЕ АЗОТИРОВАНИЯ СПЕЦИАЛЬНЫХ СТАЛЕЙ В УСЛОВИЯХ НЕСТАЦИОНАРНОГО НАГРЕВА

Е.К. ПАЦЕКО, А.В. КОВАЛЬЧУК, канд. техн. наук
Белорусский национальный технический университет

Установлено, что азотирование с применением термоциклирования позволяет интенсифицировать скорость формирования диффузионного слоя, а также повысить свойства слоя по сечению образца. С увеличением количества теплосмен происходит повышение толщины нитридной зоны (до 80 мкм), за счет чего микротвердость от поверхности по толщине диффузионного слоя остается на высоком уровне. За равный промежуток времени при термоциклировании образуется на 15–20 % большая толщина термодиффузионного слоя, чем при стационарном режиме.

Ключевые слова: азотирование, термоциклирование, формирование диффузионного слоя, микротвердость.

APPLICATION OF NITROGENING SPECIAL STEELS IN CONDITIONS OF NON-STATIONARY HEATING

E.K. PATSEKO, A.V. KOVALCHUK, Ph. D in Technical Science
Belarusian National Technical University

It was established that processes of nitriding under conditions of thermal cycling allow to intensify the rate of the diffusion layer formation and to increase the properties of layer across the sample cross-section. With an increase in number of heat transfers we have increase of the nitride zone thickness (up to 80 microns), due to which the microhardness from surface along the thickness of diffusion layer remains at a high level. For equal period of time thermal cycling produced on 15–20 % greater thickness of the thermodiffusion layer then on stationary condition.

Keywords: nitriding, thermal cycling, formation of a diffusion layer, microhardness.

Введение. Широко используемые процессы химико-термической обработки металлов и сплавов, основанные на однократном нагреве и охлаждении, являются наиболее распространенными и обработан-

ными в промышленном производстве, однако зачастую не обеспечивают требуемые окончательные свойства сплавов. Недостатком стационарных процессов является их ограниченное влияние на микро- и субструктуру сплава, а, следовательно, на комплекс эксплуатационных свойств готового изделия. Термоциклирование может быть применено для железоуглеродистых сплавов и осуществляться в температурном диапазоне без полиморфных превращений, что соответствует традиционным температурам азотирования сталей. Температурный градиент, получаемый в процессе термоциклирования, создает значительные растягивающие термические растяжения, способствующие интенсификации процессов диффузии и, следовательно, скорости формирования и роста диффузионного слоя.

Процессы низкотемпературного азотирования также получили широкое распространение, поскольку после них не происходит разупрочнения сердцевины стального изделия и не требуется дополнительная термическая обработка. Однако на сегодняшний день такие процессы не реализуют всех потенциальных возможностей для повышения их эффективности, интенсификации и снижения себестоимости продукции. В связи с этим оптимизация классического процесса азотирования и сокращение времени насыщения в несколько раз при увеличении толщины диффузионного слоя без снижения физико-механических характеристик является актуальной задачей металловедения [1].

В настоящей работе исследовано влияние циклического нагрева при азотировании сталей на толщину, структуру и свойства азотированного слоя.

Материалы и методики исследований. Азотирование проводили на установке ФТИ 0.361 на кафедре «Материаловедение в машиностроении» БНТУ. Режимы процесса ИПА: напряжение разряда – 460 В; сила тока – 16 А; рабочее давление – 200 Па. В качестве рабочей среды использовали газовые смеси, состоящие из баллонного азота (ГОСТ 9293-74, сорт первый, повышенной чистоты), баллонного аргона (ГОСТ 10157-79, высший сорт), водорода технического (марка А, вырабатывается автономно из бидисциплированной воды по ТУ 6-09-2502-77).

Исследования структуры термодиффузионных слоев проводили на оптических микроскопах Neophot-21 и Альтами МЕТ 3М, осна-

щенных цифровыми видеокамерами. Для выявления структуры использовали стандартные металлографические реактивы.

Результаты и их обсуждение. Температурный интервал термоциклирования при циклическом азотировании инструментальных сталей представляет собой нагрев до 600 °С, выдержку в течение 2 ч и обработку в печи при температуре 400 °С с последующей выдержкой 1 ч (режим 1). Режим 2 заключался в нагреве до 600 °С, выдержке 1 ч и охлаждении в печи до температуры 400 °С с выдержкой в течение 1,5 ч. Режим 3 представляет собой нагрев до 600 °С с выдержкой 0,5 ч и охлаждение в печи до 400 °С с выдержкой 0,5 ч. Продолжительность для всех режимов циклического азотирования составила 8 ч.

После проведения стационарного процесса азотирования при 600 °С в течение 8 ч получили термодиффузионный слой толщиной 110 мкм, микроструктура которого представлена на рисунке 1. Толщину слоя можно определить только по микротвердости, которая имеет свой максимум 1150 HV0.1 на поверхности, а далее идет резкое падение по толщине слоя. Толщина зоны внутреннего азотирования составляет 40 мкм.

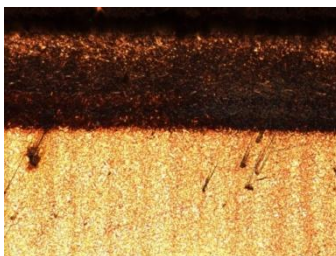


×200

Рисунок 1 – Микроструктура термодиффузионного азотированного слоя на стали 4X5MFC после стационарного насыщения 600 °С, 8 ч

На рисунке 2 представлена микроструктура стали 4X5MFC после термоциклирования по режиму 1 с тремя термоциклами. Результат фактически не отличается от стационарного режима.

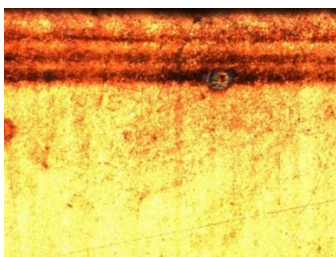
Установлено, что термоциклирование с частотой теплосмен реже, чем 6 за 8 часов, не оказывает значительного интенсифицирующего действия на процесс ионно-плазменного азотирования.



×200

Рисунок 2 – Микроструктура термодиффузионного азотированного слоя на стали 4X5MFC, полученного в результате ИПА с тремя термоциклами

Проведение термоциклирования по режиму 2 с количеством теплосмен, равным 4, показывает отличительные особенности от стационарного режима уже на микроструктуре (рисунок 3). В результате этого термоциклического азотирования формируются композиционные нитридные слои с чередующимися прослойками высокоазотистых и низкоазотистых фаз и азотистого феррита. Толщина слоя составляет 124 мкм. Микротвердость меняется более плавно по толщине слоя, что достигается за счет увеличения зоны внутреннего азотирования, равной уже 60 мкм.

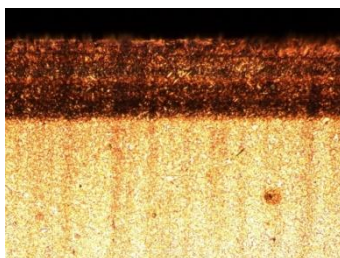


×200

Рисунок 3 – Микроструктура термодиффузионного азотированного слоя на стали 4X5MFC, полученного в результате ИПА с 4 термоциклами

На рисунке 4 изображена микроструктура термодиффузионного слоя, образованного при термоциклическом азотировании с 6 термоциклами. Структура слоя опять же слоистая, однако, представляет собой более тонкие равномерные слои. Общая толщина слоя в

этом случае составляет 138 мкм, из которой 80 мкм занимает зона внутреннего азотирования.



×200

Рисунок 4 – Микроструктуры термодиффузионного азотированного слоя на стали 4X5MFC, полученного в результате ИПА с 6 термоциклами

Установлено, что за равный промежуток времени (8 ч) при термоциклировании формируется на 15–20 % большая толщина термодиффузионного слоя.

На рисунке 5 изображен график распределения микротвердости по толщине азотированного слоя после термоциклических процессов, который показывает, что при уменьшении длительности полуциклов в процессах, заканчивающихся рассасыванием, микротвердость непрерывно и существенно возрастает.

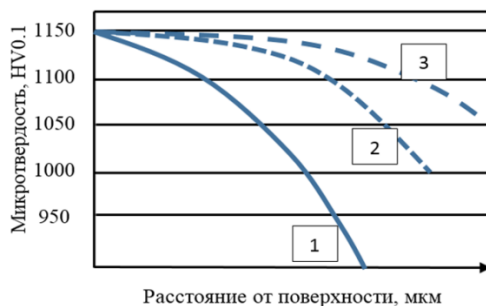


Рисунок 5 – Распределение микротвердости по диффузионному слою

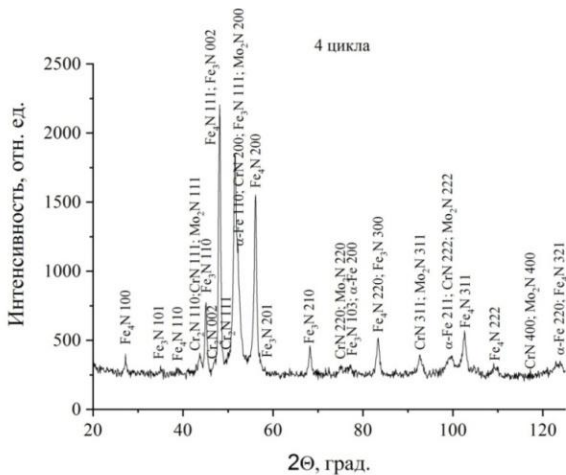
Наиболее низкие значения микротвердости по толщине азотированного слоя наблюдаются после термоциклического азотирования с наибольшей продолжительностью полуциклов (режим 1) на ста-

дии насыщения и деазотирования. С уменьшением продолжительности полуциклов микротвердость диффузионного слоя растет и достигает максимального значения при полуциклах по 0,5 ч.

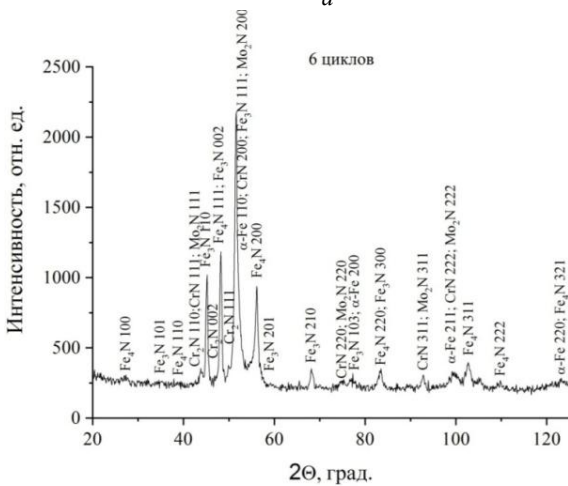
Максимальное повышение микротвердости в азотированном слое наблюдается также после термоциклического азотирования с продолжительностью полуциклов согласно режиму 2 и режиму 3. Это связано с более интенсивным процессом насыщения образцов азотом за счет образования в азотированном слое зоны азотистого эвтектоида, появление которого при деазотировании ускоряет этот процесс и, соответственно, ускоряет процесс азотирования на последующей стадии насыщения, а также вследствие измельчения зерна в слое при термоцикле.

Установлено, что микротвердость на поверхности слоя после всех режимов одинаковая, однако характер распределения вглубь металла отличается: стационарный режим – резкое падение микротвердости по толщине слоя, термоциклирование – с увеличением количества теплосмен идет увеличение толщины нитридной зоны, имеющей более высокую твердость, что позволяет поддерживать высокую твердость по всей толщине диффузионного слоя.

Для определения и сравнения фазового состава диффузионных слоев на стали 4X5MФС после различных режимов азотирования был проведен рентгеноструктурный анализ дифрактограмм, представленных на рисунках 6, 7. Фазовый состав диффузионных слоев включает в себя нитридные фазы Fe_4N , Fe_3N , CrN , Cr_2N , Mo_2N и α -Fe. Качественный состав при стационарном режиме и режимах термоциклирования одинаковый, однако, количественный отличается, что позволяет судить о свойствах получаемых слоев. После стационарного режима и термоциклирования в 6 циклов преобладают нитридные фазы CrN , Fe_3N , Mo_2N , а после термоциклирования в 4 цикла – Fe_4N , Fe_3N . В таблице 1 представлены некоторые характеристики упрочняющих фаз, присутствующих в слоях, что позволяет судить о свойствах последних. Главное отличие состоит в том, что после термоциклирования в 6 циклов преобладающими являются такие фазы как CrN и Mo_2N , микротвердость которых выше, чем у преобладающих фаз при 4 циклах.



a



b

Рисунок 6 – Фрагменты рентгеновских дифрактограмм СоКа от поверхности стали 4Х5МФС, подвергнутой ИПА:
a – 4 цикла; *b* – 6 циклов

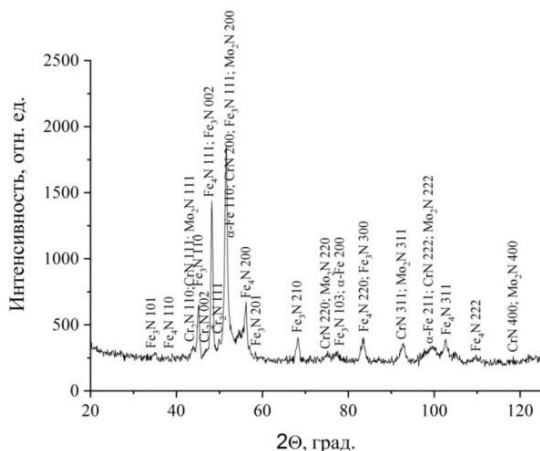


Рисунок 7 – Фрагменты рентгеновских дифрактограмм СоКа от поверхности стали 4Х5МФС, подвергнутой ИПА: стационарный процесс

Таблица 1 – Некоторые упрочняющие фазы на поверхности углеродистой и легированной стали после ХТО

Фаза	Элементарная ячейка	Структурный тип	Содержание неметалла (н.э.), масс. %	Микротвердость, ГПа
Fe ₄ N	куб.	Fe ₄ N	5,9	7,0–8,0
Fe ₃ N	гекс.	Co ₂ N	7,7	4,5–6,0
CrN	куб.	NaCl	21,2	10,8
Cr ₂ N	гекс.	–	11,9	15,7
Mo ₂ N	куб.	NaCl	6,8	6,3

Заключение. Таким образом, установлено, что при термоциклировании с частотой менее 1 термоцикла в час толщина слоя практически не отличается от стационарного режима и составляет 110–120 мкм (за 8 ч).

Установлено, что азотирование с применением термоциклирования в условиях печного нагрева позволяет интенсифицировать диффузию азота, скорость формирования диффузионного слоя, а также повысить свойства диффузионного слоя по сечению и на поверхности стали. Тем самым за равный промежуток времени (8 ч) при термоциклировании формируется на 15–20 % большая толщина термодиффузионного слоя.

При термоциклировании образуются термодиффузионные слои композиционного типа, тогда как при стационарном режиме слой на микроструктуре мало отличим от металла, не подвергнутого обработке. Определить толщину такого слоя можно по изменению микротвердости от поверхности вглубь металла.

Микротвердость на поверхности слоя после всех режимов одинаковая, однако характер распределения вглубь металла отличается: при стационарном режиме наблюдается резкое падение микротвердости по толщине слоя (толщина нитридной зоны 40 мкм) при термоциклировании – с увеличением количества теплосмен происходит увеличение толщины нитридной зоны (до 80 мкм), имеющей более высокую твердость, за счет чего микротвердость от поверхности по толщине диффузионного слоя остается на высоком уровне.

Установлено, что после термоциклического азотирования за счет увеличения нитридной зоны уменьшается количество хрупкой фазы, что, как следствие, повышает коррозионную стойкость и износостойкость.

Интенсификация процессов достигается за счет градиента температуры и термических напряжений в поверхностном слое стального изделия; формирования растягивающих напряжений на поверхности во время стадии охлаждения образца, интенсивности теплосмен в единицу времени (не менее 8 раз за 8 ч) при одинаковой общей продолжительности насыщения [2, 3].

Список литературы

1. Применение циклического нагрева при азотировании легированных инструментальных сталей / Г.А. Ткаченко [и др.] // *Металлургия* : Республ. межведом. сб. науч. тр. / редкол.: И. А. Иванов (гл. ред.) [и др.]. – Минск : БНТУ, 2019. – Вып. 40. – С. 179–188.

2. Кидин, И.Н. Влияние дефектов структуры аустенита на диффузию углерода / И.Н. Кидин, В.И. Андрюшечкин, В.А. Волков // *Изв. вузов. Черная металлургия*. – 1969. – № 11. – С. 132–135.

3. Ворошнин, Л.Г. Теория и практика получения защитных покрытий с помощью ХТО / Л.Г. Ворошнин, Ф.И. Пантелеенко, В.М. Константинов. – Минск : ФТИ НАН Беларуси, 2001. – 148 с.

References

1. *Primenenie ciklicheskogo nagreva pri azotirovanii legirovannykh instrumental'nykh stalej* [Application of cyclic heating for nitriding alloyed tool steels] / G.A. Tkachenko [et al.] // *Metallurgiya: respublikanskij mezhvedomstvennyj sbornik nauchnykh trudov = Metallurgy: republican interdepartmental collection of scientific papers.* – Minsk: BNTU Publ., 2019 – Vyp. 40. – P. 179–188.

2. *Kidin, I.N. Vliyanie defektov struktury austenita na diffuziyu ugleroda* [Influence of structural defects of austenite on carbon diffusion] / I.N. Kidin, V.I. Andryushechkin, V.A. Volkov // *Izv. vuzov. Chernaya metallurgiya = Proceedings of higher educational institutions. Ferrous metallurgy.* – 1969. – No. 11. – P. 132–135.

3. *Voroshnin, L.G. Teoriya i praktika polucheniya zashchitnykh pokrytij s pomoshch'yu HTO* [Theory and practice of obtaining protective coatings using thermal chemical treatment] / L.G. Voroshnin, F.I. Panteleenko, V.M. Konstantinov. – Minsk: FTI NAS Belarus Publ., 2001. – 148 p.

Поступила 21.08.2020

Received 21.08.2020

РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУР ПЛАВЛЕНИЯ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ni-Cr-La-Si ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МИШЕНЕЙ

В.А. ЗЕЛЕНИН, д-р техн. наук
ГНУ «Физико-технический институт НАН Беларуси»,
А.Д. ГЛАДИНОВ
Белорусский национальный технический университет

Получено уравнение для расчета температур плавления высококремнистых эвтектик в системах РЗМ–Si. Показано, что сплавы системы Ni–Cr–La–Si, содержащие 30 мас. % La и до 40 мас. % Si, имеют температуру плавления (затвердевания) ниже температуры фазового перехода β -NiSi₂ → α -NiSi₂. Отсутствие фазовых превращений позволяет предотвратить растрескивание заготовок мишеней при их изготовлении методом литья.

Ключевые слова: сплавы системы РМЗ–Si, расчет температур плавления, эвтектические составы, литье мишеней, трещиностойкость.

CALCULATION OF MELTING TEMPERATURES OF ALLOYS Ni-Cr-La-Si SYSTEMS FOR TARGETS

V.A. ZELENIN, Dr. of Engineering Sciences
Physical-Technical Institute of the NAS of Belarus,
A.D. GLADINOV
Belarusian National Technical University

An equation for calculating the melting temperatures of high–silicon eutectic in REM-Si systems is obtained. It is shown that alloys of the Ni–Cr–La–Si system containing 30 wt % La and up to 40 wt. % Si, have a melting point (solidification) lower than the phase transition temperature β -NiSi₂ → α -NiSi₂. The absence of phase transformations allows to prevent cracking of target blanks during their production by casting.

Keywords: alloys of the RMZ-Si system, calculation of melting points, eutectic compositions, casting of targets, crack resistance.

Введение. Известно, что сложные композиции, состоящие из двух или более фаз, к которым относятся многокомпонентные сплавы, наиболее стабильны, если они находятся в состоянии эвтектики.

Такие структуры не подвержены химическому распаду, обладают прочной межфазной связью, имеют высокую термическую стабильность. Перевод структуры в состояние эвтектики путем соответствующего выбора компонентов и соблюдения определенного их соотношения обеспечивает также равенство химических потенциалов компонентов системы.

Основными требованиями, которые предъявляются к мишеням для магнетронного распыления, являются однородная мелкозернистая структура сплава, низкая пористость, отсутствие трещин и неметаллических включений. Используемые в настоящее время резистивные сплавы и мишени из них в качестве основных компонентов содержат силициды хрома, имеющие значительно более высокое удельное сопротивление по сравнению с силицидами большинства металлов. Наиболее широко для нанесения резистивных пленок используются сплавы системы Cr–Ni–Si [1]. Однако мишени из них, полученные методами порошковой металлургии, как правило, содержат большое количество кислорода, имеют высокую пористость и неупорядоченную структуру и вследствие этого не удовлетворяют вышеперечисленным требованиям.

Задача повышения литейных свойств силицидных сплавов может быть решена как путем использования сплавов эвтектических составов, так и путем снижения температур плавления-кристаллизации сплавов за счет их легирования более легкоплавкими компонентами, образующими эвтектики с хромом, никелем и с кремнием. Как было показано в работе [2], данным требованиям наиболее соответствуют редкоземельные металлы (РЗМ), а именно, Се и La, особенностями которых являются сравнительно невысокие температуры плавления (795 и 920 °С соответственно) и разнообразие типов взаимодействия между ними и кремнием.

Для поиска эвтектических составов в тройных системах необходимы данные по двойным системам, анализ которых показал, что из 14-ти диаграмм систем РЗМ–Si в настоящее время построены только две, а именно, диаграммы Се–Si и Pr–Si [3]. В работе [4] нами был рассмотрен метод расчета концентраций и температур плавления эвтектик в системе La–Si путем ее сравнения с известной диаграммой состояния системы Се–Si и установлено, что эвтектика LaSi₂–Si плавится при температуре 1150 °С.

Целью работы является расчет концентраций и температуры плавления высококремнистых эвтектик в системах P3M-Si, Ni-Cr-Si и Ni-Cr-La-Si, а также определение перспективности использования сплавов системы Ni-Cr-La-Si для изготовления мишеней методом литья.

Расчет концентраций и температур плавления высококремнистых эвтектик в системах P3M-Si. В работе [5] предложен метод расчета температур плавления и концентраций эвтектик в различных двух и многокомпонентных системах. При этом температуру плавления эвтектики $T_{эвт}$ в двухкомпонентной системе определяют по формуле

$$T_{эвт} = K_{эт} (T_1 + T_2), \quad (1)$$

где T_1 и T_2 – температуры плавления образующих эвтектику компонентов; $K_{эт}$ – коэффициент эвтектической температуры, определяемый по формулам, полученным путем статистической обработки известных диаграмм состояния.

Для случая сочетания переходных металлов с боридами в работе [5] величину $K_{эт}$ предложено определять по следующему экспоненциальному уравнению:

$$K_{эт} = 0,497 \exp(-0,2657X), \quad (2)$$

где X – масштабный температурный параметр, определяемый по формуле

$$X = (T_1 - T_2) / (T_1 + T_2)^{0,74}. \quad (3)$$

Расчет концентрации элементов в эвтектике (в % по массе) проводят по вычисленным значениям эвтектической температуры по формулам:

$$C_{эвт}^{RSi} = [(T_2 - T_{эвт}) / (T_1 + T_2 - 2T_{эвт})] \cdot 100 \%, \quad (4)$$

$$C_{эвт}^{Si} = [(T_1 - T_{эвт}) / (T_1 + T_2 - 2T_{эвт})] \cdot 100 \%. \quad (5)$$

Однако, проверка предложенных уравнений (2) и (3) для эвтектики CeSi₂-Si показала, что расчетная эвтектическая температура составила 1304,6 °C, т.е. при действительной температуре $T_{эвт} = 1200$ °C (см. [3]) ошибка превысила 100 градусов.

По приведенным в работах [3, 4] значениям температур плавления дисилицидов и высококремнистых эвтектик RSi_2-Si (где R – РЗМ), по формуле (3) были определены величины X_R , а по уравнению (1) – значения коэффициентов эвтектической температуры $K_{эТ}$. Результаты расчетов сведены в таблицу 1.

Таблица 1 – Расчетные значения X_R и $K_{эТ}$ для систем RSi_2-Si

Система	$T_{эТ}, ^\circ C$	$T_{1(RSi_2)}, ^\circ C$	$C_{эТ}^{Si}, ат\%$	X_R	$K_{эТ}$
LaSi ₂ -Si	1150*	1520	85	0,288	0,392
CeSi ₂ -Si	1200	1620	87	0,546	0,3955
PrSi _{1,8} -Si	1212	1712	83	0,773	0,388
HoSi ₂ -Si	1185	1270**	73 (31,5 мас.%)	0,418	0,440
LuSi ₂ -Si	1170	1286**	77/35	0,433	0,433
TbSi ₂ -Si	1170	1284**	75/34,6	0,434	0,434

* – данные работы [4];
 ** – температура T_1 рассчитана по уравнению (5) по данным, приведенным в [3]

График зависимости $K_{эТ}$ от температурного параметра X_R для расчета эвтектик RSi_2-Si приведен на рисунке 1.

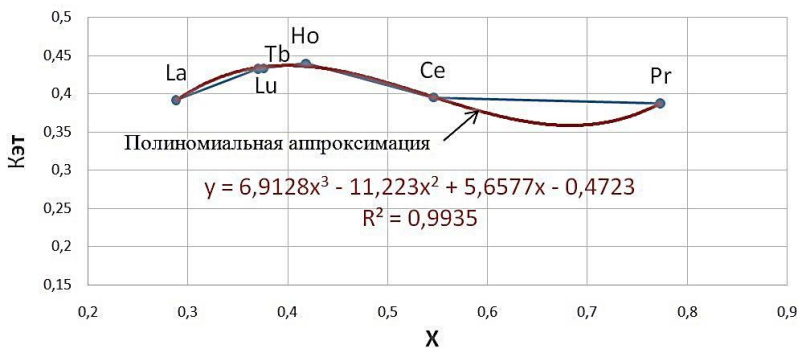


Рисунок 1 – Зависимость $K_{эТ} = f(X)$ для эвтектик RSi_2-Si

Компьютерная аппроксимация полученной зависимости позволила получить уравнение для расчета $K_{эТ}$ с достоверностью $R^2 = 0,9935$:

$$K_{эТ} = 6,9128 X^3 - 11,223 X^2 + 5,6577 X - 0,4723. \quad (6)$$

Расчет по уравнениям (1) и (6) эвтектики CeSi₂-Si показал, что при $K_{эТ} = 0,3962$, $T_{эвт} = 1202$ °С, т.е. абсолютная ошибка составила 2 градуса.

Для системы LaSi₂-Si при определенном по уравнению (6) значении $K_{эТ} = 0,3913$, $T_{эвт} = 1148,1$ °С, что соответствует полученному нами в работе [1] значению 1150 °С.

Принимая, что $T_{эвт}$ в системе LaSi₂-Si равна 1150 °С, определяем концентрации компонентов в ней по формулам (4) и (5):

$$C_{эвт}^{LaSi_2} = [(T_2 - T_{эвт}) / (T_1 + T_2 - 2T_{эвт})] \cdot 100 \% =$$

$$= [(1414 - 1150) / (2934 - 2300)] \times 100 = 41,6 \text{ мас. \% LaSi}_2;$$

$$C_{эвт}^{Si} = [(1520 - 1150) / (2934 - 2300)] \times 100 = 58,4 \% \text{ Si}.$$

В 41,6 мас. % LaSi₂ содержится 29,65 мас. % La и 11,95 мас. % Si. Всего содержание кремния в эвтектике составляет 70,35 мас. %.

Расчет температуры плавления высококремнистой эвтектики в системе Ni-Cr-Si. В соответствии с работой [5] при поэтапном определении температур плавления эвтектик в многокомпонентных системах сначала проводят расчет эвтектических температур компонентов, разбитых по парам в порядке убывания температур их плавления. На следующем этапе расчет эвтектической температуры между двойными эвтектиками или с включением в расчет оставшихся непарных компонентов проводят с уточненными значениями коэффициента $K_{эТ}$.

Температуры плавления и химический состав резистивных сплавов системы Ni-Cr-Si марок РС3710, РС4206 и РС5406Н приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Температуры плавления (кристаллизации) и химический состав резистивных сплавов системы Ni-Cr-Si

Марка сплава	Температура плавления, ± 15 °С	Содержание компонентов, мас.% / ат. %		
		Ni	Cr	Si
РС3710	1250	10,0/8,4	37,0/35,2	53,0/56,4
РС4206	1450	6,0/4,3	42,0/26,5	52,0/69,2
РС5406Н	1400	6,0/4,7	54,0/37,2	40,0/58,1

Предварительное заключение о литейных свойствах сплавов можно сделать на основании их условного расположения на диаграмме состояния системы Ni–Si (рисунок 2).

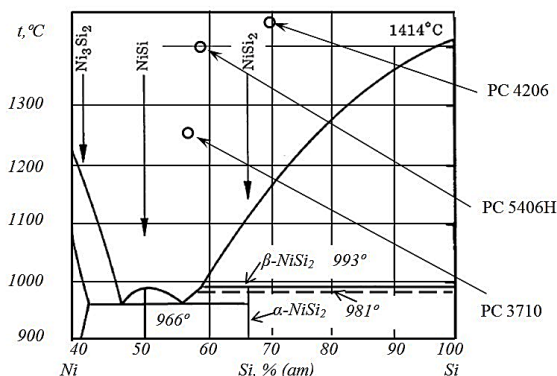


Рисунок 2 – Условное расположение сплавов PC на диаграмме состояний системы Ni – Si (по концентрации Si и температуре плавления)

Поскольку в сплавах серии PC отношение атомов Si/Ni $\gg 2$, то, как следует из рисунка 2, при охлаждении их расплавов до температуры 993 °C кристаллизуется высокотемпературная модификация β -NiSi₂, которая при 981 °C превращается в низкотемпературную β -NiSi₂ \rightarrow α -NiSi₂, что повышает уровень остаточных напряжений в отливках и приводит к их растрескиванию. В связи с этим, для изготовления мишеней из сплавов, содержащих NiSi₂, температуры их плавления должны быть не выше 980 °C.

Расчет температур плавления тройных эвтектик в системе Ni–Cr–Si сводим, в соответствии с [5], к расчету двойной системы Ni–(CrSi₂-Si)_{эвт} с температурами плавления $T_1 = 1455$ °C и $T_2 = 1305$ °C.

Используя для расчета системы Ni–(CrSi₂-Si)_{эвт} формулы (1)–(5), предложенные для боридов, получаем

$$X = ((1455 - 1305) / (1455 + 1305))^{0,74} = 150 / 351,8 = 0,4264.$$

$$K_{эвт} = 0,497 \exp(-0,2657 \times 0,4264) = 0,4438.$$

$$T_{эвт} = 0,4438 \times (1455 + 1305) = 1225 \text{ °C}.$$

Как было показано выше, для снижения $T_{пл}$ резистивных сплавов целесообразно введение в них РЗМ. Так, в системе Ni–La образуется семь бинарных соединений и четыре эвтектики с температурами плавления от 517 до 1270 °С (рисунок 3) [3].

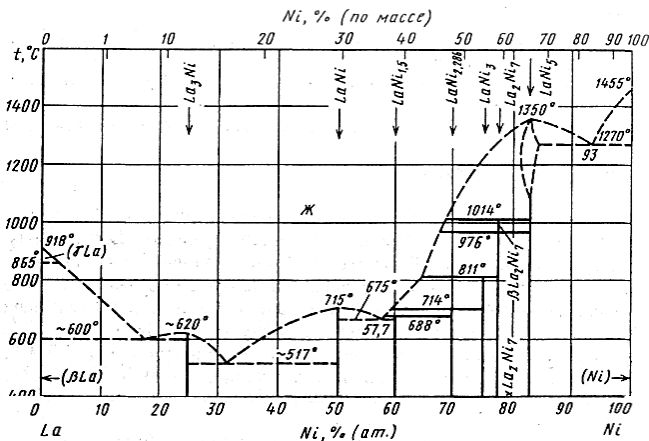


Рисунок 3 – Диаграмма состояний системы La–Ni

Расчет температур плавления и координат тройных эвтектик в системе Ni–Cr–La–Si. Для расчета температур плавления четверных эвтектик в системе Ni–Cr–La–Si рассматриваем ее как состоящую из двойных систем Cr–Si и Ni–La. Из четырех имеющихся в системе Ni–La эвтектик внимания заслуживают три: La_3Ni – LaNi с содержанием 32 ат. % Ni и $T_{пл} = 517$ °С, LaNi – $\text{LaNi}_{1,5}$ с 57,7 ат. % Ni и $T_{пл} = 675$ °С и LaNi_5 – Ni с 93 % Ni и $T_{пл} = 1270$ °С.

Следовательно, расчет четверных эвтектик сводится к рассмотрению двойных систем: $(\text{CrSi}_2\text{-Si})_{эвт}$ – $(\text{LaNi}_5\text{-Ni})_{эвт}$, $(\text{CrSi}_2\text{-Si})_{эвт}$ – $(\text{LaNi-LaNi}_{1,5})_{эвт}$ и $(\text{CrSi}_2\text{-Si})_{эвт}$ – $(\text{La}_3\text{Ni-LaNi})_{эвт}$.

Для системы $(\text{CrSi}_2\text{-Si})_{эвт}$ – $(\text{LaNi}_5\text{-Ni})_{эвт}$:

$$X_1 = (1305 - 1270) / (1305 + 1270)^{0,74} = 35/334,2 = 0,1047.$$

$$K_{эвт1} = 0,497 \exp(-0,2657 \times 0,1047) = 0,497 / 1,0282 = 0,483.$$

$$T_{эвт1} = K_{эвт}(T_1 + T_2) = 0,483 \times (1305 + 1270) = 1244 \text{ °С}.$$

Для системы $(\text{CrSi}_2\text{-Si})_{\text{эвт}}\text{-}(\text{LaNi}\text{-}\text{LaNi}_{1,5})_{\text{эвт}}$:

$$X_2 = (1305 - 675) / (1305 + 675)^{0,74} = 630/275,13 = 2,29.$$

$$K_{\text{эт}2} = 0,497 \exp(-0,2657 \times 2,29) = 0,497 / 1,8375 = 0,2705.$$

$$T_{\text{эвт}2} = K_{\text{эт}}(T_1 + T_2) = 0,2705 \times (1305 + 675) = 536 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Для системы $(\text{CrSi}_2\text{-Si})_{\text{эвт}}\text{-}(\text{La}_3\text{Ni}\text{-}\text{LaNi})_{\text{эвт}}$:

$$X_3 = (1305 - 517) / (1305 + 517)^{0,74} = 788/258,7 = 3,046.$$

$$K_{\text{эт}3} = 0,497 \exp(-0,2657 \times 3,046) = 0,497 / 1,8375 = 0,2213.$$

$$T_{\text{эвт}3} = K_{\text{эт}}(T_1 + T_2) = 0,2213 \times (1305 + 517) = 403,2 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Поскольку $T_{\text{эвт}1} = 1244 \text{ }^\circ\text{C} > T_{\text{max}} = 980 \text{ }^\circ\text{C}$, то вариант 1 не рассматриваем.

Для варианта 2, принимая $T_{\text{эвт}2} = 540 \text{ }^\circ\text{C}$, получаем:

$$C_{\text{эвт}2}^1 = (675 - 540) / (1305 + 675 - 1080) \times 100 = 15,0 \text{ мас. \%}.$$

Концентрация $(\text{CrSi}_2\text{-Si})_{\text{эвт}}$ в четверной эвтектике составляет 15 мас. %. В 15 мас. % $(\text{CrSi}_2\text{-Si})_{\text{эвт}}$ состава 29 мас. % Cr и 71 мас. % Si содержится 4,4 мас. % Cr и 10,1 мас. % Si. В 85 мас. % $(\text{LaNi}\text{-}\text{LaNi}_{1,5})_{\text{эвт}}$ состава 36,5 мас. % Ni и 63,5 мас. % La содержится 31,0 мас. % Ni и 54,0 мас. % La.

Принимая $T_{\text{эвт}3} = 405 \text{ }^\circ\text{C}$, получаем

$$C_{\text{эвт}3}^1 = (517 - 405) / (1305 + 517 - 810) \times 100 = 11,1 \text{ мас. \%}.$$

Концентрация $(\text{CrSi}_2\text{-Si})_{\text{эвт}}$ в четверной эвтектике составляет 11,1 мас. %. В 11,1 мас. % $(\text{CrSi}_2\text{-Si})_{\text{эвт}}$ состава 29 % Cr и 71 % Si содержится 3,3 мас. % Cr и 7,8 мас. % Si. В 88,9 мас. % $(\text{LaNi}\text{-}\text{LaNi}_{1,5})_{\text{эвт}}$ состава 36,5 % Ni и 63,5 % La содержится 32,5 мас. % Ni и 56,4 мас. % La.

Поскольку допустимая температура плавления/кристаллизации сплавов составляет $980 \text{ }^\circ\text{C}$, то из рассмотрения сечения диаграммы состояний четверной системы, проходящего через четверную и две двойных эвтектики $(\text{CrSi}_2\text{-Si})_{\text{эвт}}$ и $(\text{LaNi}\text{-}\text{LaNi}_{1,5})_{\text{эвт}}$ (рисунок 4), сле-

дует, что содержание эвтектики $(\text{CrSi}_2\text{-Si})_{\text{ЭВТ}}$ в четверных сплавах может быть увеличено в 4,2 раза, т.е. до ~ 60 % по массе при соответствующем снижении содержания эвтектики $(\text{LaNi-LaNi}_{1,5})_{\text{ЭВТ}}$ до 40 мас. %. Содержание элементов в сплаве при этом составит, в мас. %: Cr – 18, Si – 42, Ni – 14,6 и La – 25,4.

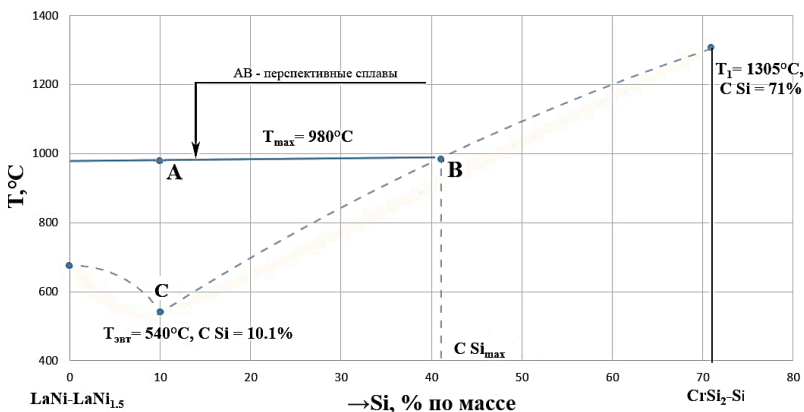


Рисунок 4 – Сечение диаграммы состояний системы Ni–Cr–La–Si, проходящее через эвтектики: четверную, $(\text{CrSi}_2\text{-Si})_{\text{ЭВТ}}$ и $(\text{LaNi-LaNi}_{1,5})_{\text{ЭВТ}}$

Заключение. Получено уравнение для расчета температур плавления высококремнистых эвтектик в системах РЗМ–Si. Установлено, что температура плавления высококремнистой эвтектики в системе $\text{LaSi}_2\text{-Si}$, рассчитанная методом Круковича по предложенному уравнению, равна 1150 °С. Состав эвтектики: 29,65 мас. % (7,9 ат.%) La и 70,35 мас. % (92,1 ат. %) Si.

Установлено, что введение в сплавы системы Ni–Cr–Si 25–50 мас. % La позволяет снизить температуру их плавления с 1250–1450 °С до 980–540 °С. Показано, что в интервале АВ (рисунок 4) сплавы системы Ni–Cr–La–Si, содержащие от 10 до 40 мас. % Si, имеют температуру плавления (затвердевания) ниже температуры фазового перехода высокотемпературной модификации дисилицида никеля ($\beta\text{-NiSi}_2$) в низкотемпературную ($\alpha\text{-NiSi}_2$). Отсутствие фазовых превращений позволит предотвратить растрескивание заготовок мишеней при их изготовлении методом литья.

Список литературы

- 1. Волочко, А.Т.** Сплавы системы Cr-Ni-Si для получения резистивных элементов интегральных микросхем методом магнетронного распыления / А.Т. Волочко, В.А. Зеленин, Н.Ю. Мельник // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. Фіз.-тэхн. навук. – 2020. – Т. 65. – № 1. – С. 35–42.
- 2. Бодяк, О.И.** Тройные системы, содержащие редкоземельные элементы / О.И. Бодяк, Е.И. Гладышевский. – Львов: Изд-во при Львовском университете «Вища школа», 1985. – 328 с.
- 3. Диаграммы** состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.; Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.
- 4. Гладинов, А.Д.** Расчет концентраций и температур плавления эвтектик в системе La-Si / А.Д. Гладинов; В.А. Зеленин // Новые материалы и технологии их обработки: сб. науч. работ XIX Республиканской студенческой науч.-техн. конф., Минск, 24–25 апреля 2018 г. – Минск: БНТУ. – 2018. – С. 41–44.
- 5. Крукович, М.Г.** Расчет эвтектических концентраций и температуры в двух- и многокомпонентных системах / М.Г. Крукович // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2005. – № 10. – С. 9–17.

References

- 1. Volochko, A.T.** *Splavy sistemy Cr-Ni-Si dlya polucheniya rezistivnyh elementov integral'nyh mikroskhem metodom magnetronnogo raspyleniya* [Cr-Ni-Si system alloys for obtaining resistive elements of integrated circuits by magnetron sputtering] / A.T. Volochko, V.A. Zelenin, N.YU. Mel'nik // Ves. Nac. akad. Nauk Belarusi. Ser. Fiz.-tekhn. Navuk = News from the National Academy of Sciences of Belarus. Ser. physical and technical sciences. – 2020. – Vol. 65, No 1. – P. 35–42.
- 2. Bodyak, O.I.** *Trojnye sistemy, sodержashchie redkozemel'nye element* [Ternary systems containing rare earth elements] / O.I. Bodyak, E.I. Gladyshevskij. – L'vov: Izd-vo pri L'vovskom universitete «Vishcha shkola» Publ., 1985. – 328 p.

3. Diagrammy sostoyaniya dvoynyh metallicheskih system: Spravochnik V 3 t.: [State diagrams of binary metal systems: Directory in 3 volumes]: Pod obshch. red. N.P. Lyakisheva. – Moscow: Mashinostroenie Publ., 1996. – 992 p.

4. Gladinov, A.D. *Raschet koncentracij i temperatur plavleniya evtektik v sisteme La–Si* [Calculation of concentrations and melting temperatures of eutectics in the La–Si system] / A.D. Gladinov; V.A. Zelenin // *Novye materialy i tekhnologii ih obrabotki: sb. nauch. rabot XIX Respublikanskoj studencheskoj nauch.-tekhn. konf., Minsk, 24–25 aprelya 2018 g.* = *New materials and technologies for their processing: collection of scientific works of the XIX Republican student scientific and technical conference., Minsk, April 24–25, 2018.* – Minsk: BNTU Publ. – 2018. – P. 41–44.

5. Krukovich, M.G. *Raschet evtekticheskikh koncentracij i temperatury v dvuh- i mnogokomponentnyh sistemah* [Calculation of eutectic concentrations and temperatures in two- and multicomponent systems] / M.G. Krukovich // *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov = Metallurgy and heat treatment of metals.* – 2005. – No. 10. – P. 9–17.

Поступила 28.08.2020

Received 28.08.2020

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ НИТРИДНОЙ ГОРЯЧЕПРЕССОВАННОЙ КЕРАМИКИ, ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ

Е.С. ГОЛУБЦОВА, д-р техн. наук

Белорусский национальный технический университет,

Н.Б. КАЛЕДИНА

Белорусский государственный технологический университет

В данной работе выполнен статистический анализ дефектов структуры горячепрессованной керамики на основе нитрида кремния в зависимости от характеристик исходных порошков и особенностей технологии получения керамических изделий.

Ключевые слова: ультрадисперсные керамические порошки, нитрид кремния, статистические методы исследования, предел прочности на изгиб, горячее прессование.

OPTIMIZATION OF THE STRENGTH PROPERTIES OF NITRIDE HOT-PRESSED CERAMICS OBTAINED FROM ULTRA DISPERSED POWDERS

E.S. GOLOUBTSOVA, Dr. of Engineering Sciences

Belarusian National Technical University

N.B. KALEDZINA

Belarusian State Technological University

It is performed a statistical analysis of defects in the structure of hot-pressed silicon nitride ceramics, depending on the characteristics of the initial powders and the features of technology production ceramics.

Keywords: ultrafine ceramic powders, silicon nitride, statistical research methods, ultimate bending strength, hot pressing.

В значительной мере однородность структуры керамики определяется характеристиками исходных порошков. Неоднородности по фазовому, химическому составам в массе порошка могут привести к образованию нежелательных дефектов в структуре керамики, кото-

рые снижают прочность и эксплуатационные свойства конечных изделий.

При исследовании в качестве исходного сырья применяли ультрадисперсные керамические порошки (УДКП) состава Si_3N_4 – (8–10) масс.% Y_2O_3 , синтезированные в условиях низкотемпературной плазмы. Удельная поверхность, определенная методом БЭТ составила 55 ± 15 м²/г. Фазовый состав исходной керамики – $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, Si. Керамику из УДКП получали в графитовых пресс-формах в среде азота на установках, которые обеспечили усилие прессования 0,04 и 0,12 МН, нагрев осуществляли до 1850–1900 °С. Предел прочности при изгибе определяли методом трехточечного изгиба образцов размерами 7×7×70 мм. Для определения размеров и морфологии дефектов структуры использовали «Neophot-30»; тонкую структуру дефекта наблюдали с помощью электронного сканирующего микроскопа.

Для анализа результатов экспериментов использовались статистические методы исследования [1].

Широкий диапазон зернового состава порошков кремния, которые применяются при плазмохимическом синтезе, определяет большой разброс размеров частиц в композиционных порошках и, соответственно, неоднородность структуры керамики. Для сужения зернового состава композиционных порошков в ходе их синтеза применяли специально узкие фракции кремния с размером частиц 5–20 и 60–100 мкм, полагая, что использование тонкой фракции 5–20 мкм обеспечивает наиболее благоприятные условия для испарения частиц в плазмохимическом реакторе и практически исключает попадание в продукт синтеза крупных частиц.

Классификацию композиционных порошков осуществляли на воздушном центробежном классификаторе. Проводили как однократную, так и многократную классификацию.

Ультрадисперсную шихту усредняли и дегазировали в полиэтиленовых контейнерах в бензине с корундовыми шарами на валковой мельнице.

Для исследования влияния температуры испытания и зернового состава порошков на предел прочности при изгибе был проведен эксперимент по плану 2×4, где 2 – два уровня температуры испытаний (20 и 1400 °С), а 4 – четыре уровня размера частиц после одно-

кратной, многократной классификации, укрупнения и гомогенизации в бензине и из порошков Si узкой фракции 5–20 мкм.

В качестве параметра оптимизации (функции отклика y_1) был выбран предел прочности на изгиб ζ_u , МПа, а в качестве факторов (x_1 и x_2) – температура испытаний (x_1) и вид технологического приема (x_2): ($x_2 = -1$ – однократная классификация; $x_2 = -1/3$ – многократная классификация; $x_2 = +1/3$ – усреднение и гомогенизация в бензине и $x_2 = +1$ – исходная фракция Si, 5–20 мкм).

Ошибка воспроизводимости опытов ($S_1 = 27$ МПа) была определена ранее по результатам 7 параллельных опытов, проведенных при $x_1 = -1$ и $x_2 = -1$, т. е. когда оба фактора были на нижних уровнях. Во избежание влияния систематических ошибок опыты проводили в случайном порядке.

Матрица плана 2×4 и результаты эксперимента приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Матрица плана 2×4 и результаты эксперимента

№	x_1	x_2	x_1x_2	x_2^2	$y_1 = \sigma_u$, МПа	$y_2 = \sigma_u$, МПа
1	–	–	+	+	480	450
2	–	–1/3	+1/3	1/9	520	490
3	–	+1/3	–1/3	1/9	655	625
4	–	–	–	+	796	766
5	+	–	–	+	376	346
6	+	–1/3	–1/3	1/9	360	330
7	+	+1/3	+1/3	1/9	465	435
8	+	–	+	+	690	660
	(1Y)	(2Y)	(12Y)	(22Y)	(0Y)	

В этой таблице № – номер опыта ($u = 1, 2 \dots 8$); x_1 и x_2 – кодированные уровни факторов (температура испытания и виды технологического приема); y_1 – среднее значение σ_u , y_2 – минимальное значение σ_u в u -ом опыте.

Коэффициенты уравнения регрессии определяли по формулам:

$$b_0 = A_0(0Y) - A_{01}(11Y) - A_{02}(22Y); \quad (1)$$

$$b_1 = A_1(1Y); \quad (2)$$

$$b_2 = A_2(2Y); \quad (3)$$

$$b_{12} = A_{12}(12Y); \quad (4)$$

$$b_{11} = A_{11}(11Y) - A_{01}(0Y); \quad (5)$$

$$b_{22} = A_{22}(22Y) - A_{02}(0Y), \quad (6)$$

где $A_0, A_{01}, A_{02} \dots A_{22}$ – коэффициенты, взятые из таблицы 219 [1]. В нашем случае $A_0 = 0,32031$; $A_{01} = 0$; $A_{02} = 0,35156$; $A_1 = 0,125$; $A_2 = 0,255$; $A_{12} = 0,225$; $A_{11} = 0$; $A_{22} = 0,63221$; $(0Y)$ – сумма значений столбца y_i , а $(1Y)$; $(2Y) \dots (22Y)$ – алгебраические суммы произведений столбца y_i на соответствующие столбцы факторов (см. таблицу 1).

После расчетов значений коэффициентов уравнения $b_0, b_1, b_2 \dots b_{22}$ и проверки их значимости путем сравнения абсолютных значений этих коэффициентов с доверительным интервалом получена адекватная модель в виде полинома второго порядка:

$$y_1 = \sigma_u = 489 - 70x_1 + 181x_2 + 96x_2^2. \quad (7)$$

Из этого уравнения видно, что наибольшее влияние на предел прочности на изгиб (y_1) оказывает x_2 (технологический прием).

Максимальная величина $\hat{y}_1 = 800$ МПа получена при $x_1 = -1$ ($t = 20$ °C) и $x_2 = +1$ (исходная фракция Si – 5–20 мкм).

Казалось бы, многократная классификация ($x_2 = -1/3$) позволяет также повысить однородность композиционных порошков по зерновому составу посредством отделения наиболее крупных частиц кремния (Si). Однако при этом происходит дополнительное насыщение ультрадисперсного порошка кислородом [2], что приводит к образованию в керамике фаз невысокой тугоплавкости (Si_2ON_2 , $YSiO_2N$), находящихся в стеклообразном состоянии, и к снижению, вследствие этого, ее прочностных свойств при повышенных температурах.

Склонность порошка к агрегированию и окислению приводит к формированию при горячем прессовании неоднородной структуры керамики, что предопределяет в свою очередь большой разброс значений прочности (коэффициент ковариации больше 50 %). Основными источниками разрушения в этом случае являются локаль-

ные скопления стеклофазы и крупнокристаллических включений вторичных фаз.

Применение для синтеза порошка узкой фракции кремния 5–20 мкм ($x_2 = +1$) позволило существенно снизить содержание крупных частиц в порошке без ухудшения фазового состава и повысить его однородность. Значительное увеличение доли частиц менее 5 мкм позволяет сузить распределение по размерам зерен в структуре керамики, что является важным условием достижения высоких и, главное, воспроизводимых физико-механических свойств конструкционной керамики.

В следующей серии опытов было установлено влияние этих же факторов (температуры и технологического приема) на предел прочности при изгибе (y_2) с учетом рассеяния этого параметра оптимизации. В каждом опыте принималось минимальное значение σ_u , и по полученным результатам после их статистической обработки по указанной выше методике получена адекватная модель

$$y_2 = \sigma_{u \min} = 459 - 70x_1 + 181x_2 + 96x_2^2, \quad (8)$$

показывающая, что и в этом случае роль и характер влияния факторов остается прежним, снижается лишь величина b_0 (с 489 до 459).

Далее было исследовано влияние размера дефекта (x_3) на величину разрушающего напряжения (y_3). Для каждой партии керамических образцов, изготовленных в соответствии с указанными технологическими приемами, измерены критические дефекты и разрушающие напряжения. Эксперимент проводился по плану 3×4 , где 3 – три уровня размера дефекта (40, 120 и 200 мкм), а 4 – четыре вида технологического приема ($x_4 = +1$ – узкая фракция 5–20 мкм; $x_4 = +1/3$ – после классификации порошков; $x_4 = -1/3$ – из порошков Si фракции 60–100 мкм и $x_4 = -1$ – зерновой состав (после усреднения и дегазации). Ошибка воспроизводимости опытов составила 26 МПа ($S_3 = 26$).

Матрица плана 3×4 и результаты эксперимента приведены в таблице 2.

В этой таблице x_3 и x_4 – кодированные уровни размера дефектов и вида технологического приема.

Таблица 2 – Матрица плана 3×4

№	x_3	x_4	x_3x_4	x_3^2	x_4^2	$y_3 = \sigma_G$, МПа
1	–	–	+	+	+	540
2	–	–1/3	+1/3	+	+1/9	600
3	–	+1/3	–1/3	+	+1/9	760
4	–	+	–	+	+	820
5	0	–	0	0	+	330
6	0	–1/3	0	0	+1/9	420
7	0	+1/3	0	0	+1/9	520
8	0	+	0	0	+	620
9	+	–	–	+	+	310
10	+	–1/3	–1/3	+	+1/9	380
11	+	+1/3	+1/3	+	+1/9	460
12	+	+	+	+	+	560
	(3Y)	(4Y)	(34Y)	(33Y)	(44Y)	

После статистической обработки результатов эксперимента и проверки значимости коэффициентов уравнения получена адекватная модель:

$$y_3 = \sigma_G = 468 - 126x_3 + 140x_4 + 81x_3^2. \quad (9)$$

Анализ этого уравнения показывает, что в этом случае наибольшее влияние на разрушающее напряжение оказывает размер дефекта (x_3), влияние вида технологического приема (x_4) меньше.

Параболический вид зависимости разрушающего напряжения от размера дефекта (x_3) указывает на то, что повышение величины этого напряжения при фиксированных размерах дефектов связано с ростом трещиностойкости в соответствии с уравнением Гриффитса:

$$\sigma_G = \frac{K_{Ic}}{\sqrt{\pi \cdot a}}, \quad (10)$$

где σ_G – разрушающее напряжение; a – размер дефекта; K_{Ic} – коэффициент вязкости разрушения.

Различия в трещиностойкости керамики разных партий обусловлены особенностями структуры, в частности размерами и морфологией зерен.

Самый высокий уровень прочности ($y_3 = 820$ МПа) при сопоставимых размерах дефектов (40 мкм) показала горячепрессованная керамика из композиционного порошка с наиболее узким зерновым составом, синтезированного из исходного кремния фракции 5–20 мкм ($x_4 = +1$). В этом случае структура наиболее однородная, содержит большое количество вытянутых зерен длиной 0,5–2,5 мкм, имеющих в поперечнике размер 0,2–0,4 мкм.

Статистическое исследование влияния размера частиц порошка и разрушающих дефектов в горячепрессованной керамике из ультрадисперсных порошков позволило оптимизировать технологию получения нитридной керамики и добиться резкого сокращения размеров и количества дефектов структуры, роста разрушающего напряжения.

Список литературы

1. Вознесенский, В.А. Статистические методы планирования экспериментов в технико-экономических исследованиях / В.А. Вознесенский. – М.: Финансы и статистика, 1981. – 264 с.

2. Ткачева, И.И. Анализ дефектов микроструктуры горячепрессованного нитрида кремния в зависимости от технологических характеристик исходного сырья / И.И. Ткачева, В.И. Землянская, Ю.Ф. Тюриков // Конструкции и технология получения изделий из неметаллических материалов: XI Всесоюз. конф., Обнинск, 1988: Тез. докл. – Обнинск, 1988. – С.46–47.

References

1. Voznesenskij, V.A. *Statisticheskie metody planirovaniya eksperimentov v tekhniko-ekonomicheskikh issledovaniyah* [Statistical methods for planning experiments in feasibility studies] / V.A. Voznesenskij. – Moscow: Finansy i statistika Publ., 1981. – 264 p.

2. Tkacheva, I.I. *Analiz defektov mikrostruktury goryachepressovanogo nitrída kremniya v zavisimosti ot tekhnologicheskikh harakteristik iskhodnogo syr'ya* [Analysis of defects in the microstructure of hot-

pressed silicon nitride depending on the technological characteristics of the feedstock] / I.I. Tkacheva, V.I. Zemlyanskaya, Yu.F. Tyurikov // *Konstrukcii i tekhnologiya polucheniya izdelij iz nemetallicheskih materialov*: = *Designs and technology for producing products from non-metallic materials: XI Vsesoyuzn. konf., Obninsk* = *XI All-Union Scientific and Technical Conference.*, Obninsk, 1988: Abstracts. Obninsk, 1988. – P. 46–47.

Поступила 20.05.2020

Received 20.05.2020

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОТЕРЬ ЭЛЕКТРОДНОГО МЕТАЛЛА ОТ СВАРОЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОДОВ ПРИ РУЧНОЙ ДУГОВОЙ СВАРКЕ

Л.С. ШУМАНСКАЯ, Е.С. ГОЛУБЦОВА, д-р техн. наук
Белорусский национальный технический университет

Проведен статистический анализ скорости плавления электродов с основным покрытием с разбрызгиванием и без разбрызгивания от плотности тока при ручной дуговой сварке, а также влияние марки электрода и силы тока на коэффициенты расплавления и наплавки.

Ключевые слова: *ручная дуговая сварка, набрызгивание электродного металла, потери электродного металла, скорость плавления электродов, плотность тока, статистическая обработка результатов эксперимента.*

STUDY OF ELECTRODE METAL LOSSES FROM WELDING AND TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF ELECTRODES UNDER ARC WELDING

L.S. SHUMANSKAYA, E.S. GOLOUBTSOVA, Dr. of Engineering Sciences
Belarusian National Technical University

It is carried out the statistical analysis of the melting rate of electrodes with the main coating with and without splashing from the current density during manual arc welding, as well as the influence of the electrode brand and the current strength on the melting and surfacing coefficients.

Keywords: *arc welding, pattering of electrode metal, loss of electrode metal, electrode melting rate, current density, statistical processing of experimental results.*

При ручной дуговой сварке происходит набрызгивание (иногда даже весьма существенное) электродного металла на поверхность свариваемых деталей. При плавлении электродов выпадают крупные фракции пылевидного шлака, которые осаждаются рядом со швом («сварочная пыль»). Это приводит к ухудшению эстетичного

вида готовых изделий и, что, особенно нежелательно, для поверхностей трения или которые будут подвержены окрашиванию.

Потери электродного металла возникают при сварке в нижнем положении повышенными токами (190, 180 и 90 А), а разбрызгивание полностью подавляется при токе 130, 65 А как в верхнем, так и в нижнем положении сварочной ванны. Экспериментально установлено, что с увеличением сварочного тока увеличивается масса «сварочной пыли», а также коэффициент потерь покрытия ψ_n (отношение массы пылевидной фракции к расплавленной массе покрытия). Наблюдается также зависимость между ψ_n и суммарным переходом металла стержня в шов (η_μ) [1]. Средние значения опытных данных приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Зависимость ψ_n и η_μ от сварочного тока

Сварочный ток, А	150	160	170	180	190
η_μ , %	96,6	96,0	95,4	90,0	89,4
ψ_n , %	1,7	1,9	2,2	5,4	7,6

Зависимость η_μ от I (А) может быть выражена линейным уравнением:

$$y_1 = \eta_\mu, \% = 131,1 - 0,221x, \quad (1)$$

где x – величина сварочного тока I , А.

Это уравнение получено из уравнения прямой, представленной в виде [2]:

$$y - \bar{y} = a(x - \bar{x}), \quad (2)$$

параметр a которой определяется по формуле:

$$a = \frac{\bar{x}\bar{y} - \bar{x} \cdot \bar{y}}{\bar{x}^2 - (\bar{x})^2}, \quad (3)$$

$$\text{где } \bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N x_k, \quad \bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N y_k, \quad \bar{x}^2 = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N x_k^2 \cdot \bar{x}\bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N x_k y_k.$$

Здесь \bar{x} – среднее значение силы тока; \bar{y} – среднее значение η_μ или ψ_n , N – число опытов (у нас $N = 5$); $\bar{x}\bar{y}$ – среднее значение произведений $x_k y_k$; k – номер опыта.

Уравнение (1) адекватно описывает зависимость η_μ от силы тока (x), т.к. критерий Фишера $F_p = S_{\text{ад}}^2 / N - m$, где $S_{\text{ад}}^2$ – дисперсия адекватности, представляемый разницей фактических и экспериментальных значений отклика (y), оказался равным $1,201/22 = < 1$, т.е. адекватным при всех уровнях доверия x .

Зависимость $y_2 = \psi_n$, % от силы тока адекватно описывается уравнением параболы $y = ax^2 + bx + c$ в виде

$$y_2 = 0,493u^2 + 1,53u + 2,774, \quad (4)$$

где $u = \left(\frac{x - \bar{x}}{h} \right)$, h – шаг переменный (в нашем случае $h = 10$ А).

Коэффициент уравнения (2) определяется по следующим формулам [2]:

$$a = \frac{1}{3H_2} \left[3 \sum_{k=1}^N y_k (k - M)^2 - \frac{N^2 - 1}{4} \sum_{k=1}^N y_k \right]; \quad (5)$$

$$b_1 = \frac{1}{H_1} \sum_{k=1}^N y_k (k - M), \quad c_1 = \bar{y} - \frac{H_1}{N} a_1; \quad (6)$$

$$H_1 = N(N^2 - 1)/12; \quad H_2 = \frac{N(N^2 - 1)(N^2 - 4)}{180}. \quad (7)$$

Уравнение (4) также адекватно описывает зависимость $y_2 = \psi_n$ от силы тока ($F_p = 2,7 < F_{\text{кр}} = 6,94$ при $\alpha = 0,05, f_1 = 2$ и $f_2 = 4$).

Характер переноса электродного металла и определяющие его факторы исследовали в работе [3]. Согласно данным [3] наибольшее значение в этом процессе имеет давление газов, расширяющихся при нагреве и плавлении электродов внутри капель, а затем силы поверхностного натяжения, втягивающие каплю в сварочную

ванну, когда капля приобретает определенную температуру и подвижность.

Косвенно это подтверждают результаты следующего эксперимента при исследовании зависимости скорости плавления электродов ($v_{пл}$, см/с) с основным покрытием от плотности тока при плавлении электродов без разбрызгивания ($x_1 = -1$) и с разбрызгиванием ($x_1 = +1$). Вторым фактором были плотность сварочного тока ($x_2 = -1, 10 \text{ А/мм}^2$; $x_2 = +1, 20 \text{ А/мм}^2$). В качестве параметра оптимизации (y_3) была выбрана скорость плавления $v_{пл}$, см/с.

Для определения ошибки опытов и дисперсии параметра оптимизации в каждой строке матрицы u проводили три параллельных опыта ($N_u = 3$).

Для проведения эксперимента был выбран полнофакторный план $N = 2^2$, где N – число опытов (строк) в матрице плана, а степень 2 – число факторов. Во избежание влияния систематических ошибок опыты проводили в случайном порядке. Матрица плана и результаты эксперимента (средние значения) приведены в таблице 2, где x_1 и x_2 – кодированные уровни факторов.

Таблица 2 – Матрица плана $N = 2^2$ и результаты эксперимента

№	x_1	x_2	x_1x_2	y_3	y_4	y_5	y_6
1	–	–	+	0,31	9,2	9,5	0,40
2	+	–	–	0,37	9,2	9,5	0,40
3	–	+	–	0,48	8,2	8,1	0,45
4	+	+	+	0,50	2,3	8,1	0,44
Σ	0,08	0,30	–0,04	1,66			

Статистическую обработку результатов эксперимента проводили по методике [4]. Коэффициенты уравнения регрессии определяли по формуле:

$$b_i = \frac{\sum_{k=1}^N x_i y_i}{N}, \quad (9)$$

где $i = 0, 1, 2 \dots; k$ – номер фактора.

Значимость коэффициентов уравнения определяли с помощью доверительного интервала:

$$\Delta b_i = \pm t_{\alpha, f} S_{b_i}, \quad (10)$$

где t – табличный критерий Стьюдента, α – уровень доверия (обычно $\alpha = 0,05$), f – число степеней свободы, равное $N(n - 1)$; S_{b_i} – средняя квадратическая ошибка в определении коэффициента b_i . Если $\Delta b_i \leq b_i$ (по абсолютной величине), то коэффициент значим, т.е. $b_i \neq 0$. Если же $\Delta b_i > b_i$, то $b_i = 0$.

Значение S_{b_i} вычисляли по формуле:

$$S_{b_i} = \sqrt{S_{b_i}^2} = \sqrt{\frac{S_y^2}{N \cdot n}}, \quad (11)$$

где S_y^2 – дисперсия параметра оптимизации, определяемая по формуле:

$$S_y^2 = \frac{\sum_{u=1}^N \sum_1^n (y_u - \bar{y}_u)^2}{N(n-1)}. \quad (12)$$

Здесь \bar{y}_u – среднее значение параметра оптимизации в u -й строке. В нашем случае $S_y^2 = 4,3 \cdot 10^{-4}$.

После указанных расчетов получили уравнение, устанавливающее связь между скоростью плавления ($v_{\text{пл}}$), типом плавления электрода (x_1) и плотностью тока (x_2) в виде полинома

$$y_3 = v_{\text{пл}} = 0,415 + 0,02x_1 + 0,075x_2. \quad (13)$$

Проверка адекватности этого уравнения по критерию F подтвердила эту гипотезу, поскольку дисперсия адекватности $S_{\text{ад}}^2 = 1,2 \cdot 10^{-3}$ и $F = 2,79 < F_{\text{кр}} = 5,3$ при $\alpha = 0,05$; $f_1 = 1$ и $f_2 = 8$.

Анализ уравнения (13) показывает, что наибольшее влияние на скорость плавления оказывает плотность тока (x_2): чем она выше, тем больше скорость плавления. При плотности тока 10–15 А/мм²

(125–170 А для электродов диаметром 4 мм) плавление электрода происходит без разбрызгивания электродного металла, что способствует приращению массы шва за счет металлических добавок покрытия. При этом в капле постепенно повышается давление газов до некоторого критического значения, а силы поверхностного натяжения втягивают каплю в сварочную ванну. Взаимодействие давления газов и сил поверхностного натяжения обеспечивают переход металла в сварочную ванну.

При плотности тока 15 А/мм^2 (170 А) и более зависимость между скоростью плавления электрода и давлением газа в капле нарушается: часто давление газов разрушает металлическую оболочку капли, изменение положения капли не согласуется с силами поверхностного натяжения и происходит выброс части металла без участия межфазных взаимодействий.

Дополнительно оценивалось влияние марки электрода (ТМ-21У и УОНИ-13/45) и силы тока на коэффициенты расплавления α_p и наплавки α_n , а также скорость плавления электродов (соответственно y_4 , y_5 и y_6) в нижнем положении сварочной ванны. Эксперимент проводился при плавлении двенадцати электродов (источник питания ВДУ-306, постоянный ток, обратная полярность). Результаты определения указанных параметров, а также план эксперимента приведены в таблице 2, в которой – y_4 , y_5 и y_6 – средние значения трех параллельных опытов в каждой строке. Обработку результатов эксперимента проводили согласно методике [4]. Получены следующие адекватные уравнения:

$$y_4 = \alpha_p = 8,73 - 0,48x_3; \quad (14)$$

$$y_5 = \alpha_n = 8,8 - 0,70x_3; \quad (15)$$

$$y_6 = v_{\text{пл}} = 0,42 + 0,023x_3. \quad (16)$$

Из этих уравнений видно, что марка электрода в данном случае не оказывает существенного влияния на α_p , α_n и $v_{\text{пл}}$. Решающее влияние на эти показатели оказывает сила тока (x_3). Коэффициенты расплавления (y_4) и наплавки (y_5) с ростом силы тока уменьшаются, а скорость плавления (y_6) – увеличивается.

Результаты этих экспериментов подтверждают, что потери электродного металла возникают при сварке в нижнем положении повышенными токами.

Список литературы

1. **Регулирование** разбрызгивания электродного металла при ручной дуговой сварке / И.Н. Ворновицкий [и др.] // Сварочное производство. – 2006. – № 9. – С. 22–24.
2. **Румшинский, Л.З.** Математическая обработка результатов эксперимента / Л.З. Румшинский. – М.: Наука, 1971. – 192 с.
3. **Мазень, А.Г.** Технологические свойства сварочной дуги / А.Г. Мазень. – М.: Машиностроение, 1969. – 178 с.
4. **Жарский, И.М.** Планирование и организация эксперимента / И.М. Жарский, Б.А. Каледин, И.Ф. Кузьмицкий. – Минск: Изд-во БГТУ, 2003. – 179 с.

References

1. **Regulirovanie razbryzgivaniya elektrodnoho metalla pri ruchnoj dugovoj svarke** [Spatter control of electrode metal in manual arc welding] / I.N. Vornovickij [et.al] // *Svarochnoe proizvodstvo = Welding production*. – 2006. – No. 9. – P. 22–24.
2. **Rumshinskij, L.Z.** *Matematicheskaya obrabotka rezul'tatov eksperimenta* [Mathematical processing of experimental results] / L.Z. Rumshinskij. – Moscow: Nauka Publ., 1971. – 192 p.
3. **Mazen', A.G.** *Tekhnologicheskie svojstva svarochnoj dugi* [Technological properties of the welding arc] / A.G. Mazen'. – Moscow: Mashinostroenie Publ., 1969. – 178 p.
4. **Zharskij, I.M.** *Planirovanie i organizaciya eksperimenta* [Experiment planning and organization] / I.M. Zharskij, B.A. Kaledin, I.F. Kuz'mickij. Minsk: Izdatel'stvo BGTU Publ., 2003. – 179 p.

Поступила 20.05.2020

Received 20.05.2020

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ЦИНКНАПОЛНЕННЫХ КРАСОК, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ДИСПЕРСНОГО ОТХОДА ГОРЯЧЕГО ЦИНКОВАНИЯ

Н.И. УРБАНОВИЧ, канд. техн. наук, **К.Э. БАРАНОВСКИЙ**,
канд. техн. наук, **Е.В. РОЗЕНБЕРГ**, **А.А. КАРПЕНКИН**
Белорусский национальный технический университет,
В.Ф. ВОЛОСЮК, **В.А. АШУЙКО**, канд. хим. наук,
В.Г. МАТЫС, канд. хим. наук
Белорусский государственный технологический университет

Проведенные исследования коррозионной стойкости цинкнаполненных покрытий, полученных на основе дисперсного отхода горячего цинкования, показали, что они не уступают по защитным свойствам покрытиям на основе порошкового стандартного цинка.

***Ключевые слова:** цинкнаполненные покрытия, коррозионная стойкость, дисперсные отходы горячего цинкования.*

INVESTIGATION OF THE CORROSION RESISTANCE OF ZINC-FILLED PAINTS OBTAINED FROM THE DISPERSED WASTE OF HOT-DIP GALVANIZING

N.I. URBANOVICH, Ph. D in Technical Sciences, **K.E. BARANOUSKY**,
Ph. D in Technical Sciences, **E.V. ROZENBERG**, **A.A. KARPENKIN**
Belarusian National Technical University,
V.F. VOLOSUYUK, **V.A. ASHUIKO**, Ph. D in Chemistry Sciences,
V.G. MATYS, Ph. D in Chemistry Sciences
Belarusian State Technological University

The studies of the corrosion resistance of zinc-rich coatings obtained on the basis of dispersed hot-dip galvanized waste showed that they are not inferior in terms of protective properties to coatings based on powder standard zinc.

***Keywords:** zinc-rich coatings, corrosion resistance, dispersed hot-dip galvanized waste.*

Коррозия металлов наносит огромный ущерб народному хозяйству, поэтому борьба с ней является одной из важнейших задач. Методы борьбы с коррозией различны. Среди них значимое место занимает способ защиты металлов от коррозии с помощью цинкнаполненных красок. Цинкнаполненные покрытия отличаются долговечностью и используются, как правило, для защиты стальных сооружений, эксплуатируемых в жестких условиях коррозионного воздействия. Широкому использованию цинкнаполненных лакокрасочных покрытий способствует простая технология окраски, допускающая возможность их нанесения на крупногабаритные конструкции в полевых условиях.

Согласно последним исследованиям ученых уже в ближайшие десятилетия возрастающий дефицит сырьевой базы многих базовых металлов (в том числе и цинка) приведет к резкому повышению их стоимости. В результате чего наблюдается устойчивая тенденция повышения использования лома и отходов в общем объеме цветных металлов. Особенно вышесказанное актуально для Республики Беларусь, которая не имеет своих сырьевых ресурсов и вынуждена закупать цинксодержащие краски или цинковый порошок для производства красок за рубежом. В то же время в Республике Беларусь существуют производства горячего цинкования, в частности на ОАО «Речицкий метизный завод». В процессе горячего цинкования образуются около 100 т в год цинковой пыли при продувке труб.

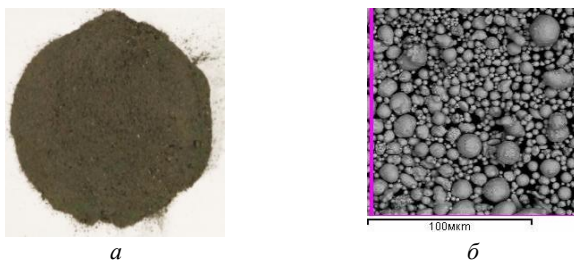
В связи с вышесказанным целью данной работы является изучение возможности применения цинксодержащей краски для защитных покрытий на основе дисперсного отхода горячего цинкования и исследование ее коррозионных свойств.

Так как в работе предлагается в качестве наполнителя цинксодержащей краски использовать дисперсный отход горячего цинкования, проводили исследования его гранулометрического и химического состава.

Результаты исследований показали, что цинковая пыль представляет собой дисперсный отход с частицами в основном круглой формы и размерами от 3 до 200 мкм, внешний вид, морфология и размер которых представлены на рисунке 1.

Химический анализа отхода, который определяли с применением рентгенофлуоресцентного микроанализатора INKA 350, показал, что содержание (по среднему значению) в нем таких элементов как

алюминий, составляет 0,01 %, железо – 0,02 %, цинк – 94 %, свинец – 0,5 %, кислород в виде оксида цинка – остальное. Анализ состава цинковой пыли позволил установить, что по химическому составу она в основном соответствует требованиям ISO 3549.



а – внешний вид цинковой пыли; *б* – морфология и размер частиц отхода

Рисунок 1 – Отход горячего цинкования – цинковая пыль

Так как для изготовления краски рекомендуется использовать цинковый порошок с размером частиц в диапазоне 3–15 мкм, необходимо было провести рассев цинковой пыли по фракциям, который осуществляли с использованием воздушно-центробежного классификатора фирмы «Ламел 777». Исследование фракционного состава цинковой пыли позволило установить, что она подразделяется на фракции в следующих количествах: 0–5 мкм – 8 %; 5–15 мкм – 19 %; 15–63 мкм – 7 %; 63–100 мкм – 9 %; 100 мкм – остальное. При этом содержание частиц размером ≤ 15 мкм в цинковой пыли составляет около 27 % от ее фракционного состава, и которую можно рекомендовать для изготовления цинкнаполненных красок.

В зависимости от качества и количества цинкового порошка, а также химической природы используемого пленкообразующего полимера, общее коррозионно-защитное поведение покрытий и вклад в него протекторного и гидроизолирующего механизмов оказывается различным. Общеизвестно [1, 2], что условием реализации протекторной защиты является существование цепочек из частиц цинкового порошка, электрически связанных между собой и со стальной основой.

Для изготовления экспериментальных составов красок на основе отходов горячего цинкования – цинковой пыли использовали пленкообразователи (связующие), предоставленные производителем

цинкнаполненных красок в Республике Беларусь ООО «Гальварекс». Составы экспериментальных красок получали с применением литиевого жидкого стекла и акрилового связующего.

Цинкнаполненные краски имеют высокие защитные свойства. Это обеспечивается содержанием в них цинка на уровне 85–95 % [3, 4]. В качестве цинкового наполнителя в составах красок использовали дисперсный отход горячего цинкования фракцией 0–5 мкм и фракцией 5–15 мкм шаровидной формы и готового цинкового порошка марки Inst 800, имеющего частицы круглой формы, фракцией 3–5 мкм с содержанием небольшого количества частиц размером 15 мкм. Из литературных источников известно, что для изготовления краски рекомендуется использовать цинковый порошок с размером частиц в диапазоне 3–15 мкм, так как при увеличении размеров частиц более 15 мкм снижается укрывистость цинкнаполненных покрытий, седиментационная устойчивость красок, затрудняется их нанесение на поверхность и получение покрытий заданной толщины, а при использовании в составе красок цинкового порошка с частицами размером менее 2 мкм отмечается резкое ухудшение защитных свойств цинкнаполненных покрытий за счет образования из мелких частиц цинка агломератов больших размеров [5]. Влияет также на протекторные и барьерные защитные свойства красок, их седиментационную устойчивость и качество получаемых покрытий форма частиц цинкового порошка (сферическая, чешуйчатая и др.) [6], хотя обычно на практике чаще применяют цинковую пыль со сферическими частицами. Применение в краске цинкового пигмента, содержащего не только частицы сферической формы, но и частицы в виде хлопьев, как отмечают авторы [7], позволяет уменьшить содержание цинка в покрытиях без снижения их защитных свойств, что объясняется высокой удельной поверхностью пластинчатого цинка, а также увеличением числа возможных электрических контактов между различными по форме частицами металлического пигмента. Кроме того цинковые хлопья увеличивают барьерный эффект, создаваемый покрытием.

В связи с вышесказанным проводили исследования по влиянию на коррозионные свойства цинксодержащих покрытий, в которых в качестве наполнителя использовали дисперсный отход с разным размером и формой частиц. Рецептуру составов цинксодержащих красок на основе отхода горячего цинкования – цинковой пыли

подбирали с учетом выше представленной информации из литературного обзора. При изготовлении цинкнаполненных композиций соблюдали требование, чтобы массовое соотношение металлического пигмента или добавки к пленкообразователю в покрытии составляло 90:10. Были изготовлены на акриловом связующем составы красок с дисперсным отходом горячего цинкования, отличающиеся тем, что в одном случае использовали отход с размером частиц 0–15 мкм, в другом – часть цинковой пыли сферической формы размером 0–15 мкм заменена цинком хлопьевидной формы швейцарской фирмы «Eckart» в количестве 10 % от массы цинкового наполнителя. Получена также краска на акриловом связующем с цинковой пылью, имеющей размер частиц 0–5 мкм. На литиевом жидком стекле изготовлены краски с цинковой пылью размером 0–15 мкм. В качестве контрольных образцов при испытаниях служили покрытия, полученные с применением красок, изготовленных из цинкового порошка марки Inst 800, а пленкообразователем в одном случае являлось акриловое связующее, в другом – литиевое жидкое стекло. В таблице 1 представлены составы цинкнаполненных красок.

Таблица 1 – Составы цинкнаполненных композиций

№ композиции (номер образца)	Пигмент, форма и размер фракции, мкм,	Пленкообразователь	Толщина покрытия, мм
1	2	3	4
1	Порошок цинка марки Inst 800, круглая, 3–5,15	Акрил	0,065–0,070
2	Отход горячего цинкования-цинковая пыль сферической формы, 0–5;	Акрил	0,035–0,040
3	Отход горячего цинкования-цинковая пыль сферической формы, 0–15;	Акрил	0,030–0,045
4	Отход горячего цинкования-цинковая пыль сферической формы, 0–15; цинковые хлопья (размером 5–20 мкм) швейцарской фирмы «Eckart», 10 масс.%	Акрил	0,040–0,055

1	2	3	4
5	Порошок цинка марки Inst 800, круглая, 4–6,15	Жидкое стекло литиевое	0,110–0,125
6	Отход горячего цинкования-цинковая пыль сферической формы, 0–15	Жидкое стекло литиевое	0,050–0,065

Основной функцией цинкнаполненного покрытия является защита металла от коррозии. Для оценки коррозионной стойкости покрытий использовали электрохимические методы и метод испытаний в камере солевого тумана. С целью проведения испытаний покрытий на коррозионные свойства были получены стальные образцы разной формы и размеров, которые вырезались из стального листа толщиной 1,5 мм марки Ст3 с помощью гильотинных ножниц и установки лазерной резки. Стальные образцы перед окраской подвергали сухой абразивной струйной очистке. Пластины с покрытиями размером $70 \times 50 \times 1,5$ предназначены для определения весовых показателей коррозии электрохимическим методом и в камере солевого тумана, а размером $20 \times 20 \times 1,5$ – для снятия анодных и катодных кривых при определении плотностей токов коррозии и импедансных спектров. Размешивание краски осуществляли лабораторной мешалкой, для чего в наполненную емкость пленкообразователем постепенно добавляли цинковый порошок. Размешивание краски осуществляли в течение 30 с. Нанесение покрытия на металлические подложки осуществляли кисточкой. На рисунке 2 представлены фотографии образцов с нанесенными покрытиями для проведения испытаний.



а



б

а – пластины размером $70 \times 50 \times 1,5$; б – образцы размером $20 \times 20 \times 1,5$

Рисунок 2 – Образцы для проведения коррозионных испытаний

Оценку толщины покрытия на полученных образцах осуществляли с помощью прибора «Константа 5К». В таблице 2 представлены результаты электрохимических исследований покрытий, полученных на основе вышеприведенных составов красок.

Таблица 2 – Коррозионная стойкость цинковых покрытий на базе цинкового порошка разного размера, формы и состава

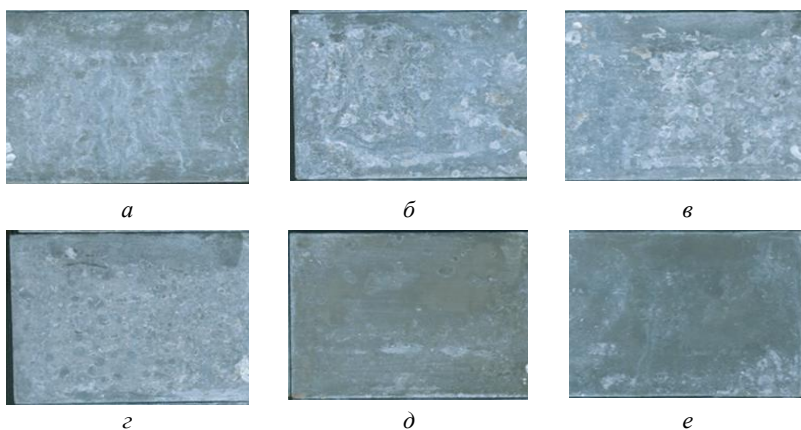
№ образца	Состав цинкового покрытия	Средний токовый показатель скорости коррозии, А/см ²	Массовый показатель коррозии, г/м ² ч	Глубинный показатель коррозии, мм/год
1	Стандартный цинковый порошок Inst-800 (3–5 мкм), пленкообразователь акрил	$4,7 \cdot 10^{-6}$	0,0576	0,0707
2	Отход горячего цинкования сферической формы (0–5 мкм), пленкообразователь акрил	$4,7 \cdot 10^{-6}$	0,0577	0,0709
3	Отход горячего цинкования сферической формы (0–15 мкм), пленкообразователь акрил	$5,1 \cdot 10^{-6}$	0,0671	0,0818
4	Отход горячего цинкования сферической формы (0–15 мкм) + 10% чешуек от массы цинкового наполнителя (размером 5–20 мкм) швейцарской фирмы «Eckart», пленкообразователь акрил	$3,9 \cdot 10^{-6}$	0,0487	0,0599
5	Стандартный цинковый порошок Inst-800 (3–5 мкм), пленкообразователь литиевое жидкое стекло	$1,9 \cdot 10^{-5}$	0,2325	0,2855
6	Отход горячего цинкования сферической формы (0–15 мкм), пленкообразователь литиевое жидкое стекло	$1,56 \cdot 10^{-5}$	0,1914	0,2351

Результаты анализа защитных свойств электрохимическим методом показали, что коррозионная стойкость цинксодержащих покрытий из стандартного цинкового порошка и дисперсного отхода производства, имеющего размер частиц 0–5 мкм, практически одинаковы. Защитные свойства покрытия на основе отхода горячего цинкования размером частиц 0–15 мкм повышаются при добавке к отходам горячего цинкования цинковых чешуек, что связано с увеличением площади контакта и повышением катодной защиты. Более низкие защитные свойства имеют покрытия на литиевом жидком стекле. По-видимому, это связано с худшей адгезией покрытия к стальной основе по сравнению с покрытиями на акриловом пленкообразователе. Следует отметить, что защитные свойства покрытия на основе отхода горячего цинкования размером частиц 0–15 мкм всего на 5–8 % хуже, чем на эталонном цинке.

Коррозионную стойкость весовым методом определяли с использованием камеры солевого тумана ASCOTT S120iS объемом 120 л. Время выдержки образцов в камере составляло каждый день по 6 ч при температуре 35 °С и непрерывном распылении 5 % раствора NaCl со скоростью 10 мл/мин. После каждого дня испытаний образцы промывали водой и сушили. Следует отметить, что только после первого дня испытаний и последнего образцы дополнительно протравливали в растворе удаления продуктов коррозии и сушили в эксикаторе. Удаление продуктов коррозии цинка осуществлялось химическим методом путем обработки образцов в растворе хлорида аммония, NH_4Cl 100 г/дм³ при температуре 70–75 °С в течение 3 мин (ГОСТ 9.907-2007). После травления образцы промывались в проточной воде ~2 мин и ополаскивались в дистиллированной воде. В остальные дни после каждых 6 ч пребывания в камере солевого тумана образцы промывали проточной водопроводной водой и ополаскивали дистиллированной водой, затем сушили их в течение ночи (~12 ч) на воздухе.

На рисунке 3 представлен внешний вид образцов цинксодержащих покрытий после пребывания в течение 48 ч в камере солевого тумана и последующего удаления продуктов коррозии.

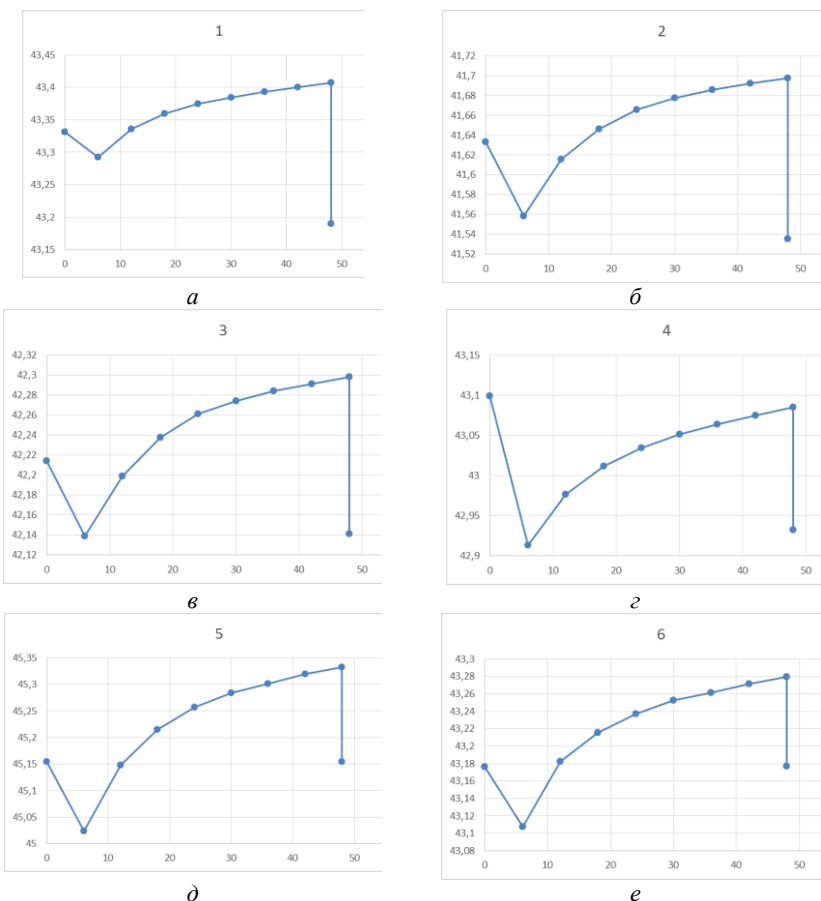
Результаты по изменению массы образцов во времени после каждого цикла испытаний в камере солевого тумана представлены на рисунке 4 для каждого состава покрытия.



a – покрытие на акриловом связующем, состоящее из порошка цинка марки Inst 800 (образец № 1); *б* – покрытие на акриловом связующем, состоящее из дисперсного отхода горячего цинкования размером частиц 0–5 мкм (образец № 2); *в* – покрытие на акриловом связующем, состоящее из дисперсного отхода горячего цинкования размером частиц 0–15 мкм (образец № 3); *г* – покрытие на акриловом связующем, состоящее из дисперсного отхода горячего цинкования размером частиц 0–15 мкм с добавкой цинковых хлопьев швейцарской фирмы «Eckart» (образец № 4); *д* – покрытие на литиевом жидком стекле, состоящее из порошка цинка марки Inst 800 (образец № 5); *е* – покрытие на литиевом жидком стекле, состоящее из дисперсного отхода горячего цинкования размером частиц 0–15 мкм (образец № 6)

Рисунок 3 – Внешний вид образцов цинксодержащих покрытий после пребывания в камере солевого тумана в течение 48 ч и последующего удаления продуктов коррозии

Анализ зависимостей по изменению массы образцов во времени показал, что после удаления продуктов коррозии на образцах покрытий, прошедших испытания в камере солевого тумана в течение 48 ч, масса их заметно уменьшается только для образцов № 1 и № 2. Она становится меньше, чем была после 6 ч испытаний и последующего удаления продуктов коррозии. Это связано, вероятно, с тем, что на данных покрытиях образуются продукты коррозии таких составов, которые смываются травильным раствором. Это может быть гидратированный оксид и гидроксокарбонат цинка.



a – образец покрытия № 1; *b* – образец покрытия № 2; *в* – образец покрытия № 3; *г* – образец покрытия № 4; *д* – образец покрытия № 5; *е* – образец покрытия № 6

Рисунок 4 – Изменение массы образцов во времени после каждого цикла испытаний в камере солевого тумана

На покрытиях образцов № 5 и № 6 продукты коррозии с покрытий удаляются не полностью за счет получения плотного, хорошо удерживаемого на поверхности металла осадка, обладающего защитными свойствами. Такой осадок могут образовывать малорастворимые силикаты цинка, которые образуются при взаимодействии оксида цинка с оксидом кремния, входящим в состав литие-

вого жидкого стекла. Следует отметить, что на поверхности данных покрытий почти отсутствует «белая» коррозия, ржавчина, причем она не наблюдалась и до травления, и после травления образцов (см. рисунок 3). У покрытия № 4 изменение массы за счет накопления продуктов коррозии носит менее интенсивный характер, чем у покрытия № 3. При этом следует отметить, что продукты коррозии данных покрытий также удаляются травильным раствором.

На рисунке 5 представлено изменение массы образцов покрытий относительно их начальной массы перед испытаниями в процессе испытаний в камере солевого тумана в течение 48 ч с последующим их травлением после испытаний. Травление производилось после первых 6 ч испытаний и после 48 ч.

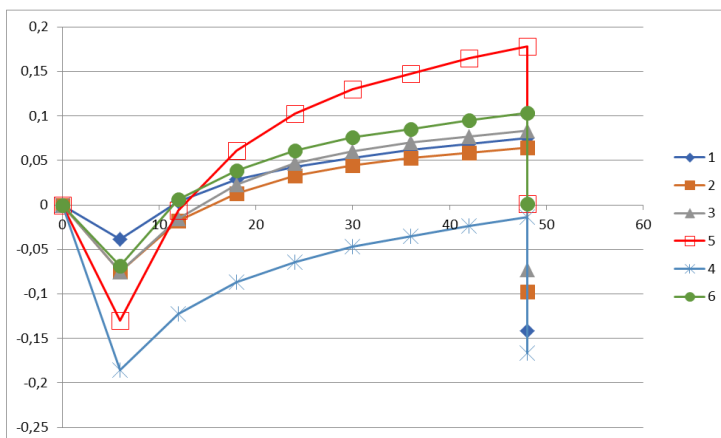


Рисунок 5 – Изменение массы образцов покрытий относительно их массы перед испытаниями во время испытаний в камере солевого тумана в течение 48 ч и последующего их травления после испытаний

Следует отметить, что представленные на рисунке 5 зависимости по изменению массы образцов покрытий относительно их массы перед испытаниями в камере солевого тумана носят примерно одинаковый характер. Пики, наблюдаемые на кривых после 6 ч пребывания в камере солевого тумана, свидетельствуют об уменьшении массы образцов покрытий в результате их обработки травильным раствором. Далее идет подъем кривых, так как масса образцов уве-

личивается в связи с накоплением продуктов коррозии в покрытиях. После испытаний покрытий в течение 48 ч и последующего их травления заметное уменьшение массы произошло у образца № 4, покрытие которого кроме дисперсного отхода горячего цинкования с размером частиц 0–15 мкм имеет в своем составе чешуйки цинка. Такой результат скорее всего связан с тем, что активные цинковые частицы в виде чешуек имеют свойство интенсивнее растворяться в активной среде по сравнению с частицами сферической формы с образованием более смываемых продуктов коррозии. Несколько меньшие значения по потере массы по сравнению с покрытием № 4 имеют покрытия № 1, № 2, № 3. Следует отметить, что интенсивность наращивания массы данных покрытий примерно одинаковая, несмотря на то, что наполнителем в одном случае служил дисперсный отход горячего цинкования (образцы покрытий № 2, № 3), в другом – стандартный порошок цинк (образец покрытия № 1). У образцов № 5 и № 6, покрытия которых получены на основе порошка цинка марки Inst 800 и дисперсного отхода горячего цинкования, а связующим являлось литиевое жидкое стекло, отмечен рост массы, связанный с тем, что на данных покрытиях образуются малорастворимые силикаты цинка продукты коррозии таких составов, которые плохо смываются травильным раствором.

Таким образом, проведенные исследования электрохимическим методом и в солевом тумане на коррозионную стойкость цинкнаполненных покрытий позволил установить, что покрытия, полученные на основе дисперсного отхода горячего цинкования, не уступают по защитным свойствам покрытиям на основе стандартного порошкового цинка.

Список литературы

1. **Feliu, S.** Mechanism of cathodic protection of zinc-rich paints by electrochemical impedance spectroscopy. II. Barrier stage / S. Feliu, R. Baraja, J.M. Bastidas, M. Morcollo // J of coating technology. 1989. – Vol. 61. – № 775. – P. 71–76.

2. **A new approach** to the determination of the cathodic protection period in zinc-rich paints / C.M Abreu [and etc.] // Corrosion. 1999. – Vol. 55. – № 12. – P. 1173–1181.

3. Iijima, M. High corrosion resistance mechanism of chrome-free zinc-rich paint / M. Iijima // National Association for Surface Finishing Annual International Technical Conference. – 2008. – SUR/FIN 2008. – P. 322–332.

4. Shreepathi, S. Electrochemical impedance spectroscopy investigations of epoxy zinc rich coatings: Role of Zn content on corrosion protection mechanism / S. Shreepathi, P. Bajaj, B.P. Mallik // *Electrochimica Acta*. – Vol. 55. – P. 5129–5134.

5. Клименко, В.Л. О качестве цинковых порошков / В.Л. Клименко // *Цветные металлы*. – 1984. – № 9. – С. 34–37.

6. Латышев, Ю.В. Антикоррозионные пигменты / Ю.В. Латышев, Л.М. Ленев, Н.Ф. Семенов // *ЛКМ и их применение*. – 1997. – № 2. – С. 14–18.

7. Kruba, L. Цинкнаполненный грунт на основе этилсиликата с пониженным содержанием цинка / L. Kruba, P. Stucker, T. Stucker // *Лакокрасоч. пром-сть*. – 2007. – № 1. – С. 7–12.

References

1. Feliu, S. Mechanism of cathodic protection of zinc-rich paints by electrochemical impedance spectroscopy. II. Barrier stage / S. Feliu, R. Baraja, J.M. Bastidas, M. Morcollo // *J of coating technology*. 1989. – Vol. 61, № 775. – P. 71–76.

2. A new approach to the determination of the cathodic protection period in zinc-rich paints / C.M Abreu [and etc.] // *Corrosion*. 1999. – 1999. – Vol. 55, № 12. – P. 1173–1181.

3. Iijima, M. High corrosion resistance mechanism of chrome-free zinc-rich paint / M. Iijima // National Association for Surface Finishing Annual International Technical Conference. – 2008. – SUR/FIN 2008. – P. 322–332.

4. Shreepathi, S. Electrochemical impedance spectroscopy investigations of epoxy zinc rich coatings: Role of Zn content on corrosion protection mechanism / S. Shreepathi, P. Bajaj, B.P. Mallik // *Electrochimica Acta*. – Vol. 55. – P. 5129–5134.

5. Klimenko, V.L. *O kachestve cinkovyh poroshkov* [About the quality of zinc powders] / V.L. Klimenko // *Cvetnye metally = Non-ferrous metals*. – 1984. – No. 9. – P. 34–37.

6. Latyshev, Yu.V. *Antikorrozionnye pigment* [Anti-corrosion pigments] / Yu.V. Latyshev, L.M. Lenev, N.F. Semenov // *Lakokrasochnye materialy i ih primenenie = Paints and varnishes and their application.* – 1997. – No. 2. – P. 14–18.

7. Kruba, L. *Cinknapolnennyy grunt na osnove etilsilikata s ponizhennym sodержaniem cinka* [Zinc-rich primer based on ethyl silicate with a reduced zinc content] / L. Kruba, P. Stucker, T. Stucker // *Лакокрасочная промышленность = Paint and varnish industry.* – 2007. – No. 1. – P. 7–12.

Поступила 18.08.2020

Received 18.08.2020

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ
НАСЫЩЕНИЯ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЙ
ТЕРМОДИФУЗИОННОГО ЦИНКОВАНИЯ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ МАТЕМАТИЧЕСКОГО
ПЛАНИРОВАНИЯ**

В.М. КОНСТАНТИНОВ, д-р техн. наук, **И.А. БУЛОЙЧИК**,
Н.М. БАРАНКЕВИЧ

Белорусский национальный технический университет

Определены оптимальные режимы нанесения антикоррозионных цинковых покрытий, полученных в порошковых насыщающих средах, с использованием методов математического планирования. На основании проведенных расчетов с использованием метода Бокса-Уилсона в выбранных интервалах варьирования установлены наиболее значимые факторы, влияющие на коррозионную стойкость оцинкованной стали.

Ключевые слова: антикоррозионные цинковые покрытия, порошковые насыщающие среды, метод математического планирования.

**DETERMINATION OF OPTIMAL SATURATION CONDITIONS
WHEN IMPLEMENTING THERMODIFUSION GALVANIZING
TECHNOLOGIES USING METHODS OF MATHEMATICAL
PLANNING**

V.M. KONSTANTINOV, Dr. of Engineering Sciences, **I.A. BULOICHYK**,
N.M. BARANKEVICH

Belarusian National Technical University

The optimal saturating modes were established for obtaining zinc anticorrosive coatings using methods of mathematical experiment planning. Based on the Box–Wilson design for the chosen variation interval there were estimated the most significant factors that affect the corrosion resistance of zinc anticorrosive layers on steel.

Keywords: anti-corrosion zinc coatings, powder saturating media, mathematical planning method.

На современном этапе развития процессов диффузионного цинкования особое внимание уделяется повышению эффективности

использования насыщающих смесей и расплава цинка с учетом снижения энерго- и ресурсоемкости технологии [1–3]. В связи с этим вопросы оптимизации используемых ресурсов в процессах цинкования приобретают особую актуальность. Определение оптимальных условий насыщения позволит снизить потребление энергии, расход материалов и времени обработки изделий при реализации технологий цинкования в порошковых насыщающих средах.

Для определения оптимальных условий насыщения в порошковых смесях на образцах из углеродистой стали (Ст.3) использовали математическое планирование эксперимента (метод Бокса-Уилсона).

В качестве независимых переменных (факторов), влияющих на коррозионную стойкость диффузионного слоя при насыщении в порошковой смеси, выбраны: X_1 – температура насыщения, °С; X_2 – время насыщения, ч; X_3 – содержание ZnO в смеси, %.

Параметром оптимизации (Y) являлась потеря массы образца (г/м^2), определяемая по методике как среднее арифметическое значение 3-х параллельных опытов. Испытания на коррозионную стойкость проводили в среде 3%-го водного раствора NaCl с добавлением 6 г/л гидроперита в течение 200 ч.

Основываясь на предварительно проведенных коррозионных испытаниях, в качестве основного уровня был выбран режим цинкования при 550 °С и 1 ч выдержки. Такой выбор обоснован тем, что несмотря на минимальную потерю массы образцов, оцинкованных при 600 °С и 1 ч выдержки, данные покрытия скалываются при небольшом приложении механической нагрузки (толщина хрупкой Γ -фазы для данных покрытий максимальна среди испытываемых). Исследуемые факторы представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Матрица планирования

Характеристика	Факторы			Параметр оптимизации
	$t, \text{ }^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ ч}$	ZnO, %	Потеря массы, г/м^2
Код	X_1	X_2	X_3	Y
Основной уровень (0)	550	2	10	–
Интервал варьирования (Δx_i)	50	1	5	–
Верхний уровень (+1)	600	3	15	–
Нижний уровень (–1)	500	1	5	–

На первом этапе планирования необходимо было построить линейную модель типа:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i \cdot x_i. \quad (4)$$

В полном факторном плане 2^3 эффект взаимодействия $X_1X_2X_3$ приравняли фактору X_4 ($X_4 = X_1X_2X_3 = 1$ – определяющий контраст) и получили матрицу планирования для четырех факторов типа 2^{4-1} (дробный факторный план) ДФЭ. При ДФЭ нельзя отдельно оценить главные эффекты, что в данном случае и не требовалось. Опыты проводились рандомизировано по времени. Для определения дисперсии опыта трижды повторили опыт на основном уровне (9–11, см. таблицу 2).

Таблица 2 – Результаты эксперимента для стали Ст3

Опыты	Фиктивная переменная X_0	Факторы				Параметр оптимизации Y , г/м ²
		X_1	X_2	X_3	$X_4 = X_1X_2X_3$	
1	+	+	–	–	–	16
2	+	–	+	–	–	14
3	+	–	–	+	–	10
4	+	–	–	–	+	11
5	+	+	+	–	+	24
6	+	+	–	+	+	15
7	+	+	+	+	–	22
8	+	–	+	+	+	13
9	–	0	0	0	0	13
10	–	0	0	0	0	17
11	–	0	0	0	0	16

Дисперсию считали по формуле:

$$S_y^2 = \frac{\sum_{l=1}^{n_0} (Y_{0l} - \bar{Y}_0)^2}{f_1}, \quad (5)$$

где Y_{0l} – результат l -го опыта на основном уровне; \bar{Y}_0 – среднее арифметическое значение Y во всех опытах на основном уровне; $f_1 = n_0 - 1$ – число степеней свободы.

Для этого составили таблицу 3:

Таблица 3 – Расчетная таблица для определения S_y^2

Опыт	Y_{0l}	$ Y_{0l} - \bar{Y}_0 $	ΔY_l^2
9	13	2,33	5,43
10	16	1,67	2,79
11	17	0,67	0,45
	$\bar{Y}_0 = 15,33$		$\sum \Delta Y_i^2 = 8,67$

Тогда:

$$S_y^2 = \frac{\sum \Delta Y_i^2}{f_1} = \frac{8,67}{2} = 4,335 ; S_y = \pm 2,08.$$

После расчета ошибки эксперимента приступили к расчету коэффициентов модели по формуле:

$$b_i = \frac{\sum_{u=1}^N X_{i_u} \cdot Y_u}{N}, \quad (6)$$

где i – номер фактора; u – номер опыта; N – число опытов в матрице.

$$b_0 = 1/8 [16 \cdot (+1) + 14 \cdot (+1) + 10 \cdot (+1) + 11 \cdot (+1) + 24 \cdot (+1) + 15 \cdot (+1) + 22 \cdot (+1) + 13 \cdot (+1)] = 15,625;$$

$$b_1 = 1/8 [16 \cdot (+1) + 14 \cdot (-1) + 10 \cdot (-1) + 11 \cdot (-1) + 24 \cdot (+1) + 15 \cdot (+1) + 22 \cdot (+1) + 13 \cdot (-1)] = 5;$$

$$b_2 = 1/8 [16 \cdot (-1) + 14 \cdot (+1) + 10 \cdot (-1) + 11 \cdot (-1) + 24 \cdot (+1) + 15 \cdot (-1) + 22 \cdot (+1) + 13 \cdot (+1)] = 2,625;$$

$$b_3 = 1/8 [16 \cdot (-1) + 14 \cdot (-1) + 10 \cdot (+1) + 11 \cdot (-1) + 24 \cdot (-1) + 15 \cdot (+1) + 22 \cdot (+1) + 13 \cdot (+1)] = -0,625;$$

$$b_4 = 1/8 [16 \cdot (-1) + 14 \cdot (-1) + 10 \cdot (-1) + 11 \cdot (+1) + 24 \cdot (+1) + 15 \cdot (+1) + 22 \cdot (-1) + 13 \cdot (+1)] = -1,375;$$

В результате получена предварительная математическая модель процесса:

$$Y = 15,625 + 5 X_1 + 2,625 X_2 - 0,625 X_3 - 1,375 X_4. \quad (7)$$

Провели проверку адекватности модели. Для этого провели статистический анализ полученной модели. Проверили статистическую значимость коэффициентов регрессии данной модели. Коэффициент считается статистически значимым, если его абсолютная величина больше доверительного интервала Δb_i , который определяли по формуле:

$$\Delta b_i = \pm t \cdot S_{b_i}, \quad (8)$$

где t – критерий Стьюдента; S_{b_i} – среднеквадратичная ошибка в определении коэффициентов регрессии.

Дисперсию коэффициентов регрессии определили из выражения:

$$S_{b_i}^2 = \frac{S_y^2}{N}, \quad (9)$$

$$S_{b_i} = \sqrt{\frac{S_y^2}{N}} = \sqrt{\frac{4,335}{8}} = 0,736.$$

Для $\alpha = 0,05$ и $f_1 = 2$ $t_{\alpha, f_1} = 2,78$, т.е. $\Delta b_i = 2,78 \cdot 0,736 = 2,05$.

Таким образом, окончательно полученное уравнение имеет вид:

$$Y = 15,625 + 5 X_1 + 2,625 X_2. \quad (10)$$

Уравнение (10) проверяют на адекватность. Для этого по полученной модели определяют расчетные значения параметра оптимизации ($Y^{\text{расч}}$):

$$Y_1^{\text{расч}} = 15,625 + 5 \cdot (+1) + 2,625 \cdot (-1) = 18;$$

$$Y_2^{\text{расч}} = 15,625 + 5 \cdot (-1) + 2,625 \cdot (+1) = 13,25;$$

$$Y_3^{\text{расч}} = 15,625 + 5 \cdot (-1) + 2,625 \cdot (-1) = 8;$$

$$Y_4^{\text{расч}} = 15,625 + 5 \cdot (-1) + 2,625 \cdot (-1) = 8;$$

$$Y_5^{\text{расч}} = 15,625 + 5 \cdot (+1) + 2,625 \cdot (+1) = 23,25;$$

$$Y_6^{\text{расч}} = 15,625 + 5 \cdot (+1) + 2,625 \cdot (-1) = 18;$$

$$Y_7^{\text{расч}} = 15,625 + 5 \cdot (+1) + 2,625 \cdot (+1) = 23,25;$$

$$Y_8^{\text{расч}} = 15,625 + 5 \cdot (-1) + 2,625 \cdot (+1) = 13,25.$$

Дисперсию неадекватности ($S_{\text{неад}}^2$) определяли с использованием данных, представленных в таблице 4 по формуле:

$$S_{\text{неад}}^2 = \frac{\sum_{u=1}^N (Y_{u_{\text{нфсх}}} - Y_{u_{\text{эксп}}})^2}{N - K} = \frac{\sum_{u=1}^N \Delta y^2}{N - K} = \frac{28,75}{4} = 7,188, \quad (11)$$

где $N = 8$, $K = 4$.

Расчетное значение F – критерия (критерия Фишера) определяли по формуле:

$$F_{f_2, f_1}^{\text{расч}} = \frac{S_{\text{неад}}^2}{S_y^2} = \frac{7,188}{4,335} = 1,66, \quad (12)$$

где $f_1 = 2$, $f_2 = 4$; $F_{f_2, f_1}^{\text{табл}} = 19,25$.

Таблица 4 – Расчетная таблица для определения дисперсии неадекватности

Опыт	Значения Y :		$ \Delta Y $	ΔY^2
	экспериментальные	расчетные		
1	16	18	2	4,0000
2	14	13,25	0,75	0,5625
3	10	8	2	4,0000
4	11	8	3	9,0000
5	24	23,25	0,75	0,5625
6	15	18	3	9,0000
7	22	23,25	1,25	1,5625
8	13	13,25	0,25	0,0625
				$\sum \Delta Y^2 = 28,75$

Поскольку $F_{f_2, f_1}^{\text{расч}} < F_{f_2, f_1}^{\text{табл}}$, гипотеза об адекватности уравнения (10) не отвергается. Уравнением можно пользоваться для описания полученных результатов и для поиска направления движения по градиенту к оптимуму.

Из полученного уравнения регрессии (10) следует, что в выбранных интервалах варьирования факторов наиболее сильно на коррозионную стойкость цинкового слоя на образцах из стали Ст.3 влияют температура и время насыщения ($B_1 = 5$; $B_2 = 2,625$). Увеличение значений температуры и времени насыщения приводит к снижению коррозионной стойкости цинкового слоя (B_1 и B_2 – положительные). Содержание ZnO в составе насыщающей смеси в выбранных интервалах их варьирования практически не влияет на коррозионную стойкость цинкового слоя (B_3 – статистически незначим). Графические результаты представлены на рисунке 1.

Следующим этапом исследования являлся поиск области оптимума с помощью опытов крутого восхождения. Для этого определяли величину «шага» изменения статистически значимых факторов.

В качестве «единичного шага» по температуре насыщения выбрали величину 15 °С. «Шаг» для времени насыщения получали пропорционально произведению $b_i \cdot \Delta x_i$.

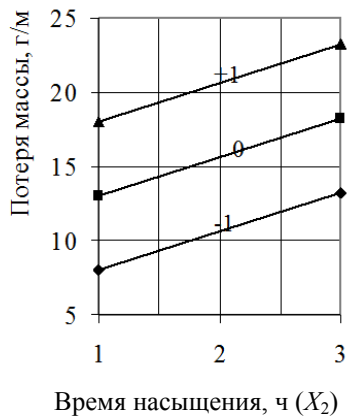
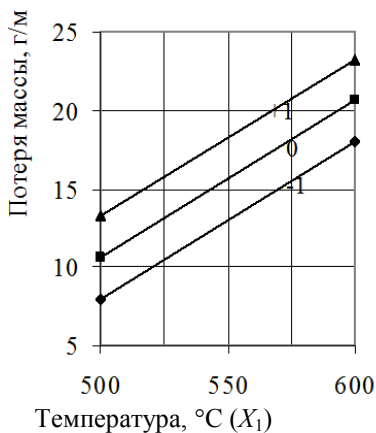


Рисунок 1 – Зависимость потери массы образцов (в г/м²) от температуры (X_1) и времени (X_2) насыщения

Опыты крутого восхождения приведены в таблице 5. Незначительный фактор X_3 стабилизирован на основном уровне.

Таблица 5 – Крутое восхождение по градиенту линейной модели

Характеристика	Факторы			Потеря массы, г/м ²
	Температура насыщения, °C (X_1)	Время насыщения, ч (X_2)	Содержание ZnO, % (X_3)	
1	2	3	4	5
b_i	+5	+2,625	-0,625	–
Δx_i	50	1	5	–
$b_i \cdot \Delta x_i$	+250	+2,625	–	–
Шаг	+15	+0,16	–	–
Округленный шаг	+15	+0,20	–	–
Основной уровень	550	2	10	15
Опыты 12	565	2,2	10	19
13	580	2,3	10	20
14	595	2,5	10	22

Окончание таблицы 5

1	2	3	4	5
15	610	2,7	10	25
16	625	2,9	10	28
17	640	3,1	10	29
18	655	3,3	10	Налипание смеси на образец

Минимальными потерями массы в процессе коррозионных испытаний обладает диффузионный слой, полученный в смеси, содержащей 10 % ZnO, при температуре насыщения 550 °С и времени 2 ч (основной уровень).

Следует заметить, что цинковые покрытия, полученные в результате опытов 15–18 достаточно хрупкие и легко скалываются. При проведении опыта 17 замечено комкование смеси, а при проведении опыта 18 – произошло комкование смеси и его налипание на образец.

На основании проведенных расчетов установлено, что в выбранных интервалах варьирования факторов наиболее сильно на коррозионную стойкость цинкового слоя на стали Ст.3 влияет температура ($B_1 = 5$), затем время насыщения ($B_2 = 2,625$): увеличение их значений ведет к увеличению потери массы после коррозионных испытаний (B_1 и B_2 – положительные). Содержание ZnO в составе насыщающей смеси в выбранных интервалах их варьирования практически не влияет на коррозионную стойкость цинкового слоя (B_3 – статистически незначим).

Установлено, что выбранный основной уровень является оптимальным: получение диффузионного слоя в смеси содержащей 10 % ZnO при температуре насыщения 550 °С и длительности 2 ч. Поиск области оптимума с помощью опытов крутого восхождения показал ухудшение результатов в процессе эксперимента.

Проведенные расчеты позволяют разработать насыщающие смеси, позволяющие формировать цинковые слои достаточной толщины для обеспечения необходимых параметров коррозионной стойкости с учетом экономии порошковой насыщающей смеси при оптимальном времени насыщения обрабатываемой поверхности.

Список литературы

1. **Проскуркин, Е.В.** Защитные цинковые покрытия: сопоставительный анализ свойств, рациональные области применения / Е.В. Проскуркин // Технический альманах «Оборудование». – 2005. – № 3. – С. 66–71.

2. **Understanding** corrosion via corrosion product characterization: I. Case study of the role of Mg alloying in Zn–Mg coating on steel / P. Volovitch [et al.] // Corrosion Science. – 2009 – Vol. 51. – P. 1251–1262.

3. **Some aspects** of sherardizing implementation during anticorrosive defence of heat-treated metal parts [Электронный ресурс] / V.M. Konstantinov, I.A. Buloichyk. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering № 71, 2015 Article ID: 012063. – Режим доступа: <http://iopscience.iop.org/1757-899X/71/1/012063>. – Дата доступа: 08.05.17.

References

1. **Proskurkin, E.V.** *Zashchitnye cinkovye pokrytiya: sopostavitel'nyj analiz svojstv, racional'nye oblasti primeneniya* [Protective zinc coatings: comparative analysis of properties, rational applications] / E.V. Proskurkin // *Tekhnicheskij al'manah «Oborudovanie» = Technical almanac «Equipment»*. – 2005. – No. 3. – P. 66–71.

2. **Understanding** corrosion via corrosion product characterization: I. Case study of the role of Mg alloying in Zn–Mg coating on steel / P. Volovitch [et al.] // Corrosion Science. – 2009 – Vol. 51. – P. 1251–1262.

3. <http://iopscience.iop.org/1757-899X/71/1/012063>.

Поступила 23.09.2020

Received 23.09.2020

АНТИФРИКЦИОННЫЙ СИЛУМИН АК15М3 С ГЛОБУЛЯРНЫМ КРЕМНИЕМ. ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

Е.И. МАРУКОВИЧ, д-р техн. наук, **В.Ю. СТЕЦЕНКО**, канд. техн. наук
ГНУ «Институт технологии металлов НАН Беларуси»

Разработан антифрикционный силумин с глобулярным кремнием, обладающий высокими механическими и триботехническими свойствами и технология его производства. Детали из антифрикционного силумина с глобулярным кремнием заменяют аналогичные детали из антифрикционных бронз. Создано опытно-промышленное производство сплошных и полых заготовок. Заготовки из антифрикционного силумина с глобулярным кремнием поставляются более чем на 100 предприятий Беларуси, России, Кореи, Украины.

Ключевые слова: антифрикционный силумин, глобулярный кремний, антифрикционные бронзы, механические свойства, триботехнические свойства.

ANTIFRICTIONAL SILUMIN AK15M3 WITH GLOBULAR SILICON. OBTAINING, PROPERTIES, APPLICATION

E.I. MARUKOVICH, Dr. of Engineering Sciences,
V. YU. STETSENKO, Ph.D in Technical Science
Institute of Technology of Metals of NAN of Belarus

Antifrictional silumin with globular silicon, which has high mechanical and tribotechnical properties, and its production technology have been developed. Parts made of antifriction silumin with globular silicon replace similar parts made of antifriction bronzes. Pilot production of solid and hollow workpieces was created. Billets made of antifriction silumin with globular silicon are supplied to more than 100 enterprises in Belarus, Russia, Korea, and Ukraine.

Keywords: antifriction silumin, globular silicon, antifriction bronzes, mechanical properties, tribotechnical properties.

Наиболее распространенными антифрикционными материалами в мире являются бронзы. Они обладают высокой фрикционной износостойкостью и малым коэффициентом трения, поэтому широко применяются в узлах трения машин и механизмов.

Антифрикционные бронзы являются относительно тяжелыми и дорогостоящими материалами, а для Республики Беларусь – импортруемыми. Поэтому замена антифрикционных бронз на более дешевые, легкие и отечественные антифрикционные материалы является актуальной проблемой.

В ГНУ «Институт технологии металлов НАН Беларуси» разработан антифрикционный силумин (АС) АК15М3 с глобулярным кремнием (ГК). Кроме повышенных механических свойств, заготовки из этого материала обладают высокими триботехническими свойствами, благодаря принципу Шарпи (инверсии микроструктуры): большой теплопроводностью сплава, высокой дисперсностью, глобулярностью и прочностью кристаллов кремния. Установлено, что теплопроводность эвтектического силумина с глобулярным кремнием соответственно в 2 и 3 раза выше, чем у бронз БРОЦ5-5-5 и БрАЖ9-4, а глобулярные кристаллы кремния не выкрашиваются при очень большом давлении. Нож из эвтектического силумина с глобулярным кремнием обладает высокими режущими свойствами.

Микроструктура заготовок из АС АК15М3 с ГК представлена на рисунке 1.

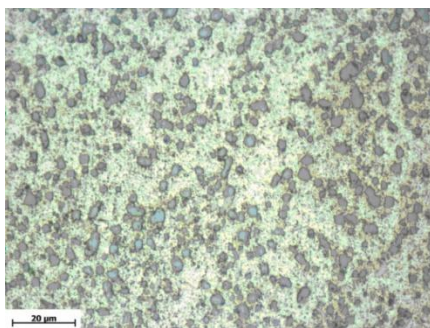


Рисунок 1 – Микроструктура заготовок из антифрикционного силумина АК15М3 с глобулярным кремнием после термообработки по режиму T5

Из рисунка 1 следует, что АС АК15М3 с ГК имеет высокодисперсные глобулярные кристаллы кремния размером 3–4 мкм, то есть модифицированную микроструктуру. Она получена за счет по-

вышенной скорости затвердевания, которая сдвигает эвтектическую точку с 12–13 % до 14–15 % кремния.

В настоящее время на опытно-промышленном участке ГНУ «Институт технологии металлов» освоено производство различных видов заготовок из силумина АС АК15М3 с ГК. На установке циклического литья (рисунок 2) отливаются сплошные заготовки диаметром от 40 мм до 120 мм и высотой 150 мм. Отливки формируются в глухдонном кристаллизаторе с затопленно-струйной системой охлаждения (струйном кристаллизаторе). Струйный кристаллизатор по сравнению с обычным позволяет повысить линейную скорость затвердевания силумина в 2,5–3 раза, что обеспечивает получение отливок с высокодисперсной инвертированной микроструктурой без применения модифицирующих флюсов и лигатур [1, 2].



Рисунок 2 – Общий вид установки циклического литья

Непрерывнолитые заготовки диаметром от 40 мм до 85 мм из силумина АС АК15М3 с ГК производятся на установке непрерывного горизонтального литья с применением струйного кристаллизатора и системы затопленно-струйного вторичного охлаждения (рисунок 3) [1, 3].

Производство полых заготовок с наружным диаметром от 90 до 200 мм и высотой до 150 мм из АС АК15М3 с ГК осуществляется на установке вертикального центробежного литья (рисунок 4). При этом в качестве шихты используются отходы от литья в кристалли-

затары с затопленно-струйной системой охлаждения. Эти шихтовые заготовки имеют высокодисперсную глобулярную микроструктуру, которая наследуется при их переплаве.



Рисунок 3 – Общий вид установки непрерывного горизонтального литья



Рисунок 4 – Общий вид установки вертикального центробежного литья

Разработанный антифрикционный силумин АК15М3 с ГК имеет следующие механические свойства: временное сопротивление разрыву – 350–450 МПа; относительное удлинение – 3–5 %; твердость – 125–135 НВ.

Полученные заготовки из указанного антифрикционного силумина прошли цикл триботехнических испытаний в Санкт-Петербургском институте машиностроения (на кафедре «Триботехника»). В качестве базовой (сравниваемой) использовали заготовки из бронзы БрОЦС5-5-5, применяемые в машиностроительной и литейной промышленности. В условиях без смазки испытания проводились на торцевой машине трения при нормальной нагрузке 12,8 Н и вращении образца из стали 45 со скоростью 620 об/мин. По результатам испытаний установлено, что износостойкость силумина АС АК15М3 с ГК превосходит аналогичный показатель бронзы БрОЦС5-5-5 в 7 раз [4]. В условиях со смазкой (И20А) испытания проводились на машине трения СМЦ-2 при нормальной нагрузке 200 Н и вращении образца из стали 45 со скоростью 300 об/мин. Было установлено, что АС АК15М3 с ГК по износостойкости превосходит бронзу БрОЦС5-5-5 в 23 раза [4]. Коэффициент трения по стали у силумина АК15М3 с ГК по сравнению с бронзой БрОЦС5-5-5 в условиях со смазкой и без нее был соответственно в 1,35 и 1,65 раз ниже [4].

Разработанный силумин АК15М3 с ГК испытывался также в ГНУ «Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси». В этом случае сравнивали свойства силумина и антифрикционных бронз БрОЦС5-5-5, БрОФ10-1, БрАЖ9-4 при повышенных удельных нагрузках. Триботехнические испытания проводились на машине трения МТВП в условиях смазки (И20А). Использовалась схема возвратно-поступательного перемещения призматического образца (10×5×5 мм) по стали 45 при скорости 0,1–0,5 м/с. Удельная нагрузка составляла 10–100 МПа. В результате испытаний установлено, что фрикционная износостойкость силумина АК15М3 с ГК в условиях смазки при высоких удельных нагрузках превосходит износостойкость бронзы БрОЦС5-5-5, БрОФ10-1, БрАЖ9-4 [5].

Детали из разработанного антифрикционного силумина АК15М3 с ГК прошли опытно-промышленные испытания на 20-ти промышленных предприятиях Беларуси и России. Опытные детали устанавливались в узлах трения машин и механизмов вместо аналогичных деталей из серийных антифрикционных бронз типа БрАЖ, БрОЦС, БрАЖМц, БрАЖН, БрОФ, БрОС. При этом установлено, что детали из силумина АК15М3 с ГК по фрикционной износостойкости и ре-

сурсу работы не уступают либо превосходят аналогичные детали из антифрикционных бронз и могут с успехом их заменять.

Область применения АС АК15МЗ с ГК в промышленности достаточно широкая: подшипники скольжения, шестерни червячных колес редукторов, втулки балансиров и шарнирных соединений, вкладыши люнета токарных станков и прессов, втулки сателлитов дифференциалов и сальниковых бус, поршни гидроцилиндров, направляющие втулки и другие детали узлов трения технологического оборудования и др.

В Республике Беларусь заготовки из антифрикционного силумина АК15МЗ с ГК применяются на таких предприятиях, как: ОАО «Белшина», ОАО «Гомельский завод станочных узлов», ОАО «Оршанский станкостроительный завод «Красный борец», ОАО «Кузлитмаш» холдинга «БЕЛАЗ-ХОЛДИНГ», заводе «Могилевтрансмаш» ОАО «МАЗ», ОАО «БЕЛАЗ» – управляющая компания холдинга «БЕЛАЗ-ХОЛДИНГ», ОАО «Амкадор-Дзержинск», ОАО «Бобруйскагромаш», ОАО «Светлогорск-Химволокно», ОАО «Минский завод колесных тягачей» и многих других предприятиях. Кроме того, заготовки из разработанного силумина поставляются более чем на 100 предприятий Беларуси, России, Кореи и Украины.

Таким образом, антифрикционный силумин АК15МЗ с глобулярным кремнием решает проблему замены антифрикционных бронз на более дешевый, легкий отечественный антифрикционный материал.

Список литературы

1. Марукович, Е.И. Модифицирование сплавов / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко. Минск: Беларус. навука, 2009. – 192 с.

2. Марукович, Е.И. Литье силумина. Новые подходы / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко // Литейщик России. – 2016. – № 8. – С. 20–24.

3. Марукович, Е.И. Непрерывное горизонтальное литье и свойства антифрикционного силумина / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко // Металлургия машиностроения. – 2016. – № 5. – С. 32–34.

4. **Марукович, Е.И.** Силумин с глобулярным кремнием – перспективный материал для промышленности / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко // Литейное производство. – 2017. – № 9. – С. 6–8.

5. **Марукович, Е.И.** Исследование триботехнических свойств антифрикционного силумина АК15М3 / Е.И. Марукович, В.А. Кукареко, А.Н. Григорчик, В.Ю. Стеценко // Трение и износ. – 2020. – Т. 41. – № 2. – С. 131–138.

6. **Марукович, Е.И.** Производство силуминов с высокодисперсной инвертированной микроструктурой / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко // Литье и металлургия. – 2020. – № 3. – С. 23–30.

References

1. **Marukovich, E.I.** *Modificirovanie splavov* [Modification of alloys] / E.I. Marukovich, V.Yu. Stetsenko. Minsk: Belaruskaya navuka Publ., 2009. – 192 p.

2. **Marukovich, E.I.** *Lit'e silumina. Novye podhody* [Casting silumin. New approaches] / E.I. Marukovich, V.Yu. Stetsenko // *Litejshchik Rossii = Foundry of Russia*. – 2016. – No. 8. – P. 20–24.

3. **Marukovich, E.I.** *Nepreryvnoe gorizontal'noe lit'e i svojstva anti-frikcionnogo silumina* [Continuous horizontal casting and the properties of antifriction silumin] / E.I. Marukovich, V.Yu. Stetsenko // *Metallurgiya mashinostroeniya = Metallurgy of mechanical engineering*. – 2016. – No. 5. – P. 32–34.

4. **Marukovich, E.I.** *Silumin s globulyarnym kremniem – perspektivnyj material dlya promyshlennosti* [Silumin with globular silicon is a promising material for industry] / E.I. Marukovich, V.Yu. Stetsenko // *Litejnoe proizvodstvo = Foundry production*. 2017. – No. 9. – P. 6–8.

5. **Marukovich, E.I.** *Issledovanie tribotekhnicheskikh svojstv anti-frikcionnogo silumina AK15M3* [Investigation of the tribotechnical properties of antifrictional silumin AK15M3] / E.I. Marukovich, V.A. Ku-kareko, A.N. Grigorichik, V.Yu. Stetsenko // *Trenie i iznos = Friction and wear*. – 2020. – Vol. 41, No .2. – P. 131–138.

6. **Marukovich, E.I.** *Proizvodstvo siluminov s vysokodispersnoj invertirovannoj mikrostrukturoj* [Production of silumins with a highly dispersed inverted microstructure] / E.I. Marukovich, V.Yu. Stetsenko // *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*. – 2020. – No. 3. – P. 23–30.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ СЫРОДУТНОГО
ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА ЖЕЛЕЗА
В ДОИНДУСТРИАЛЬНЫЙ ПЕРИОД НА ТЕРРИТОРИИ
СОВРЕМЕННОЙ БЕЛАРУСИ**

Д.В. АНДРЕЕВ

Белорусский национальный технический университет

В статье описаны эксперименты по реконструкции технологии получения железа из болотной руды в металлургических печах, изготовленных на основе археологических источников. Приведено описание конструкции печей, металлургического процесса и технологии подготовки сырья. Полученные данные позволяют критически оценить теорию некоторых исследователей относительно того какие именно технологические решения применялись для получения железа в рассматриваемый период.

Ключевые слова: эксперименты, металлургические печи, получение железа из болотной руды, технологические решения.

**RESEARCH OF THE TECHNOLOGY OF THE CHEESE
PROCESS OF IRON PRODUCTION DURING
THE PRE-INDUSTRIAL PERIOD IN THE TERRITORY
OF MODERN BELARUS**

D.V. ANDREEV

Belarusian National Technical University

The article contains the results of iron production from bog ore experiments using furnace based on archaeological sources. It gives a review of furnace design features, ore smelting preparation operations and ore recovery up to iron itself. The data obtained allow us to critically evaluate the theory of some researchers regarding exactly which technological solutions were used to produce iron in the period under consideration.

Keywords: experiments, metallurgical furnaces, iron production from bog ore, technological solutions.

Общеизвестно, что современная металлургическая промышленность в Беларуси возникла фактически с момента ввода в эксплуата-

тацию в 1984 г. металлургического мини-предприятия – Белорусского металлургического завода, годовая мощность которого в настоящее время составляет около 2,7–2,8 млн. т жидкой стали. Вместе с тем представляет интерес рассмотреть некоторые исторические аспекты возникновения металлургии на территории Беларуси и выполнить исследования получения железоуглеродистых сплавов из местного сырья по ранее существовавшим технологиям. Следует отметить, что, например, в деревне Налибокская рудня в 18 веке работали крупный на тот момент времени металлургический завод и параллельно стекольная фабрика, принадлежавшие Анне и Карлу Радзивилам [1]. В качестве сырья металлурги использовали болотную руду на основе бурого железняка, содержащего железо в форме гидратированных оксидов $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$. В Беларуси много месторождений бурых железняков, которые выходят на поверхность земли или залегают на глубине до 1 метра. Особенно богата ими Гомельская область (Полесье). Археологические исследования культурного слоя поселений, рядом с которыми бурые железняки выходят на поверхность, свидетельствует о повсеместной добыче и переработке этого сырья предками современных белорусов [2]. Сыродутный способ восстановления руды до металлического железа был основным и единственным вплоть до 19 века, когда ему на смену пришел пудлинговый способ. Однако есть свидетельства кустарного производства сыродутного железа еще в начале 20-го века [1]. Как известно, сыродутное железо, также называемое кричным, довольно долго конкурировало с более качественным металлом индустриального производства. На протяжении многих веков руду восстанавливали до металлического железа в небольших глинобитных печах шахтного типа – домницах. Воздух для интенсификации горения подавался с помощью кузнечных мехов через специальные керамические фурмы. С развитием железндобывающего производства увеличивался и размер печей. Если в конце первого тысячелетия нашей эры крица массой в несколько килограмм была результатом одного металлургического цикла небольшой печи, то в 18 веке металлургический завод Храптовичей (строительство которого началось в 1773 г. в Налибокской пуще в районе Вишево, Воложинский район) еженедельно производил 600 пудов железа [1, 3].

Однако в научной исторической литературе достаточно скромно описана древняя металлургия и железообрабатывающее ремесло на территории современной Беларуси. В отечественной историографии имеют место гипотезы о применении в древности примитивных инженерных приспособлений для получения железа. Основным критерием причастности инженерного сооружения к производству железа, по мнению некоторых авторов, является наличие оплавленных глиняных фрагментов конструкции данного сооружения, а также наличие шлака. При этом сам шлак никак дополнительно не исследуется для определения его происхождения. Таким образом, в разряд металлургических печей для производства железа (домниц) были определены самые разнообразные инженерные сооружения, в которых, вероятно, сжигалось топливо. Например, Г.Н. Саганович пишет о получении железа в так называемых «волчьих ямах». Это плавильное приспособление, представляющее собой яму с облепленными глиной стенами, расположенную обычно на возвышенности с целью использования природного дутья – ветра [4]. М.Ф. Гурин к печам для производства железа относит глинобитные печи шахтного типа, высота которых меньше диаметра их основания, а также куполообразные печи аналогичных геометрических пропорций. Технология самого металлургического процесса получения железа представляется, как загрузка руды и топлива в печь. В работе [2] отмечается следующее: «В сыродутную печь, предварительно подготовленную и разогретую, загружалась измельченная, обогащенная руда и древесный уголь. ... Операция обогащения небогатой железом руды заключалась в многократной промывке, сушке, измельчении до величины ореха и прокаливании на костре...».

На основании проведенных исследований, предложено дополнение к вышеизложенной гипотезе по доиндустриальной технологии производства железа. Основные тезисы предлагаемого подхода:

- наличие оплавленных глиняных фрагментов конструкции инженерного сооружения, в совокупности с наличием шлака неопределенного происхождения, не является достаточным критерием для классификации такого сооружения в качестве печи для непосредственного производства железа;

- технология непосредственно металлургического процесса, представляемая, как акт загрузки топлива и руды в печь, формализ-

зована до примитивного уровня, который не дает физического понимания процесса восстановления руды до металлического железа;

– технология обогащения руды, представленная операциями промывки, сушки, измельчения и прокаливания на костре, не отвечает условиям эффективного металлургического процесса восстановления руды до металлического железа.

В связи с этим проведена серия экспериментов по реконструкции сыродутного процесса получения железа из болотной руды в печи шахтного типа по технологии, описанной у Б.А. Колчина [5]. Каждый эксперимент включал обогащение руды и подготовку шихтовых материалов, изготовление печи шахтного типа, собственно плавку, анализ полученного материала. Сырьем для эксперимента послужил бурый железняк, собранный на берегу реки Бобр в районе города Крупки Минской области. Химический состав приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав используемой руды на основе бурого железняка

Номер пробы	Химический элемент, %												
	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Zr
1	1,42	14,82	0,76	0,11	1,60	1,03	0,24	0,02	0,06	21,66	0,02	0,02	0,09
2	1,45	14,38	0,76	0,12	1,65	1,03	0,26	0,01	0,06	22,09	0,03	0,02	0,08

Руда была тщательно промыта, просушена и измельчена до фракции 50–100 мм. Куски руды были отождены на открытом пламене костра. Изменение цвета и наличие реакции на магнит после остывания руды свидетельствовало об успешном магнетизирующем обжиге. При нагреве в открытом пламени костра из руды испаряется вода, а при контакте с горячим древесным углем Fe_2O_3 переходит в Fe_3O_4 . После обжига руда измельчалась до фракции 0,1–1 мм. Также был произведен расчет количества оксида кальция CaO для оптимизации процесса шлакообразования при нагреве шихты в домнице. В качестве кальцийсодержащего вещества, потенциально доступного древним металлургам, был выбран мел $CaCO_3$. Как известно, в зоне высоких температур (900–1000 °С) мел разлагается на углекислый газ CO_2 и негашеную известь CaO . Наличие оксида кальция CaO в составе шихты было необходимо для понижения

температуры шлакообразования и последующего улучшения процесса отделения металлического железа от шлака. Исходя из современных представлений о составе шлака для доменной плавки, для обеспечения минимальной температуры плавки, расчетное количество CaCO_3 составляло 24 % от общей массы руды. Мел смешивался с измельченной рудой. Топливом послужил древесный уголь листовенных пород промышленного пиролиза. Печь глинобитная, бескаркасная, шахтного типа. Высота печи 100 см, внутренний диаметр основания 50 см. В передней части печи имеется отверстие, которое служит для выемки продуктов металлургического процесса. Перед прогревом печи отверстие закладывалось кирпичом и глиной. Также в этом отверстии была смонтирована фурма. В качестве устройства для подачи воздуха использовались кузнечные меха двухкамерного типа.

Процесс проводили следующим образом. Холодная печь прогревалась дровами в течение 1,5 ч. После прогрева вся шахта печи заполнялась древесным углем. По мере прогорания угля происходила загрузка шихтовых материалов, чередующаяся с загрузкой топлива каждые 5–7 мин. Таким образом, было обеспечено заполнение печи топливом и шихтой. Один металлургический цикл в такой домнице, как правило, длится 6–7 ч, за это время перерабатывается 20 кг шихтовых материалов и около 60 кг древесного угля.

Во время проведения первой экспериментальной плавки возник ряд проблем, из-за которых, вероятно, удалось получить лишь незначительное количество металлического железа (~10 г). Металл, полученный экспериментальным путем, представлял собой сферические капли диаметром 1–5 мм. Полученного металла было достаточно для проведения спектрального анализа с целью определения химического состава. Внешний вид полученного металла приведен на рисунке 1.

Низкая жидкотекучесть шлака в комплексе с малым внутренним диаметром фурмы стали причиной периодической остановки процесса из-за перекрытия устья фурмы затвердевшим шлаком. При этом даже кратковременное прекращение дутья могло вызывать общее падение температуры внутри печи и, как следствие, затвердевание шлака в стволе шахты с последующим ухудшением газопроницаемости. Было замечено, что часть шихты пылевидной фракции сдувало дымовыми газами при загрузке в печь.



Рисунок 1 – Конкреции металлического железа в шлаке
(зоны их образования обведены кругом)

Предположили, что основные причины низкой эффективности процесса следующие:

1. Малый диаметр фурмы, через которую подается воздух (внутренний диаметр 20–25 мм).

2. Недостаточная жидкотекучесть шлака, вероятно, из-за относительно низкой температуры процесса.

3. Низкая газопроницаемость ствола шахты печи, заполненной шихтой и топливом из-за слишком мелкой фракции руды.

4. Большой внутренний диаметр основания домницы. Одна фурма не обеспечивает подачу необходимого количества воздуха для создания восстановительной среды во всем объеме печи с диаметром основания 50 см. Условия для восстановления оксидов железа, содержащихся в руде, обеспечиваются только в передней части печи (над фурмой), в то время как объем печи, прилежащий к задней стенке, фактически не участвует в восстановительном процессе.

При проведении последующих экспериментов скорректирована технология плавки с учетом вышеизложенного. Применена технология получения агломерата, в частности, в качестве связующего вещества использована пищевая мука растительного происхождения. Мелко измельченные шихтовые материалы смешивались с пищевой мукой и водой, получившаяся тестообразная масса после затвердевания дробилась на куски фракцией 10–15 мм. Таким обра-

зом, была увеличена газопроницаемость слоя шихты. Мука, попадая в зону высоких температур, выгорала, обеспечивая наличие большого количества пор в каждом куске. В состав шихты было добавлено также 20 % окалины, образовавшейся при ручной кузнечной обработке низкоуглеродистой конструкционной стали. Известно, что фрагменты окалины восстанавливаются до металлического железа с меньшими затратами топливно-энергетических ресурсов, чем оксиды железа в составе бурого железняка, и могут послужить центрами концентрации капель металла для образования крицы большего размера. Кроме того, был уменьшен диаметр основания печи, что позволило эффективно использовать весь объем домницы, применяя одну фурму для подачи воздуха.

Также дополнительно были созданы условия для формирования крицы в основании домницы. Сферические капли металла, образовавшиеся в шлаке в этих условиях, вероятно, не обладают достаточной текучестью, для того чтобы свободно стекать в основание печи и соединяться в более крупные образования – крицы. Для создания «шлаковой ванны» необходимо было уменьшить теплопотери от основания печи в окружающую среду. Возможные способы снижения теплопотерь включают увеличение толщины и снижение коэффициента теплопроводности ограждающей конструкции; создание полусферического профиля основания домницы и расположение фурмы выше уровня «шлаковой ванны» с небольшим уклоном вниз. Претерпела изменение также конструкция фурмы – внутренний диаметр фурмы был увеличен до 50 мм, а снабжение фурмы «kozyрьком» обеспечило стекание шлака по фурме без перекрытия потока воздуха. В ходе эксперимента удалось получить слитки металла размером 25–30 мм. Внешний вид полученных слитков металла приведен на рисунке 2, б. По форме, размеру, наличию пор и внешнему виду они сопоставимы со слитками, добытыми и исследованными М.Ф. Гуриным, в процессе его археологических исследований Белорусского Поднепровья [2] (рисунок 2, а).

Результаты исследования химического состава металла, полученного экспериментальным путем, приведены в таблице 2. В качестве образцов для сравнения приведены данные по исследованию химического состава конкреций, обнаруженных в древнем металлургическом шлаке в районе озера Селява и в Налибокской Рудне.

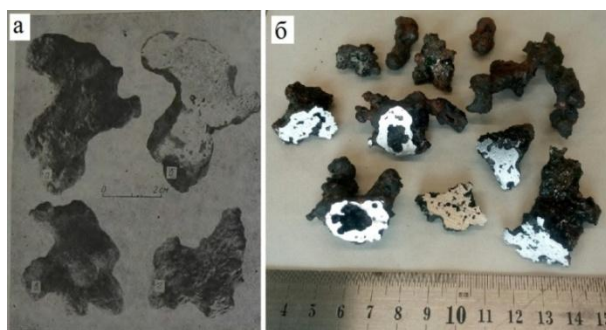


Рисунок 2 – Внешний вид полученных слитков:
а – крицы из селища Тайманово, исследованные М.Ф. Гуриным;
б – слитки, полученные во время второго эксперимента

Таблица 2 – Химический состав исследованных железуглеродистых сплавов, %

Химический элемент	Экспериментальные образцы						Археологические образцы	
	Плавка № 1	Плавка № 2		Плавка № 3			Образец «Налибокская рудня»	Образец «Озеро Селява»
	Образец № 1	Образец № 2	Образец № 3	Образец № 4	Образец № 5	Образец № 6		
C	3,3–3,5	0,852	0,762	1,639	1,968	0,301	1,800	0,144
Si	0,035	0,012	<0,001	0,016	0,013	0,046	0,488	0,145
Mn	0,259	0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,001	0,137	0,01
P	0,228	2,090	2,743	1,291	1,341	0,899	3,363	1,499
S	0,010	0,216	0,048	0,142	0,136	0,092	0,088	0,075

Анализ представленных в таблице данных показывает, что химический состав образца, полученного в результате плавки № 1, не коррелирует с данными химического анализа образцов, полученных в других плавках и археологических образцах, прежде всего по содержанию углерода и фосфора. Высокое содержание фосфора в полученном металле связано с большой концентрацией фосфора в исходной руде (см. таблицу 1). Разница фосфора в разных образцах, полученных во время одного эксперимента, вероятно, свидетельствует о неравномерном распределении примесей по объему крицы,

что также подтверждается исследованиями М.Ф. Гурина [2]. Разница по содержанию углерода в образцах, полученных во время одной плавки, вероятно, обусловлена неравномерностью процесса цементации поверхности слитков.

Данные слитки, полученные в домнице (рисунок 3), не являются крицами в общепринятом понимании этого определения. Однако, существенное увеличение массы и размеров металлических слитков, полученных в результате повторного эксперимента, свидетельствует о создании условий для эффективного восстановления оксидов железа, содержащихся в болотной руде, до металлического железа и последующего формирования крицы в нижней части печи. Вероятно, если увеличить в 2–3 раза количество шихтовых материалов, пропорционально повысив количество топлива и продолжительность металлургического процесса, то результатом будет крица массой 1,2–1,8 кг. Также следует учитывать, что используемая в описанных экспериментах руда содержала только 21,9 % железа. Использование в аналогичных экспериментах более богатых железом руд, вероятно, увеличат количество получаемого железа.

Таким образом, исходя из сравнения результатов первого и второго экспериментов, можно сделать следующие выводы:

1. Форма, размеры и конструктивные особенности плавильного приспособления для производства железа из болотной руды должны соответствовать одновременно двум параметрам: возможность эффективного осуществления процесса восстановления оксидов железа, содержащихся в болотной руде и обеспечение условий, необходимых для формирования крицы из отдельных небольших слитков металла.

2. Технология обогащения руды, а также подготовка других шихтовых материалов к плавке и технология непосредственно металлургического процесса, должны строго соответствовать свойствам используемого сырья. Вероятно, имел место комплексный подход к процессу подготовки руды к плавке. Кроме промывки, сушки и прокаливания руды на костре, вероятно, применяли обогащение руды отходами кузнечного производства (окалина); введение в состав шихты кальцийсодержащих веществ с целью понижения температуры жидкотекучести шлака и агломерацию шихтовых материалов.



а – внешний вид домницы для второго эксперимента; *б* – сушка печи перед эксплуатацией; *в* – домница с установленной фурмой; *г* – выемка продуктов металлургического процесса

Рисунок 3 – Реконструкция сыродутной печи (домницы)

Список литературы

1. **Сидорович, В.Е.** Naliboki Forest: Historical outline and ethnographical sketch – СНАТУРЫ ШВЕРЦИ, 2016. – 367 p. (in English).
2. **Гурин, М.Ф.** Древнее железо Белорусского Поднепровья (I тысячелетие н.э.) / М.Ф. Гурин. – Минск: Наука и техника, 1982. – 126 с.

3. Гурин, М.Ф. Кузнечное ремесло Полоцкой земли. IX–XIII вв. / М.Ф. Гурин. – Минск: Наука и техника, 1987. – 151 с.

4. Саганович, Г.Н. Кузнечное ремесло Белоруссии XIV–XVIII вв.: дисс... канд. историч. наук: 07.00.06: защищена 19.05.1989: утверждена 24.01.1990 / Саганович Геннадий Николаевич. – Киев, 1989.

5. Колчин, Б.А. Черная металлургия и металлообработка в древней Руси (Домонгольский период). – М.: Изд-во АН СССР, 1953. – 259 с. (МИА № 32).

References

1. Sidorovich, V.E. Naliboki Forest: Historical outline and ethnographical sketch – CHATYRY CHVERCI, 2016. – 367 p. (in English).

2. Gurin, M.F. *Drevnee zhelezo Belorusskogo Podneprov'ya (I tysyacheletie n.e.)* [Ancient iron of the Belarusian Dnieper region (1st millennium AD)] / M.F.Gurin. – Minsk: Nauka i tekhnika Publ., 1982. – 126 p.

3. Gurin, M.F. *Kuznechnoe remeslo Polockoj zemli. IX–XIII vv.* [Blacksmith craft of the Polotsk land. IX-XIII centuries] / M.F.Gurin. – Minsk: Nauka i tekhnika Publ., 1987. – 151 p.

4. Saganovich, G.N. *Kuznechnoe remeslo Belorussii XIV–XVIII vv.* [Blacksmithing craft of Belarus XIV – XVIII centuries]: *diss... kand. istorich. Nauk = diss ... cand. historical. Sciences.* Kiev, 1989.

5. Kolchin, B.A. *CHernaya metallurgiya i metalloobrabotka v drevnej Rusi (Domongol'skij period)* [Ferrous metallurgy and metalworking in ancient Russia (Pre-Mongol period)]. – Moscow: Izdatel'stvo AN SSSR Publ., 1953. – 259 p.

Поступила 20.08.2020

Received 20.08.2020

Part 2 of the collection presents materials in the field of materials science and metal science in metallurgy and mechanical engineering.

The issues of improving the properties of parts and structures, improving their quality, creating new materials are considered, the main directions of modernizing technologies and equipment are determined.

The results of theoretical studies are used in the conditions of metallurgical and machine-building enterprises of the republic.

Designed for engineering and technical and scientific workers, teachers, graduate students, undergraduates and university students of the relevant profile.

В части 2 сборника представлены материалы в области материаловедения и металловедения в металлургии и машиностроении.

Рассмотрены вопросы улучшения свойств деталей и конструкций, повышения их качества, создания новых материалов, определены основные направления модернизации технологий и оборудования.

Результаты теоретических исследований используются в условиях металлургических и машиностроительных предприятий республики.

Предназначен для инженерно-технических и научных работников, преподавателей, аспирантов, магистрантов и студентов вузов соответствующего профиля.

Научное издание

МЕТАЛЛУРГИЯ

РЕСПУБЛИКАНСКИЙ МЕЖВЕДОМСТВЕННЫЙ
СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

Основан в 1967 году

Выпуск 41

В 2 частях

Часть 2

Подписано в печать 02.12.2020. Формат 60×84 ¹/₁₆. Бумага офсетная. Ризография.

Усл. печ. л. 11,33. Уч.-изд. л. 8,86. Тираж 100. Заказ 756.

Издатель и полиграфическое исполнение: Белорусский национальный технический университет.
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя
печатных изданий № 1/173 от 12.02.2014. Пр. Независимости, 65. 220013, г. Минск.