



ISSN 0869-5733

**Институт  
металлургии и материаловедения  
им. А. А. Байкова**

# МЕТАЛЛЫ

2023 **1**



# МЕТАЛЛЫ

научно - технический журнал

Учредители: Российская академия наук,  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки (ФГБУН)  
Институт металлургии и материаловедения  
им. А.А. Байкова РАН

## РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

**Главный редактор** акад. РАН **К.В. ГРИГОРОВИЧ**, ИМЕТ РАН (металлургия, металловедение),  
акад. РАН **О.А. БАННЫХ**, ИМЕТ РАН (**председатель редакционного совета**, металловедение, термическая обработка сплавов),  
докт.техн.наук **М.В. КОСТИНА**, ИМЕТ РАН (**зам. гл. редактора**, металловедение, термическая обработка сплавов),  
докт.техн.наук **В.С. ЮСУПОВ**, ИМЕТ РАН (**зам. гл. редактора**, пластическая деформация металлических материалов),  
канд.техн.наук **О.А. КОМОЛОВА**, ИМЕТ РАН (**отв. секретарь**, металлургия, математическое моделирование),  
член-корр. РАН **М.И. АЛЫМОВ**, ИСМАН РАН (порошковая металлургия, наноматериалы),  
докт.техн.наук, проф. **С.Я. БЕЦОФЕН**, МАИ (металловедение, физика металлов),  
докт.техн.наук **В.М. БЛИНОВ**, ИМЕТ РАН (металловедение, термическая обработка черных металлов),  
докт.техн.наук **Е.В. БОГАТЫРЕВА**, НИТУ МИСиС (цветная металлургия, гидрометаллургия),  
докт.физ.-мат.наук, проф. **Г.Г. БОНДАРЕНКО**, НИУ ВШЭ (физика металлов, материалы для атомной энергетики),  
докт.техн.наук, проф. **С.В. ДОБАТКИН**, ИМЕТ РАН (металловедение, термическая обработка цветных металлов),  
докт.техн.наук **А.В. ДУБ**, АО «Наука и инновации» (материаловедение, обработка металлов давлением),  
докт.техн.наук, проф. **Е.Е. ЗОРИН**, МПУ (методы неразрушающего контроля),  
докт.техн.наук, проф. **А.А. КАЗАКОВ**, СПбПУ им. Петра Великого (металловедение, термическая обработка сплавов),  
член-корр. РАН **М.И. КАРПОВ**, ИФТТ (физика металлов, пластическая деформация),  
член-корр. РАН **А.Г. КОЛМАКОВ**, ИМЕТ РАН (материаловедение, физика металлов),  
акад. РАН **Л.И. ЛЕОНТЬЕВ**, ИМЕТ РАН (металлургия),  
докт.физ.-мат.наук, проф. **А.Е. ЛИГАЧЕВ**, ИОФ РАН им. А.Н. Прохорова (металловедение, термическая обработка сплавов),  
докт.хим.наук **А.Г. ПАДАЛКО**, ИМЕТ РАН (физикохимия баротермической обработки материалов),  
докт.техн.наук **К.Б. ПОВАРОВА**, ИМЕТ РАН (сплавы тугоплавких металлов, интерметаллические соединения),  
акад. РАН **А.И. РУДСКОЙ**, СПбПУ (аддитивные технологии, обработка металлов давлением),  
докт.техн.наук, проф. **С.В. СКВОРЦОВА**, МАИ (металловедение, термическая обработка сплавов),  
докт.физ.-мат.наук, проф. **А.Л. УДОВСКИЙ**, ИМЕТ РАН (компьютерное материаловедение, физика металлов),  
докт.техн.наук, проф. **Е.И. ХЛУСОВА**, ГНЦ ФГУП ЦНИИ «Прометей» (металловедение, термическая обработка сплавов),  
докт.техн.наук, проф. **В.Ф. ШАМРАЙ**, ИМЕТ РАН (кристаллохимия),  
докт.техн.наук **А.Е. ШЕЛЕСТ**, ИМЕТ РАН (обработка металлов давлением)

*Зав. редакцией Л.А.Левченкова*

Почтовый адрес редакции журнала „Металлы“:  
119334, Москва, Ленинский проспект, 49  
Тел. 8 (499) 135-96-78  
E-mail: eliz@imet.ac.ru www.imet.ac.ru/metally

Подписка на журнал осуществляется по объединенным каталогам «Пресса России» агентства «Книга-Сервис», **индекс 70358**, или непосредственно в редакции журнала.

# МЕТАЛЛЫ

№1

ЯНВАРЬ—ФЕВРАЛЬ • 2023

Журнал основан  
в январе 1959 года.  
Выходит 6 раз в год  
Москва • „ЭЛИЗ“  
Москва • ООО „Объединенная редакция“

## СОДЕРЖАНИЕ

- Анисонян К.Г., Копьев Д.Ю., Заблочкая Ю.В., Олюнина Т.В., Садыхов Г.Б.** Исследования солянокислотного разложения глинистых шламов кремнисто-титановых руд ..... 3
- Кузнецова О.Г., Левин А.М., Конушкин С.В., Цыбин О.И., Больших А.О.** Электрохимическая переработка отходов тяжелых вольфрамовых сплавов в растворах карбоната аммония ..... 9
- Леонов А.А., Дуонова В.А., Трофимов Н.В., Уридия З.П., Мухина И.Ю.** Исследование влияния режимов термической обработки на структуру и свойства пожаробезопасного литейного магниевых сплава системы Mg-PZM-Zr ..... 16
- Гулевский В.А., Виноградов Л.В., Антипов В.И., Колмаков А.Г., Мирошкин Н.Ю., Гулевский В.В.** Повышение эффективности и качества пропитки алюминиевым расплавом пористого углеродного материала посредством гальванической модификации его поверхности ..... 23
- Гриневич Д.В., Митрофанов О.В., Яковлев Н.О., Гулина И.В., Князев Л.А., Монахов А.Д.** Численно-экспериментальное исследование комбинированного влияния концентраторов напряжения типов отверстие и вмятина на механические свойства конструктивно-подобных образцов ..... 29
- Попов В.Н., Черепанов А.Н.** Численное моделирование лазерной сварки пористой и монолитной титановых пластин ..... 36
- Овчаренко П.Г., Чекмышев К.Э., Мокрушина М.И., Ладьянов В.И.** О кристаллизации карбида титана из расплавов триады железа ..... 45
- Петров Л.М., Григорович К.В., Бецофен С.Я., Смирнова А.Н., Спрыгин Г.С., Гордеева М.И.** Оценка эффективности воздействия плазменных потоков на поверхность стали 30ХГСА при нанесении электродуговых вакуумных ионно-плазменных покрытий ..... 53
- Анучкин С.Н., Бурцев В.Т., Самохин А.В.** Исследование взаимодействия экзогенных нанофаз оксида алюминия с оловом и сурьмой в расплавах кобальта. II. Поверхностное натяжение и плотность ..... 61
- Григорьева Т.Ф., Ковалёва С.А., Жорник В.И., Девяткина Е.Т., Восмериков С.В., Витязь П.А., Ляхов Н.З.** Особенности структуры и свойств порошков механосинтезированных оловянных бронз и спеченных материалов на их основе ..... 69
- Шелест А.Е., Юсупов В.С., Рогачев С.О., Андреев В.А., Карелин Р.Д., Перкас М.М.** Изучение дополнительной возможности воздействия упругопластической знакопеременной деформации на свойства металлических материалов при их обработке на роликоправильной машине ..... 75
- Преображенский Е.В., Галкин В.И., Палтиевич А.Р., Галкин Е.В.** Применение искусственного интеллекта для анализа процесса изготовления лейнера ..... 84
- Правила для авторов ..... 93

УДК 669.295:622.349.4

## ИССЛЕДОВАНИЯ СОЛЯНОКИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГЛИНИСТЫХ ШЛАМОВ КРЕМНИСТО-ТИТАНОВЫХ РУД<sup>1</sup>

©2023 г. К.Г. Анисонян, Д.Ю. Копьев, Ю.В. Заблоцкая, Т.В. Олюнина, Г.Б. Садыхов

ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова (ИМЕТ) РАН,  
Москва

E-mail: kanisonyan@imet.ac.ru

Поступила в редакцию 15 августа 2022 г.

После доработки 23 сентября 2022 г. принята к публикации 5 октября 2022 г.

Рассмотрены химический и минеральный составы серо- и красноцветных шламов, образующихся при дезинтеграции кремнисто-титановых руд Пижемского месторождения, а также представлены результаты исследования по их солянокислотному выщелачиванию в 20%-ной HCl в интервале температур 40–200 °С. Показано, что повышение температуры выщелачивания приводит к росту степени вскрытия шламов, что связано с разложением ряда минеральных фаз. При температурах 40–100 °С протекает разложение сидерита и гетита. Разложение глинистых минералов получает развитие при температуре 90 °С и выше. Процесс сопровождается выделением гелеобразного SiO<sub>2</sub>. В автоклавных условиях одновременно протекает разложение псевдорутила, а также монацита и ксенотима с переводом в раствор церия, неодима и иттрия. Полное разложение РЗМ-минералов достигается при температуре 180 °С. Неразлагаемый твердый остаток представлен рутилом, кварцем, аморфным SiO<sub>2</sub> и цирконом.

*Ключевые слова:* кремнисто-титановые песчаники; солянокислотное выщелачивание; псевдорутил; лейкоксен; шламы.

По данным геологоразведки значительная часть запасов титана России содержится в песчанистых кремнисто-титановых рудах Пижемского месторождения, прогнозные ресурсы которых по категории Р<sub>2</sub> составляют 7 млрд. т [1, 2]. Песчаники имеют сложный минеральный состав, что делает их труднообогатимыми известными (стандартными) способами.

Минеральный состав руд представлен кварцем и продуктами выветривания ильменита – псевдорутилом, лейкоксеном, рутилом, сидеритом и гетитом. При этом минеральные фазы сцементированы сидеритовой связкой. Содержание TiO<sub>2</sub> в песчаниках колеблется от 3 до 10%. В песчаниках также присутствуют в значительном количестве глинистые минералы — гидромусковит (KAl<sub>2</sub>(AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)(OH)<sub>2</sub>) и каолинит (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O). Рудные песчаники в зависимости от глубины залегания условно

подразделяются на два типа: верхняя часть — сероцветные (до 3–4% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и нижняя — красноцветные (10–4% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [3].

При первоначальном обогащении в процессе дезинтеграции песчаников из-за того, что твердость кварца значительно превышает твердость лейкоксена и псевдорутила, часть рудных минералов переизмельчается и переходит в тонкую глинистую фракцию (шлам). После усреднения руды до крупности, необходимой для проведения обогащения песков физическими методами (до 1 мм), выход шлама достигает 25–30%. Совместно со шламами теряется значительное количество титана, редкоземельных металлов (РЗМ) и других ценных компонентов. В связи с этим изучение возможности утилизации шламов с извлечением ценных составляющих — актуальная задача, решение которой позволит повысить сквозное извлечение ценных компонентов из руды и обеспечить комплексное использование песчаников Пижемского месторождения.

Полнота извлечения ценных составляющих из шлама может быть обеспечена при-

<sup>1</sup>Работа проведена в рамках государственного задания № 075-00715-22-00.

менением гидрометаллургических способов. В разрабатываемой в ИМЕТ РАН технологической схеме переработки рудных песков предусматривается раскрытие агрегатов из кварца, титансодержащих и железистых минералов при растворении сидеритовой связки с использованием соляной кислоты. В связи с этим изучение поведения основных минеральных фаз глинистых шламов проводилось при их солянокислотной обработке. Преимущество использования соляной кислоты для выщелачивания шламов заключается в том, что этот путь не связан с усложнением всего технологического процесса, так как не требует введения новых реагентов и не приводит к образованию новых отходов. При этом существенно облегчается утилизация отработанных растворов при регенерации соляной кислоты в процессе термогидролиза по сравнению с использованием других реагентов [4]. В настоящей работе представлены результаты исследований по разложению серо- и красноцветных шламов при солянокислотном выщелачивании в интервале температур 40—200 °С.

**Материалы и методика исследований.** Использовали шламы красноцветных (КШ) и сероцветных (СШ) песчаников, полученные в результате дешламации представительных проб руды. Их химические составы представлены в табл. 1.

В качестве реагента для выщелачивания шламов использовали 20%-ный солянокислый раствор. Выщелачивание в интервале температур 40—100 °С проводили в атмосферных условиях, а в интервале 100—200 °С – в капсульном автоклаве. Длительность процесса составляла 60 мин. При атмосферном выщелачивании шламов использовали магнитную мешалку Heidolph с автоматическим контроллером температуры. Автоклав-

ное выщелачивание шламов осуществляли в капсульном автоклаве с перемешивающим устройством. После окончания эксперимента капсулу охлаждали водой и пульпу переводили в стакан. Выщелоченный материал фильтровали на вакуум-фильтре с промывкой горячей водой, затем сушили при температуре 100 °С. Количество растворенного материала определяли взвешиванием твердого остатка. Для изучения вещественного состава исходного шлама и продуктов его разложения использовали химический (рентгенофлуоресцентный волновой исследовательский спектрометр «MagiX PRO PANalytical»), рентгенофазовый (дифрактометр ДРОН-3М,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение), микроскопический (Axio Scope A1) методы анализов и электронную микроскопию с микрозондовым анализом (Joel JXA-isp100). Исследования гранулометрического состава шламов выполнены методом лазерной дифракции на приборе Mastersizer 2000.

**Результаты исследования и их обсуждение.** Шлам кремнисто-титановой руды представляет собой тонкодисперсный материал крупностью <50 мкм. По данным рентгенофазового анализа основными фазами СШ являются кварц, каолинит, мусковит и гематит (фиг. 1). Близкий минеральный состав имеют КШ, выделенные из красноцветных песчаников. Однако в них более низкое содержание  $\text{SiO}_2$  (52,97%) и более высокое  $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{общ}}$  (11,63% см. табл. 1). Содержание железа в шламе определяет его цвет: ярко-рыжий у КШ и серо-желтый у СШ. При этом содержание  $\text{TiO}_2$  в шламах из красноцветных песчаников меньше примерно в 2 раза, чем в шламах из сероцветных песчаников, а содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в них практически одинаковое (~20 %). В незначительных количествах в шламах содержатся Zr, Nb и РЗМ [5].

Таблица 1

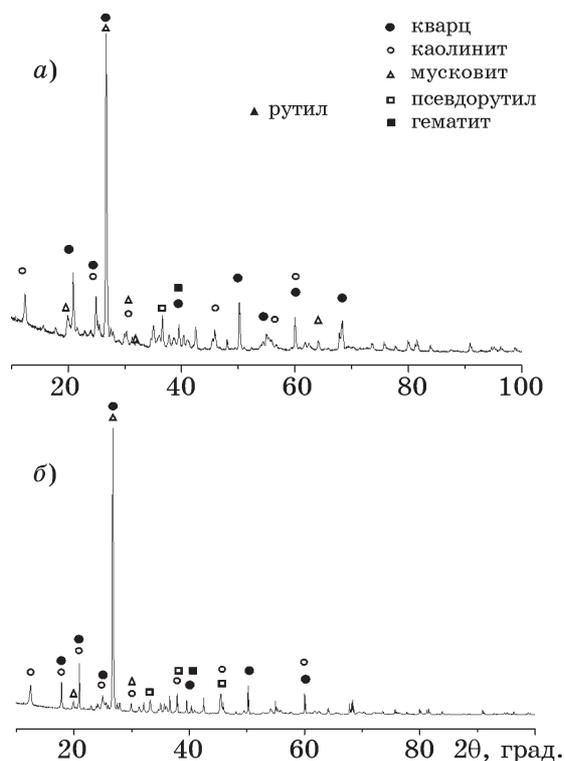
Химические составы шламов

Шлам	Содержание элементов*												ppm		
	мас. %														
	$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{общ}}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{MnO}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	п.п.п.	Zr	Ce	Nd	
КШ	52,97	2,91	11,63	18,57	0,13	0,77	4,45	0,28	0,041	0,13	7,86	435	213	43	
СШ	59,46	5,41	3,26	19,32	0,11	0,72	2,57	0,15	0,081	0,57	7,92	370	545	195	

\*Далее в статье содержание компонентов только в мас. %

Расчетное содержание основных минеральных фаз, %, в шламах

Фаза	КШ	СШ
Мусковит	37,7	21,8
Каолинит	10,3	27,7
Кварц	30,0	34,8
Лейкоксен	2,9	6,3
Псевдорутил	1,9	1,8
Сидерит и оксиды железа	15,6	5,6



Фиг. 1. Дифрактограммы образцов СШ (а) и КШ (б)

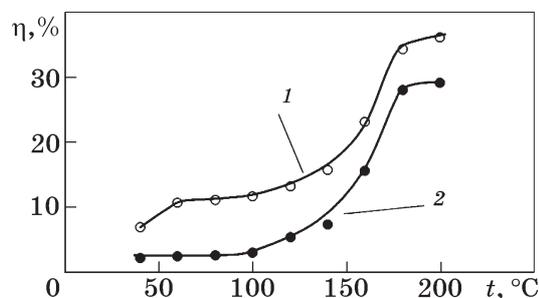
При этом цирконий находится в виде самостоятельных зерен циркона ( $ZrSiO_4$ ), содержание которого не зависит от типа шлама. Как видно из табл. 1, содержание РЗМ более высокое в СШ.

По данным химического и рентгенофазового анализов рассчитано содержание основных минеральных фаз в шламах (табл. 2). Разное содержание в шламах железосодержащих и глинистых минералов связано с условиями формирования Пижемского месторождения, в частности с процессами выветривания ильменита (лейкоксенизация) с выносом железа и образованием гётита и гематита. В гидротермальных условиях часть железа в процессе разложения ильменита растворялась в уголекислоте с образованием гидрокарбоната железа, который поступал с растворами в нижние слои и в свою очередь разлагался с образованием сидерита. Одновременно с этим из верхних слоев в нижние вымывались гидроксиды железа и частично глинистые минералы. В результате в верхних слоях месторождения песчаники содержат меньше сидерита и оксидов железа, а с увеличением глубины залегания руд, т.е. в нижней части их содержание возрастает. Образование сидерита в песчаниках происходило не по всему объему породы, а в тон-

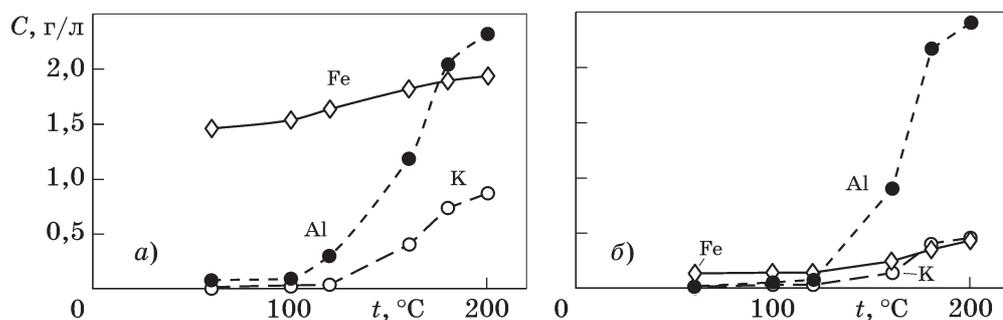
ких гидротермальных прожилках, по которым снизу вверх диффундировал уголекислый газ. По мере кристаллизации сидерит на этих участках становился цементирующей связкой между зернами минералов в песчаниках, поэтому процесс дезинтеграции руды приводит к переходу в шлам также и частиц сидеритовой цементирующей связки [3].

Для оценки распределения частиц в шламах по классам крупности был выполнен гранулометрический анализ. Более 60% материала представлено зернами крупностью <10 мкм. При этом средний размер зерен в шламах обоих типов песчаников составляет 7—8 мкм, а минимальный размер зерен 0,3 мкм.

Влияние температуры выщелачивания на степень разложения ( $\eta$ , %) шламов в интервале 40—200 °С графически представлено на фиг. 2. Видно, что проведение выщелачивания при температурах до 100 °С характеризуется невысокой степенью разложения шламов. При этом разложение КШ в отличие от СШ протекает с большей интенсивностью: степень разложения  $\eta_{КШ}$  в 5 раз больше  $\eta_{СШ}$ . Повышение температуры до 180 °С приводит к увеличению степени разложения до 29% для СШ и до 36% для КШ. При этом



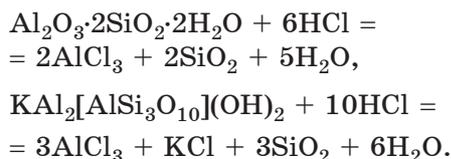
Фиг. 2. Влияние температуры выщелачивания на степень разложения КШ (1) и СШ (2)



Фиг. 3. Влияние температуры солянокислотного разложения КШ (а) и СШ (б) на изменение содержания алюминия, железа и калия в растворах

процесс разложения СШ с повышением температуры интенсифицируется в большей степени: при 180 °С  $\eta_{\text{СШ}}$  возрастает практически в 10 раз, а  $\eta_{\text{КШ}}$  — только в 6 раз. Дальнейшее повышение температуры до 200 °С не оказывает заметного влияния на степень разложения шламов.

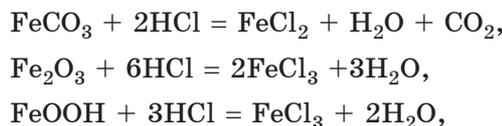
В образующихся в результате выщелачивания солянокислотных растворах с помощью химического анализа определено содержание алюминия, железа и калия. Изменение содержания этих элементов в растворах в зависимости от температуры представлено на фиг. 3. Характер изменения их содержания в растворах при выщелачивании КШ и СШ одинаковый. В интервале температур 100—200 °С наиболее интенсивно переходят в раствор алюминий и калий. Это указывает на разложение в данном интервале температур глинистых минералов — каолинита и калиевой слюды (мусковита) по следующим реакциям:



Протекание этих реакций сопровождается выделением гелеобразного кремнезема. Каолинит является менее устойчивой фазой в сравнении с мусковитом, поэтому его частичное разложение (5—10%) происходит уже при температуре около 90 °С в то время как разложение мусковита получает развитие при температуре выше 120 °С. Это подтверждается значительным увеличением содержания в растворе калия с повышением температуры в области 120—200 °С. Полное разложение мусковита достигается при температурах 180—200 °С. Степень разложения каолинита в этих условиях >90%. Повысить

ее можно с помощью предварительного обжига шлама при 650—700 °С, направленного на удаление химически связанной воды и разрушение его структуры [6].

Железосодержащие минералы (сидерит  $\text{FeCO}_3$ , гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и гётит  $\text{FeOOH}$ ) разлагаются при температурах до 100 °С. Процесс может быть описан следующими реакциями:



причем разложение сидерита протекает при температурах 40—60 °С.

Повышение содержания железа в растворе в условиях автоклавного выщелачивания при температурах  $\geq 120$  °С связано с разложением присутствующих в шламах в небольшом количестве псевдорутила и ильменита. Известно, что титанаты железа относятся к трудноскрываемым минералам и их разложение достигается только в высокотемпературных условиях [7]. При разложении псевдорутила образуется  $\text{TiO}_2$  со структурой рутила, который выделяется в осадок, а железо переходит в раствор.

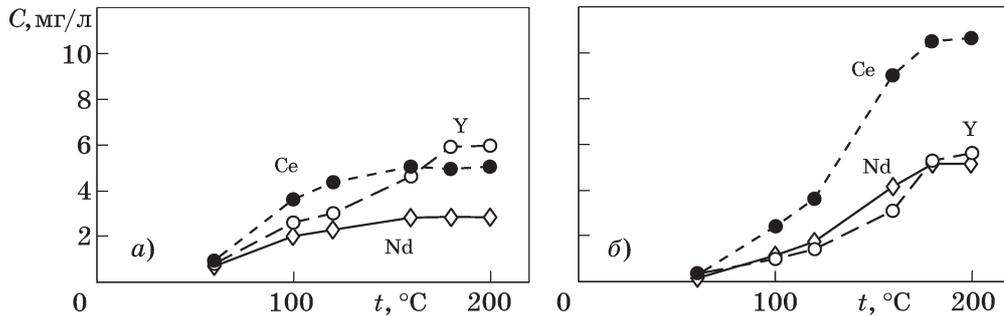
Химические составы твердых остатков, полученных при температуре выщелачивания 200 °С, подтверждают практически полное разложение железистых минералов (табл. 3). Остаточное содержание железа в твердой фазе связано с неполным разложением псевдорутила в данных условиях. Его полное разложение может быть достигнуто при увеличении концентрации кислоты и длительности процесса.

Анализ химических составов твердых остатков показал, что в интервале температур 40—200 °С при солянокислотном выщелачивании разлагаются железистые и глинистые минералы. При этом в раствор переходят

Таблица 3

## Химические составы твердых остатков после выщелачивания КШ и СШ при разных температурах

Шлам	t, °C	Содержание компонента, %							
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
КШ	40	18,51	60,16	4,67	0,02	3,26	0,023	8,05	0,05
	120	18,63	65,59	4,61	0,02	3,45	0,020	2,11	0,04
	200	0,37	92,33	0,08	0,02	3,84	0,004	0,15	0,04
СШ	40	22,75	56,95	3,10	0,10	5,52	0,073	3,39	0,69
	120	22,59	58,34	3,06	0,09	5,46	0,070	2,55	0,64
	200	2,89	85,51	0,43	0,04	6,71	0,045	1,00	0,08

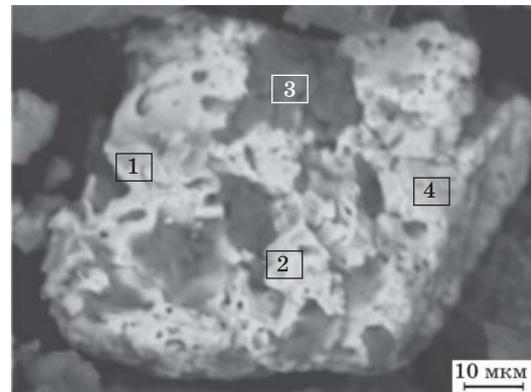


Фиг. 4. Влияние температуры солянокислотного выщелачивания КШ (а) и СШ (б) на изменение содержания церия, неодима и иттрия в растворах

дят железа, алюминий и калий. Рутил, кварц и циркон в этих условиях остаются нетронуемыми.

Кроме того, при солянокислотном выщелачивании в раствор переходят такие РЗМ, как церий, неодим и иттрий. Влияние температуры на растворение этих элементов представлено на фиг. 4. При выщелачивании СШ наиболее интенсивно в раствор извлекается церий и его концентрация в растворе при 180—200 °C составляет 10,6 мг/л. При этом извлечение неодима также выше для СШ в 2 раза и при 200 °C его концентрация в растворе достигает 5,6 мг/л. Поведение иттрия при выщелачивании одинаково для шламов обоих типов.

Результаты микрозондового анализа показали, что в шламе присутствуют отдельные зерна-агрегаты, содержащие РЗМ. Содержание церия и неодима в этих зернах достигает высоких значений (фиг. 5, табл. 4). В шламах РЗМ присутствуют в основном в виде двух минералов: монацита-куларита (Ce,La,Nd)PO<sub>4</sub>) и ксенотима (YPO<sub>4</sub>) [8]. Зерна, содержащие РЗМ-минералы, находятся в тесном срастании с кварцем и титансодержащими минералами.



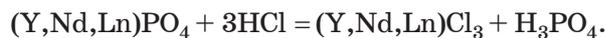
Фиг. 5. Содержащее РЗМ зерно КШ с точками микрозондового анализа (см. табл. 4)

Таблица 4

## Элементный состав в точках 1—4 зерна, содержащего РЗМ (см. фиг. 5)

Точка анализа	Содержание, %						
	Ce	Nd	La	Fe	Si	Al	Ti
1	27,15	11,59	12,22	0,79	3,1	2,89	—
2	57,86	5,05	—	3,49	8,1	6,90	—
3	2,87	1,29	—	2,21	24,9	14,56	—
4	9,92	—	—	6,06	15,1	10,5	7,43

Взаимодействие РЗМ-минералов с соляной кислотой можно описать следующей реакцией:



При выщелачивании КШ эта реакция начинается при температуре около 60 °С, а для СШ она несколько выше — 80—100 °С.

**Выводы.** 1. Исследован процесс солянокислотного разложения минеральных фаз сероцветного и красноцветного шламов кремнисто-титановых руд Пижемского месторождения при температурах 40—200 °С. Показано, что в атмосферных условиях при температурах 40—100 °С происходит разложение железистых минералов — сидерита, гётита и гематита. Разложение каолинита начинается при температуре 90 °С, а мусковита — при 120 °С. С повышением температуры эти процессы заметно ускоряются. При разложении каолинита и мусковита выделяется гелеобразный кремнезем.

2. Установлено, что разложение РЗМ-минералов монацита и ксенотима 20%-ной соляной кислотой начинается при 80 °С и с повышением температуры оно ускоряется. Полный перевод в раствор РЗМ достигается при температуре 180 °С. В этих условиях наиболее устойчивой фазой является псевдорутил, его разложение с выделением  $TiO_2$  со структурой рутила растягивается до температур  $\geq 200$  °С. Твердые остатки полного разложения шламов представлены рутилом, кварцем, аморфным  $SiO_2$  и цирконом.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Садыхов, Г.Б. Фундаментальные проблемы и перспективы использования титанового сырья в России / Г.Б. Садыхов // Изв. вузов. Черн. металлургия. 2020. Т. 63. №3—4. С. 178—194.
2. Макеев, А.Б. Уникальные титановые месторождения Тимана: проблемы генезиса и возраста / А.Б. Макеев, Н.И. Брянчанинова, А.О. Красоткина // Записки горн. ин-та. 2022. Т. 255. С. 275—289.
3. Садыхов, Г.Б. Минералого-технологические особенности титаноносных песчаников Пижемского месторождения / Г.Б. Садыхов, А.Б. Макеев, Д.Ю. Копьев, К.Г. Анисонян, Ю.В. Заблочкая, Т.В. Олюнина, Б.Г. Балмаев // Металлы. 2021. № 5. С. 117—129. — (G.B. Sadykhov, D.Y. Koryuev, K.G. Anisonyan, Ju.V. Zablotskaya, T.V. Olyunina, B.G. Balmaev, «Mineralogical and technological features of the titanium-bearing sandstones of the pizhemskoye deposit». Russian Metallurgy (Metally). 2021. №9. P.1143—1154.)
4. Walpole, E.A. The Austpac ERMS and EARS processes for the manufacture of high-grade artificial rutile by the hydrochloric acid leaching of ilmenite / E.A. Walpole, J.D. Winter // Austpac Resources N.L. — Sydney: NSW, 2002.
5. Скублов, С.Г. Изотопно-геохимические особенности циркона из Пижемского титанового месторождения (средний Тиман) как отражение гидротермальных процессов / С.Г. Скублов, А.Б. Макеев, А.О. Красоткина, С.Е. Борисовский, С.-Х. Ли, Ч.-Л. Ли // Геохимия. 2022. Т. 67. №9. С. 807—829.
6. Лайнер, Ю.А. Комплексная переработка алюминий-содержащего сырья кислотными способами / Ю.А. Лайнер. — М.: Наука, 1982. 208 с.
7. Резниченко В.А. Титанаты: научные основы, технология, производство / В.А. Резниченко, В.В. Аверин, Т.В. Олюнина. — М.: Наука, 2010. 267 с.
8. Макеев, А.Б. Типоморфные особенности минералов титановых руд Пижемского месторождения / А.Б. Макеев // Минералогия. 2016. №1. С.24—49.

УДК 621.35:669.275

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ТЯЖЕЛЫХ ВОЛЬФРАМОВЫХ СПЛАВОВ В РАСТВОРАХ КАРБОНАТА АММОНИЯ<sup>1</sup>

©2023 г. О.Г. Кузнецова, А.М. Левин, С.В. Конушкин, О.И. Цыбин, А.О.Больших

*ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва  
E-mail: otyakolya@mail.ru**Поступила в редакцию 30 марта 2022 г.**После доработки 4 октября 2022 г. принята к публикации 12 октября 2022 г.*

Методом линейной вольтамперометрии в потенциодинамическом режиме исследовано электрохимическое поведение вольфрама и сплава ВНЖК (мас. %: W 90; Ni 7,2; Fe 1,8; Co 1) в растворах (0,5—1,5 М) карбоната аммония. Выявлено возрастание максимальной анодной плотности тока окисления вольфрама и сплава ВНЖК при увеличении концентрации карбоната аммония. Методами гальваностатического электролиза, а также электролиза под действием синусоидального переменного тока промышленной частоты исследован процесс электрохимического растворения отходов сплава ВНЖК в 1,0 М растворе карбоната аммония. Обосновано преимущество поочередного применения постоянного и переменного токов. Установлено, что при переработке отходов сплава ВНЖК под поочередным воздействием постоянного и переменного токов переход вольфрама из сплава в раствор карбоната аммония сопровождается концентрированием металлов подгруппы железа в микродисперсном шламе электролиза. Предложена принципиальная технологическая схема извлечения вольфрама из отходов тяжелых вольфрамовых сплавов с получением в качестве конечного продукта паравольфрамата аммония.

*Ключевые слова: тяжелые вольфрамовые сплавы; сплав ВНЖК; электролиз; постоянный ток; переменный ток; вольфрам; никель; кобальт; железо; карбонат аммония; паравольфра-*

Скрап тяжелых вольфрамовых сплавов (ТВС) — распространенное и богатое вольфрамом вторичное сырье [1—3], степень его рециркуляции достигает 75% наряду со скрапом карбидных вольфрамовых сплавов [4]. Особенность переработки указанного вида вторичного сырья обусловлена невозможностью его использования для прямого получения современных тяжелых сплавов [1]. Скрап ТВС применяют для замещения вольфрамового рудного концентрата на перерабатывающих заводах, также он может быть добавлен в стандартную технологическую линию переработки отходов твердых сплавов [1, 2, 4, 5]. Традиционное пирометаллургическое вскрытие вольфрамового вторичного сырья сплавлением с селитрой [1, 4, 5] наносит непоправимый урон окружающей среде из-за выделения нитрозных газов. Ре-

шить указанную проблему возможно путем рециклирования скрапа ТВС на основе гидromеталлургических процессов [1, 6—8], позволяющих получать чистые соединения вольфрама. Кристаллизующийся при этом паравольфрамат аммония (ПВА) используется как важнейший реагент при последующем получении основной части вольфрам-содержащей продукции [1]. Помимо стратегически важного вольфрама в скрапе ТВС состава W-Fe-Ni-Co, W-Fe-Ni, W-Ni-Cu и др. содержится ряд ценных компонентов (Co, Ni, Cu и др.), также требующих извлечения. Эффективность гидromеталлургической переработки ТВС может быть повышена при использовании воздействия электрического тока. В щелочной среде наблюдается активация процесса электрохимического растворения вольфрама из “каркаса” ТВС [9—16]; в кислой среде, напротив, происходит преимущественное растворение цветных металлов и железа, составляющих “связующую фазу”

<sup>1</sup>Работа выполнена по государственному заданию № 075-00715-22-00.

ТВС [17, 18], однако прочная связь между зернами вольфрама в “каркасе” ТВС при удалении цветных металлов и железа из перерабатываемого материала сохраняется [19]. Также ТВС характеризуются высокой коррозионной стойкостью связующей фазы, что в случае использования кислых электролитов приводит к необходимости применения агрессивных реагентов либо сложного состава электролита для ее растворения, хотя это затрудняет последующую очистку соединений вольфрама от примесей [1].

Учитывая сказанное выше, получение чистых солей вольфрама при переработке скрапа ТВС целесообразно осуществлять в щелочных электролитах, среди которых значительный интерес представляют аммиачно-карбонатные растворы, позволяющие напрямую из электролита кристаллизовать ПВА, не внося в него дополнительных примесей. Перспектива применения растворов карбоната аммония для электрохимической переработки сплавов ВНЖ и ВНЖК отмечена в работе [20]. Также известно использование электролитов, содержащих карбонат аммония, для растворения скрапа карбидных вольфрамовых сплавов [21].

Стоит отметить, что аммиачно-карбонатные растворы характеризуются более низкой электропроводностью по сравнению с традиционными щелочными электролитами [22, 23], однако в случае их применения при электрохимической переработке ТВС появляется возможность существенно упростить последующее получение товарного продукта — ПВА, так как исключается процесс гидрометаллургической конверсии растворов вольфрамата натрия в вольфрамат аммония, например путем осаждения вольфрамовой кислоты с помощью минеральных кислот, растворения осадка в гидроксиде аммония с последующим упариванием раствора; устраняется необходимость утилизации концентрированных солевых растворов; возможна переработка скрапа ТВС вне зависимости от его крупности, т.е. без энергозатрат и дорогостоящей операции его измельчения.

Несмотря на то, что по сравнению с осаждением вольфрамовой кислоты кристаллизация ПВА из раствора вольфрамата аммония является более медленным процессом, к ее преимуществам стоит отнести эффективную очистку вольфрама от примесей [24].

Таким образом, обзор литературных данных показывает, что применение аммиачно-карбонатных растворов в процессе электрохимической переработки отходов ТВС способствует увеличению экологической безопасности производства, а также сокращению числа технологических операций при получении конечного продукта — ПВА.

В данной работе исследовали анодное поведение ТВС на примере сплава ВНЖК (W-Fe-Ni-Co) и его основного и наиболее ценного компонента — вольфрама в аммиачно-карбонатных электролитах с целью разработки метода электрохимического извлечения вольфрама из отходов ТВС в электролит на основе карбоната аммония.

**Материалы и методика эксперимента.** Анодное поведение отходов сплава ВНЖК (мас. %: W 90; Ni 7,2; Fe 1,8; Co 1), а также индивидуального вольфрама изучали методом линейной вольтамперометрии в потенциодинамическом режиме с помощью потенциостата IPC-Pro. В качестве рабочего электрода использовали сплав ВНЖК и вольфрам чистотой 99,9 мас. %. Измерения проводили относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения с платиновым противоэлектродом. Скорость изменения потенциала составляла 1 мВ/с. Исследуемые образцы предварительно промывались соляной кислотой (4 М) и дистиллированной водой. Для исследования использовали раствор (0,5—1,5 М) карбоната аммония, температура раствора 20 °С.

Гальваностатическое растворение сплава ВНЖК в растворе карбоната аммония проводили при плотности тока 150 мА/см<sup>2</sup> с использованием стеклографитового противоэлектрода при температуре 20 °С. Под действием синусоидального переменного тока растворение сплава ВНЖК вели при промышленной частоте тока 50 Гц с применением двух электродов из перерабатываемого материала. Растворение сплава ВНЖК при поочередном наложении постоянного и переменного тока осуществляли согласно методике, описанной нами в работе [25].

Выщелачивание вольфрама с поверхности сплава ВНЖК проводили при его электрохимической обработке под действием постоянного тока в гальваностатическом режиме при анодной плотности тока 150 мА/см<sup>2</sup> в 1,0 М растворе карбоната аммония. Пол-

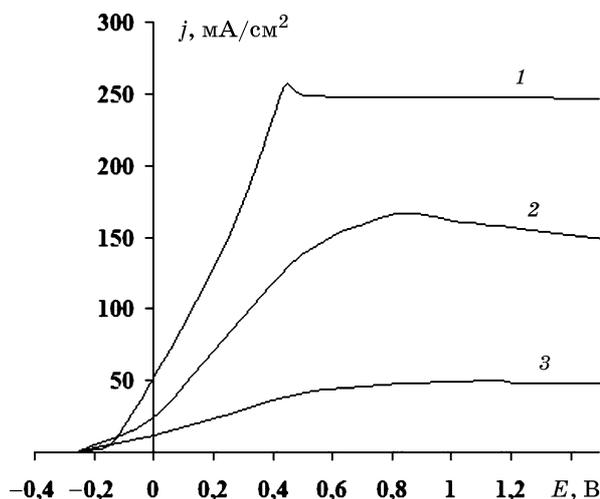
ноту выщелачивания контролировали методом рентгеноспектрального микроанализа на приборе JSM-6380LV с приставкой INCA Energy 250.

Морфологию и состава электролизного шлама после воздействия постоянного и переменного токов на сплав ВНЖК исследовали с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM4000 с ЭДС-детектором компании Bruker. Ускоряющее напряжение 15 кВ.

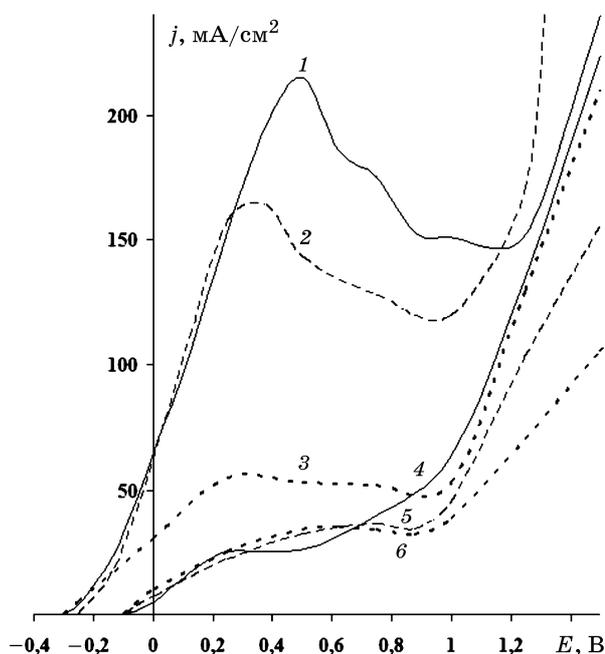
**Результаты исследования и их обсуждение.** На фиг. 1 представлены анодные поляризационные кривые вольфрама в водном растворе карбоната аммония при изменении концентрации  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  в интервале 0,5—1,5 М. Видно, что величина максимальной анодной плотности тока вольфрама возрастает в пять раз, достигая  $250 \text{ mA/cm}^2$ , при увеличении концентрации карбоната аммония в электролите с 0,5 до 1,5 М, что свидетельствует о повышении скорости перехода вольфрама в электролит. В водных растворах зерна вольфрама покрыты пленкой его оксидов, которая хорошо растворима в щелочных растворах с образованием вольфрамат-ионов, и, следовательно, высокая скорость электрохимического растворения вольфрама возможна в растворах, содержащих гидроксид-ионы [26]. Так как гидролиз карбоната аммония в водном растворе протекает по карбонат-иону и сопровождается образованием гидроксид-ионов, повышение концентрации реагента закономерно активизирует растворение вольфрама.

Следует отметить, что в работе [20] нами было исследовано анодное поведение индивидуальных компонентов связующих фаз ТВС типа ВНЖ и ВНЖК в растворе карбоната аммония с концентрацией  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  в интервале 0,5—1,5 М и отмечено активирование процессов окисления никеля, железа и кобальта по мере увеличения концентрации карбоната аммония в электролите.

Таким образом, применение аммиачно-карбонатных электролитов в процессе электрохимической переработки ТВС позволяет с высокой скоростью переводить в раствор вольфрам (основной компонент и “каркас” сплава ВНЖК), а также оказывает положительное воздействие на процесс электрохимического окисления металлов подгруппы железа (компоненты “связующей фазы” сплава ВНЖК).



Фиг. 1. Анодная поляризация вольфрама в водном растворе карбоната аммония (концентрация  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , М: 1 — 1,5; 2 — 1,0; 3 — 0,5)



Фиг. 2. Анодная поляризация необработанного сплава ВНЖК (кр. 1—3) и сплава ВНЖК после выщелачивания вольфрама с его поверхности (кр. 4—6) в растворе карбоната аммония (концентрация  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , М: 1, 4 — 1,5; 2, 5 — 1,0; 3, 6 — 0,5)

На фиг. 2 представлены анодные поляризационные кривые необработанного сплава ВНЖК, а также сплава ВНЖК после полного выщелачивания вольфрама с его поверхности в растворах карбоната аммония с концентрацией от 0,5 до 1,5 М. Видно, что поляризационные кривые имеют вид, характерный для материалов, склонных к пассивации. Начальный участок кривых растворения необработанного сплава (в интервале потенциа-

лов от  $-0,25$  до  $+0,25$  В) связан с окислением вольфрама и его переходом в раствор. При этом для необработанного сплава увеличение концентрации карбоната аммония приводит к росту максимальной анодной плотности тока (см. фиг. 2, кр. 1—3), как это наблюдалось для индивидуального вольфрама (см. фиг. 1, кр. 1—3). Максимальная анодная плотность тока необработанной поверхности сплава ВНЖК достигает  $220 \text{ мА/см}^2$  при концентрации карбоната аммония  $1,5 \text{ М}$ . После выщелачивания вольфрама с поверхности сплава ее электрохимические свойства претерпевают существенные изменения (фиг. 2, кр. 4—6). Максимальная анодная плотность тока снижается до  $\sim 30 \text{ мА/см}^2$  и ее величина практически не зависит от концентрации карбоната аммония в электролите.

Для дальнейших исследований применяли  $1,0 \text{ М}$  раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , что обусловлено большой скоростью электрохимического перехода вольфрама в раствор и достаточной электропроводностью электролита [23], а также возможностью достижения высоких концентраций вольфрама в электролите.

Таким образом, электрохимическое растворение отходов сплава ВНЖК под действием постоянного тока рекомендуется проводить в гальваностатическом режиме при плотности тока не выше  $\sim 150 \text{ мА/см}^2$ , что соответствует максимальной анодной плотности тока окисления исследуемого сплава в электролите с концентрацией  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$   $1,0 \text{ М}$  (фиг. 2, кр. 2). При электролизе в течение 1 ч скорость растворения сплава составляла  $\sim 160 \text{ мг/(см}^2\cdot\text{ч)}$  при выходе по току, близком к  $100\%$ , однако через 8 ч электролиза она снизилась до  $20 \text{ мг/(см}^2\cdot\text{ч)}$  при выходе по току  $\sim 10\%$ . Схожее электрохимическое поведение ТВС типа ВНЖ в щелочных и щелочно-аммиачных растворах описано в работах [11, 12], где показано, что снижение скорости переработки материала под действием постоянного тока во времени связано с обогащением перерабатываемой поверхности сплава никелем и железом.

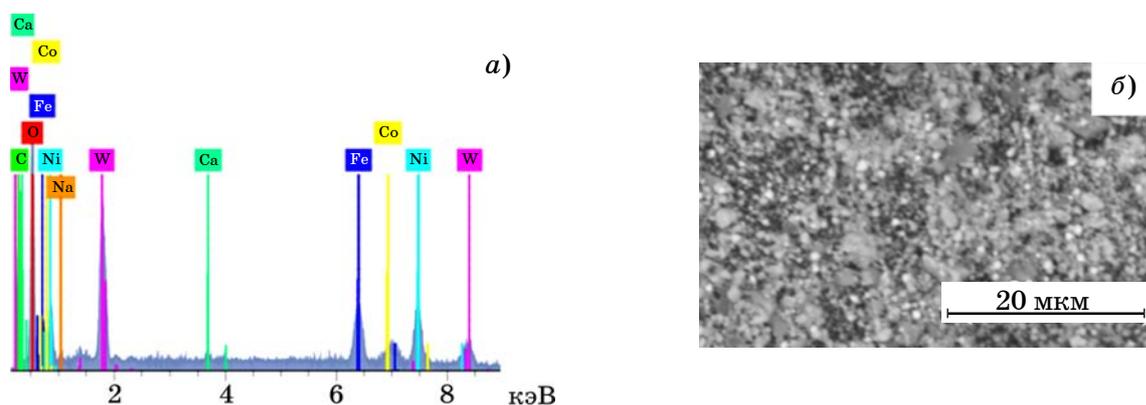
Таким образом, скорость электрохимического растворения сплава ВНЖК под действием постоянного тока практически прекращается при выщелачивании вольфрама с поверхности сплава, однако применение переменного электрического тока позволяет удалить металлы подгруппы железа с поверхности перерабатываемого сплава в виде их мелко-

дисперсных оксидов и обновить поверхность сплава [12, 25].

Был исследован процесс электрохимической переработки сплава ВНЖК под действием синусоидального переменного тока промышленной частоты  $50 \text{ Гц}$  в  $1,0 \text{ М}$  растворе карбоната аммония. Установлено, что скорость окисления сплава ВНЖК в электролите с таким содержанием  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  возрастает от  $100 \text{ мг/(см}^2\cdot\text{ч)}$  при плотности переменного тока  $1000 \text{ мА/см}^2$  до значения  $1700 \text{ мг/(см}^2\cdot\text{ч)}$ , но при увеличении плотности переменного тока до  $7000 \text{ мА/см}^2$ . Величина выхода по току сплава при этом изменяется от 8 до  $33\%$ . Однако, несмотря на чрезвычайно высокие показатели скорости переработки сплава в аммиачно-карбонатных растворах, применение плотностей тока более  $5000 \text{ мА/см}^2$  сопряжено со значительным перегревом электролита. Скорость окисления сплава при этом составляет  $\sim 1200 \text{ мг/(см}^2\cdot\text{ч)}$ , выход по току не превышает  $\sim 20\%$ .

С целью оптимизации показателей процесса целесообразно осуществлять электрохимическую переработку ТВС путем объединения процессов электролиза с использованием постоянного и переменного токов. При этом постоянный ток наиболее эффективен в тех случаях, когда поверхность перерабатываемого сплава обогащена вольфрамом, а переменный — когда вольфрам уже выщелочен с поверхности сплава и требуется ее обновление за счет удаления металлов подгруппы железа, которые осыпаются с электрода в виде порошка их оксидов [12, 25]. Процесс электрохимической переработки ТВС с поочередным воздействием постоянного и переменного токов, проводимый согласно методике [25], сопровождается переходом вольфрама в раствор и концентрированием металлов подгруппы железа в шламе электролиза.

Результаты исследования состава частиц порошка электролизного шлама, полученного при электрохимической переработке сплава ВНЖК с постоянным и переменным токами в аммиачно-карбонатном растворе ( $1,0 \text{ М}$ ), представлены на фиг. 3. Среднее содержание элементов в электролизном шламе по данным рентгеноспектрального микроанализа его частиц в трех точках составило, мас. %: W 22,9; Ni 14,2; Fe 7,7; Co 2,6; остальное — кислород, следы натрия, кальция и углерод. Видно, что шлам является микродисперс-



Фиг. 3. Данные рентгеноспектрального микроанализа (а) и морфологии (б) частиц электролизного шлама, полученного при переработке сплава ВНЖК под действием постоянного и переменного токов в 1,0 М растворе карбоната аммония

ным материалом, что значительно упрощает его дальнейшую переработку. Главные компоненты шлама — вольфрам, никель, железо и кобальт, которые в соответствии с данными [27, 28] находятся в оксидной форме. Важно отметить, что при выщелачивании ТВС типа ВНЖ в аналогичных условиях, но при использовании щелочно-аммиачного электролита [25] содержание вольфрама в шламе не превышало ~2 мас.%. Выявленное различие может быть связано с увеличением крупности частиц шлама в случае применения аммиачно-карбонатного электролита, обусловленным, по-видимому, захватом непрореагировавшего материала в процессе осыпания дисперсных частиц оксидов металлов подгруппы железа. Также указанное различие может быть вызвано особенностями исходной структуры сплавов исследуемых отходов ТВС.

Предлагается принципиальная технологическая схема процесса переработки отходов ТВС типа ВНЖК под действием постоянного и переменного токов в аммиачно-карбонатных растворах (фиг. 4). В результате электрохимического растворения сплава под действием постоянного и переменного токов образуется вольфрамсодержащий электролит, который подвергается упариванию. При этом наряду с кристаллизацией ПВА избыточный карбонат аммония разлагается с выделением газообразных аммиака и диоксида углерода.

Некоторая часть вольфрама в процессе электролиза попадает в мелкодисперсный шлам, в котором концентрируются никель, железо и кобальт. Шлам перед упариванием электролита отфильтровывается. Оксиды вольфрама, находящиеся в мелкодисперсном



Фиг. 4. Разработанная принципиальная технологическая схема переработки отходов ТВС типа ВНЖК в аммиачно-карбонатных растворах

шламе, могут быть выщелочены раствором карбоната аммония и возвращены на стадию электрохимического растворения отходов сплава ВНЖК. Из мелкодисперсного порошка оксидов никеля, железа и кобальта возможно извлечение никеля и кобальта по общеизвестным методикам.

**Выводы.** 1. Исследовано электрохимическое поведение индивидуального вольфрама чистотой 99,9 мас.% и сплава ВНЖК в растворах карбоната аммония. Установлено, что увеличение концентрации карбоната аммония с 0,5 до 1,5 М приводит к возрастанию максимальной анодной плотности тока для поверхностей вольфрама и исследуемого сплава ВНЖК с ~50 до 250 и 220 мА/см<sup>2</sup> соответственно. Показано, что при выщелачивании вольфрама с поверхности сплава ВНЖК величина максимальной анодной плотности тока снижается до ~30 мА/см<sup>2</sup> вне зависимости от концентрации карбоната аммония в электролите.

2. Исследовано растворение сплава ВНЖК под действием постоянного тока: плотность тока 150 мА/см<sup>2</sup>, концентрация карбоната аммония 1,0 М, температура 20 °С. Установлено, что скорость растворения необработанного сплава ВНЖК составляет ~160 мг/(см<sup>2</sup>·ч) при выходе по току, близком к 100%; по мере перехода вольфрама из сплава в раствор скорость растворения сплава снижается до 20 мг/(см<sup>2</sup>·ч) при выходе по току 10%.

3. Исследовано изменение скорости окисления сплава ВНЖК и его выхода по току в зависимости от плотности переменного тока промышленной частоты 50 Гц в диапазоне от 1000 до 7000 мА/см<sup>2</sup>. Выявлено, что скорость окисления сплава ВНЖК возрастает с увеличением плотности тока и достигает 1700 мг/(см<sup>2</sup>·ч) при плотности тока 7000 мА/см<sup>2</sup>, при этом его выход по току не превышает 33%.

4. Установлено, что при переработке отходов сплава ВНЖК под действием постоянного и переменного токов переход вольфрама в аммиачно-карбонатный электролит сопровождается концентрированием никеля, железа и кобальта в мелкодисперсном шламе, в котором также содержится до ~23 мас.% вольфрама.

5. Предложена принципиальная технологическая схема переработки отходов тяжелых вольфрамовых сплавов типа ВНЖК в аммиачно-карбонатных растворах с исполь-

зованием постоянного и переменного токов, реализация которой позволит значительно ускорить процесс получения паравольфрама аммония, а также исключить необходимость предварительного измельчения исходных сплавов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zeiler, B. Recycling of tungsten : Current share, economic limitations, technologies and future potential / B. Zeiler, A. Bartl, W. Schubert // Intern. J. Refract. Metals Hard Mater. 2021. V.98. Art.105546.
2. Han, Z. A Review of tungsten resources and potential extraction from mine waste / Z. Han, A. Golev, M. Edraki // Minerals. 2021. V.11. P.701.
3. Shen, L. Tungsten extractive metallurgy : A review of processes and their challenges for sustainability / L. Shen, X. Li, D. Linberg, P. Taskinen // Miner. Eng. 2019. V.142. Art.105934.
4. Hool, A. How companies improve critical raw material circularity : 5 use cases (findings from the international round table on materials criticality) / A. Hool, S. van Nielen, D. Schrijvers, S. Ganzeboom // Miner. Econom. 2022. 21 April. doi.org./10.1007/S135563-022-00315-5.
5. Технология АО «Гидрометаллург» [Электронный ресурс]. Режим доступа : (<http://hidromet.ru/support.html>) (29.06.2022).
6. Kalyan Kamal, S.S. Large scale synthesis of nanocrystalline tungsten powders through recycling of tungsten heavy alloy scrap / S.S. Kalyan Kamal, J. Vimala, Y. Sushma, P.K. Sahoo, M. Sankaranarayana // Mater. Today Commun. 2017. V.11. P.174—178.
7. Koohestani, H. Characterization of TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> composite produced with recycled WO<sub>3</sub> nanoparticles from W-Ni-Fe alloy / H. Koohestani // Mater. Chem. Phys. 2019. V.229. P.251—256.
8. Kalyan Kamal, S.S. Synthesis of high purity tungsten nanoparticles from tungsten heavy alloy scrap by selective precipitation and reduction route / S.S. Kalyan Kamal, P.K. Sahoo, J. Vimala, B. Shanker, P. Ghosal, L. Durai // J. Alloys Compd. 2016. V.678. P.403—409.
9. Parshutin, V.V. Corrosion and electrochemical behavior of pseudo-alloys on the basis of tungsten and their components / V. V. Parshutin // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2008. V.44(6). P.446—461.
10. Shrinavasan, G.N. Anodic leaching of tungsten alloy swarf: a statistical approach / G.N. Shrinavasan, A. Varadharay, J.A.M. Abdul Kader // J. Appl. Electrochem. 1994. V.24. P.1191—1193.
11. Hairunnisha, S. Studies on the preparation of pure ammonium paratungstate from tungsten alloy scrap / S. Hairunnisha, G.K. Sendil, J. Prabhakar Rethinaraj, G.N. Srinivasan, P. Adaikkalam, S. Kulan-daisamy // Hydrometallurgy. 2007. V.85. P.67—71.
12. Кузнецова, О.Г. Электрохимическая переработка тяжелого сплава W-Ni-Fe постоянным и переменным током в аммиачно-щелочных растворах / О.Г. Кузнецова, А.М. Левин, М.А. Севостьянов, О.И. Цыбин, А.О. Больших // Металлы. 2021. №3. С.21—29. — (О.Г. Kuznetsova, А.М. Levin, М.А. Sevastyanov, О.И. Tsybin, А.О. Bolshikh, «Electrochemical processing of a heavy W-Ni-Fe alloy by

- direct and alternating current in ammonia-alkali solutions». Russian Metallurgy (Metally). 2021. V.5. P.586—593.)
13. Кузнецова, О.Г. Электрохимическое окисление тяжелого вольфрамосодержащего сплава типа ВНЖ и его компонентов в аммиачно-щелочных электролитах / О.Г. Кузнецова, А.М. Левин, М.А. Севостьянов, О.И. Цыбин, А.О. Больших // *Металлы*. 2019. №3. С.26—30. — (O.G. Kuznetsova, A. M. Levin, M.A. Sevastyanov, O.I. Tsybin, A.O. Bolshikh, «Electrochemical oxidation of a heavy tungsten-containing VNZh-type alloy and its components in ammonia-alkali electrolytes». Russian Metallurgy (Metally). 2019. V.5. P.507—510.)
  14. Vadasdi, K. Effluent-free manufacture of ammonium paratungstate (APT) by recycling the byproducts / K. Vadasdi // *Intern. J. Refract. Metals Hard Mater.* 1995. V.13. P.45—59.
  15. Гуриев, В.Р. Исследование и разработка технологий переработки отходов производства тугоплавких и тяжелых цветных металлов с использованием электрохимических методов : автореф. дис. ... канд. техн. наук / Гуриев Валерий Русланович. — Владикавказ, 2001. 24 с.
  16. Резниченко, В.А. Исследование процесса электрохимического растворения многофазных сплавов на основе вольфрама / В.А. Резниченко, А.А. Палант, Г.И. Ануфриева, Р.А. Гуриев, В.К. Гаврилов // *Изв. АН СССР. Металлы*. 1985. №2. С.32—35.
  17. Kovalenko, V. Investigation of the anodic behavior of W-based superalloy, for electrochemical selective treatment / V. Kovalenko, V. Kotoc // *East.-Europ. J. Enter. Technol.* 2020. №6/12. V.108. P.61—66.
  18. Kovalenko, V. Selective anodic treatment of W(WC)-based superalloy scrap / V. Kovalenko, V. Kotoc // *East.-Europ. J. Enter. Technol.* 2017. №1/5. V.85. P.53—58.
  19. Черняк, Г.В. Вольфрам в боеприпасах / Г.В. Черняк, К.Б. Поварова. — М. : ФГУП «ЦНИИХМ», 2014. 360 с.
  20. Кузнецова, О.Г. Электрохимическое поведение компонентов связующих фаз тяжелых вольфрамовых сплавов в аммиачно-карбонатных растворах / О.Г. Кузнецова, А.М. Левин // *Разработка и применение наукоемких технологий в интересах модернизации современного общества : сб. ст. междунар. науч.-практ. конф. (Таганрог, 20.01.2022 г.). — Уфа : АЭТЕРНА, 2022. Ч.2. С.8—11.*
  21. Pat. US-5021133-A. Int.Cl. C25B 1/100. US Cl. 204/86 ; 204/91 ; 423/53 ; 423/606. Electrolytic method for producing ammonium paratungstate from cemented tungsten carbide / C.D. Vanderpool, T.K. Kim. GTE Prod. corp. (US). — №504408. 1990.04.04. 1991.06.04.
  22. Кузнецова, О.Г. Исследование электропроводности вольфрамосодержащих растворов гидроксида аммония / О.Г. Кузнецова, А.М. Левин, М.А. Севостьянов, О.И. Цыбин, А.О. Больших // *Металлы*. 2020. №5. С.46—51. — (O.G. Kuznetsova, A. M. Levin, M.A. Sevost'yanov, O.I. Tsybin, A.O. Bol'shikh, «Electrical conductivity of tungsten-containing ammonium hydroxide solutions». Russian Metallurgy (Metally). 2020. №9. P.971—975.)
  23. Левин, А.М. Удельная электропроводность вольфрамосодержащих водных растворов карбоната аммония / А.М. Левин, О.Г. Кузнецова, М.А. Севостьянов // *Теория и практика модернизации научной деятельности в условиях цифровизации : сб. ст. междунар. науч.-практ. конф. (Воронеж. 07.05.2021) — Уфа : OMEGASCIENCE, 2021. С.25—28.*
  24. Lassner, E. From concentrates and scrap to highly pure ammonium paratungstate (APT) / E. Lassner // *Intern. J. Refract. Metals Hard Mater.* 1995. V.13. P.35—44.
  25. Kuznetsova, O.G. Electrochemical processing of heavy tungsten alloy wastes for obtaining a microdispersed iron-nickel base powder by using alternating current / O.G. Kuznetsova, A.M. Levin, M.A. Sevastyanov, O.I. Tsybin, A.O. Bolshikh // *IOP Conf. Ser. : J. Phys.* 2021. V.1942. Art.012056.
  26. Березина, С.Л. Анодное поведение вольфрама с различной структурой в щелочном электролите / С.Л. Березина, В.Н. Горячева, Н.Н. Двудличанская, В.И. Ермолаева, Л.Е. Слышко // *Успехи соврем. естествознания. Хим. науки*. 2017. №4. С.7—11.
  27. Климник, А.Б. Электрохимический синтез нанодисперсных порошков оксидов металлов / А.Б. Климник, Е.Ю. Острожкова. — Тамбов : ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2012. 144 с.
  28. Абраменко, Ю.А. Электрохимический синтез наноструктурных порошков оксидов вольфрама и молибдена при электролизе переменным асимметричным синусоидальным током в растворе калиевой щелочи / Ю.А. Абраменко, В.В. Демьян, И.Ю. Жукова, Е.Н. Панина // *Актуал. пробл. науки и техники : докл. нац. науч.-практ. конф. — Ростов-на-Дону : DSTU, 2017. С.178, 179.*

УДК 669.721.5

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЖАРОБЕЗОПАСНОГО ЛИТЕЙНОГО МАГНИЕВОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Mg-PЗМ-Zr

©2023 г. А.А. Леонов, В.А. Дуюнова, Н.В. Трофимов, З.П. Уридия, И.Ю. Мухина

ФГУП НИЦ «Курчатовский институт» — Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва

E-mail: lab24@viam.ru

Поступила в редакцию 9 июня 2022 г.

После доработки 22 сентября 2022 г. принята к публикации 5 октября 2022 г.

Приведены результаты исследований по разработке пожаробезопасного литейного магниевого сплава системы Mg-PЗМ-Zr нового поколения. Серийные магниевые сплавы не обладают одновременно высокой прочностью при комнатной температуре и достаточным уровнем жаропрочности. Разработан уникальный отечественный литейный магниевый сплав с одновременно стабильно высокими указанными свойствами. Кроме того, полученные показатели температуры воспламенения разработанного сплава позволяют отнести его к группе пожаробезопасных магниевых сплавов. Проведенные исследования параметров его термической обработки позволили выбрать оптимальный режим, обеспечивающий достижение высоких прочностных характеристик сплава.

*Ключевые слова:* магниевые сплавы; воспламеняемость; температура воспламенения; время остаточного горения; пожаробезопасность; высокопрочный литейный магниевый сплав ВМЛ26.

Одно из главных требований конструкторских бюро при создании новых изделий с повышенными надежностью и весовой эффективностью заключается в использовании материалов с низкой плотностью и высокой удельной прочностью. Данным требованиям удовлетворяют литейные магниевые сплавы. Для узлов, работающих при повышенных температурах, созданы жаропрочные магниевые сплавы. Однако проблемой серийных литейных магниевых сплавов, эксплуатирующихся при повышенных температурах, является то, что они не отвечают современным требованиям по уровню нагрузок при высоких рабочих температурах. Серийные магниевые сплавы, используемые при повышенных температурах, обладают относительно высокими жаропрочными характеристиками и недостаточно высокими прочностными свойствами при нормальных температурах (для сплава МЛ9  $\sigma_B = 230$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 110$  МПа,  $\delta = 4\%$ ,  $\sigma_{100}^{250} = 80$  МПа; для сплава МЛ10  $\sigma_B = 230$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 140$  МПа,  $\delta = 3\%$ ,  $\sigma_{100}^{250} = 70$

МПа; для сплава МЛ19  $\sigma_B = 220$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 120$  МПа,  $\delta = 3\%$ ,  $\sigma_{100}^{250} = 115$  МПа). К недостаткам сплавов на основе магния относятся их невысокие показатели по температуре воспламенения и стойкости к прямому воздействию пламени, а также отсутствие самозатухания пламени [1—3].

Таким образом, существует необходимость в разработке нового пожаробезопасного сплава на основе магния с улучшенными механическими характеристиками в условиях комнатной и повышенных температур, устойчивого к воздействию открытого пламени и способного к самозатуханию при его воздействии на материал детали.

Проведенные ранее всесторонние исследования [4—9] позволили не только создать магниевый сплав ВМЛ26 (система Mg-PЗМ-Zr) с температурой воспламенения, превышающей таковую у серийных сплавов, но и обеспечить научный задел для разработки жаропрочных сплавов на основе магния нового поколения.

**Режимы термической обработки сплава ВМЛ26  
в данном эксперименте**

ТО	Принятое обозначение ТО и режим ее проведения
№1	T61: высокотемпературная закалка от 560 °С с охлаждением в горячей воде + старение с охлаждением на воздухе
№2	T6: закалка от 540 °С с охлаждением на воздухе + старение с охлаждением на воздухе
№3	T4: высокотемпературная закалка от 560 °С с охлаждением в горячей воде
№4	T4: закалка от 540 °С с охлаждением на воздухе

Данная работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 10.10 «Энергоэффективные, ресурсосберегающие и аддитивные технологии изготовления деформированных полуфабрикатов и фасонных отливок из магниевых и алюминиевых сплавов («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [10—13].

**Материал и экспериментальные методы.** В качестве материала для исследований выбран новый литейный магниевый сплав ВМЛ26, в состав которого входят в разном количественном соотношении такие РЗМ, как неодим, иттрий и гадолиний. Его выплавку проводили в печи индукционной плавильной установки с защитной газовой средой.

Испытания по определению температуры воспламенения и времени остаточного горения выполняли на образцах размером  $(120 \times 10) \times (5 \pm 2)$  мм. Образцы закрепляли в держателях на стойках приспособления и подвергали прямому воздействию пламени газовой горелки, регистрируя время начала воспламенения образца и длительность его самостоятельного горения. Для определения указанной характеристики разработана методика проведения испытаний, включающая оборудование, материалы, регистрируемые параметры, критерии оценки, подготовительные операции, рекомендации по обслуживанию оборудования и регистрацию испытаний.

Для исследования фазового состава и микроструктуры применен современный растровый электронный микроскоп.

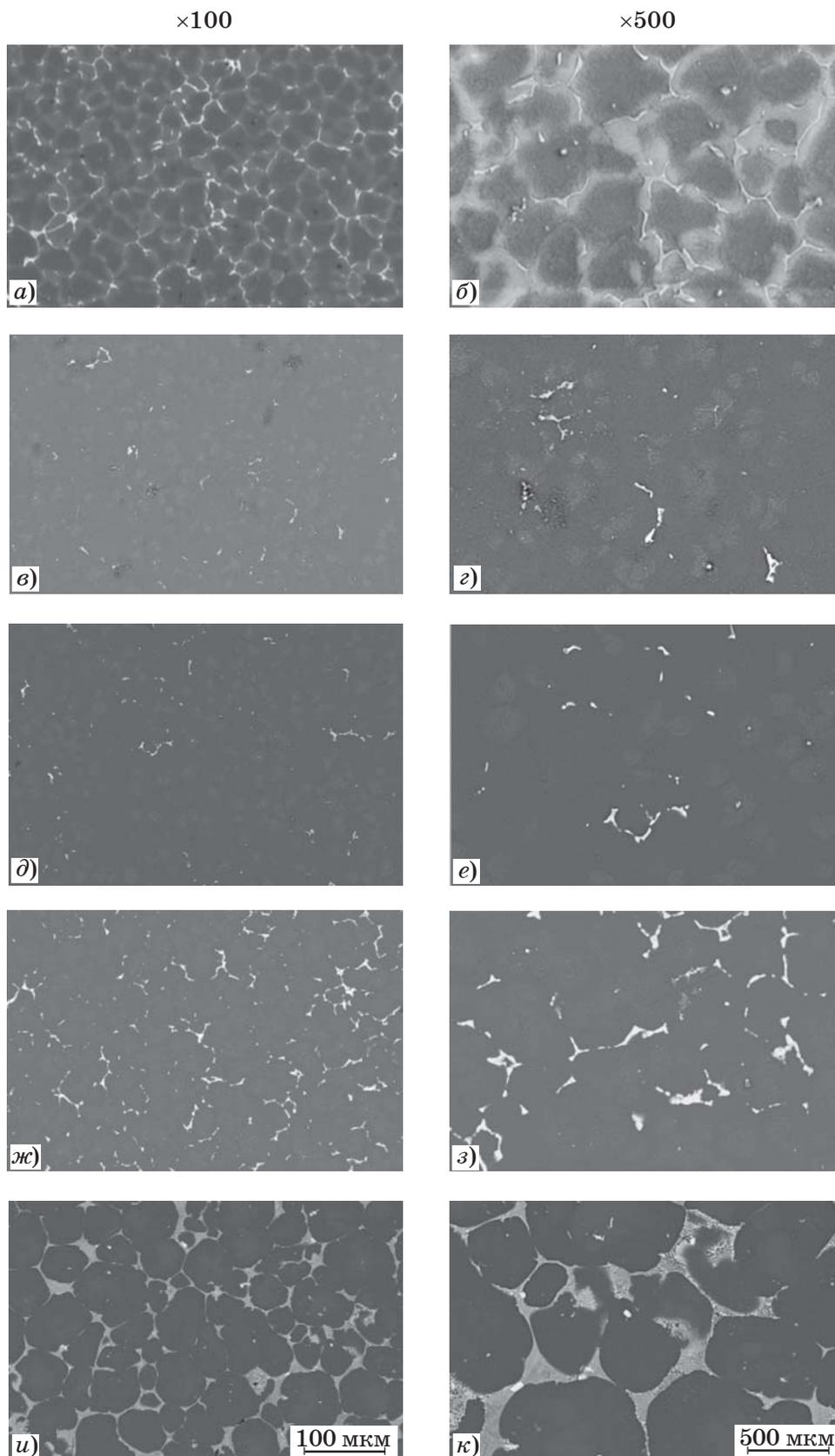
**Результаты исследований и их обсуждение.** С целью достижения стабильно высоких прочностных характеристик сплава проведены исследования влияния ряда технологических параметров термической обработки (ТО), в том числе температуры нагрева под закалку и условий охлаждения (табл. 1).

Известно, что для сплавов на основе магния характерна относительно малая скорость прохождения диффузионных процессов, поэтому для достижения повышенных механических характеристик температуру нагрева под закалку выбирают близкой к температуре солидуса сплава. Температура нагрева под закалку зависит от состава сплава и чем она выше, тем больше растворимость компонентов и выше скорость их растворения в твердом растворе. Длительность выдержки при температуре нагрева под закалку зави-

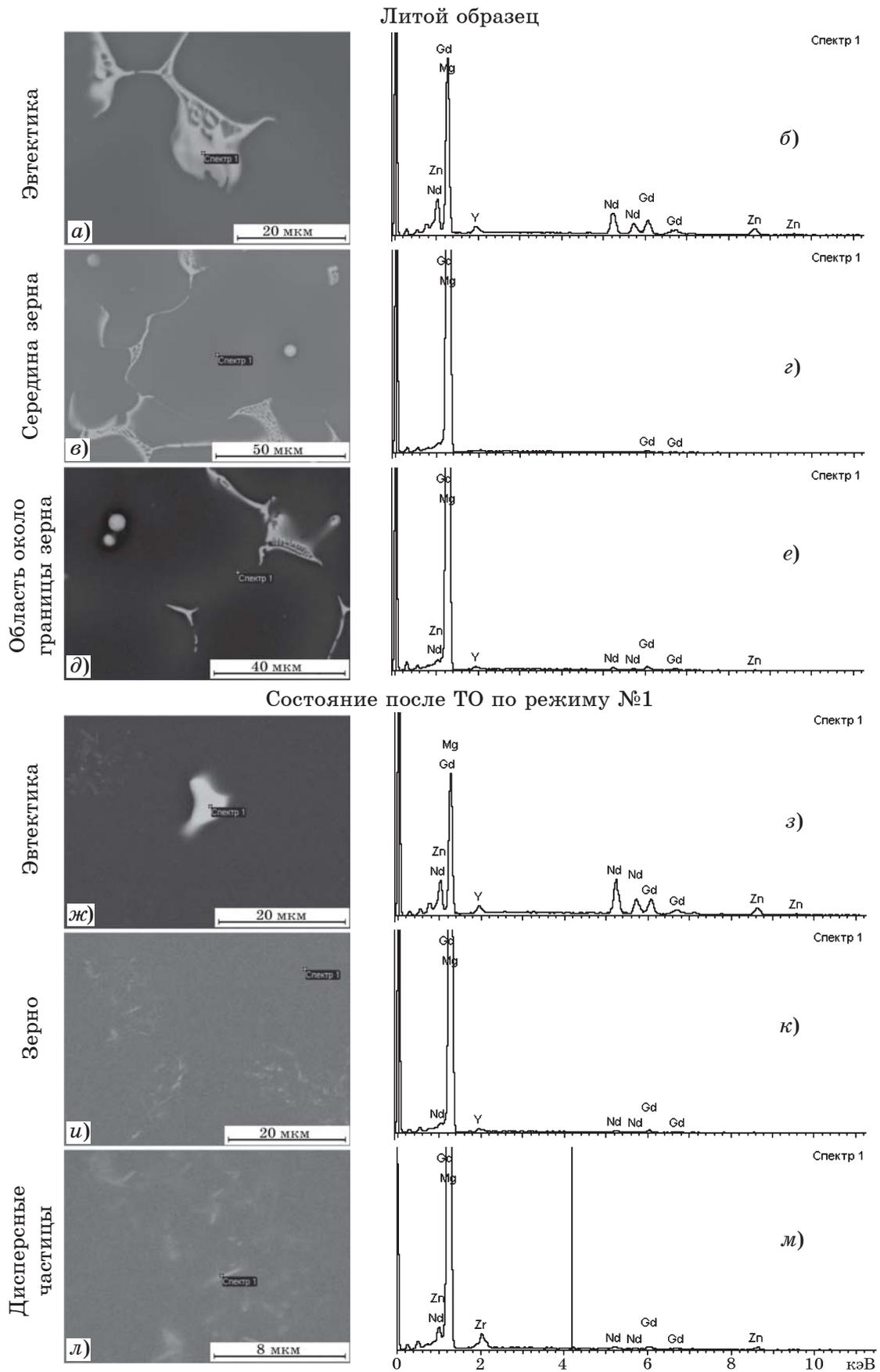
сит от скорости растворения упрочняющих фаз, которая определяется не только составом сплава, но и размером зерна. Сплавы на основе системы Mg-Zr имеют мелкое и однородное зерно, поэтому максимальная длительность выдержки при температуре нагрева под закалку для этих сплавов может быть небольшой. В качестве охлаждающей среды магниевых сплавов при закалке используют воздух (спокойный воздух либо обдув сжатым воздухом), а также горячую воду с температурой  $\geq 80$  °С. Закалка в горячую воду способствует повышению упругих свойств после старения сплавов. Наиболее чувствительны к скорости закалки сплавы системы Mg-РЗМ (скорость переноса садки из печи в ванну).

Для получения информации об элементном составе и распределении фаз в материале исследования проводили на растровом электронном микроскопе, оснащенный энергодисперсионным спектрометром для электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА). Изображения микроструктуры образцов получены в режиме отраженных электронов. Контраст изображения определяется средним атомным номером области (фазы): чем выше средний атомный номер исследуемой области (фазы), тем светлее данный участок выглядит на фотографии. Таким образом, на фотографиях исследованных образцов матрица сплава — твердый раствор легирующих элементов в магнии — имеет серый цвет, а цвет частиц интерметаллидных фаз, богатых легирующими элементами, белый.

Микроструктура образцов и данные качественного ЭЗМА приведены на фиг. 1, 2.



Фиг. 1. Микроструктура образцов сплава ВМЛ26 в литом состоянии (а, б) и после ТО по режимам №1 (в, г), №2 (д, е), №3 (ж, з), №4 (и, к)



Фиг. 2. Данные качественного ЭЗМА структурных составляющих сплава ВМ126 в литом и термообработанном по режиму №1 состояниях: а, в, д, ж, и, л — области анализа; б, г, е, з, к, м — спектры характеристического рентгеновского излучения

Механические свойства\* при температуре 20 °С пожаробезопасного высокопрочного литейного магниевого сплава ВМЛ26 в разных состояниях

Образец сплава	$\sigma_b$	$\sigma_{0,2}$	$\delta, \%$
	МПа		
Литой	195	90	5,5
После ТО по режимам:			
№1	300	190	1,9
№2	285	130	2,0
№3	275	120	3,4
№4	260	85	4,1

\*Минимальные значения.

По результатам исследований установлено следующее. Микроструктура в литом состоянии (фиг. 1, а, б) представлена равноосными зернами твердого раствора легирующих элементов в магнии с ярко выраженной эвтектической фазой, состоящей из образований, прерывисто декорирующих границы литого зерна.

После ТО по режимам №1 (фиг. 1, в, г) и №2 (фиг. 1, д, е) микроструктура образцов мелкокристаллическая, при этом в теле и по границам зерен отмечается равномерное распределение скоплений мелкодисперсных частиц интерметаллидов разной морфологии; характер их ориентации в структуре свободный, что может быть свидетельством их первичной кристаллизации из расплава с дальнейшим нарастанием вокруг них зерен основной магниевой фазы.

В образцах после ТО по режимам №3 (фиг. 1, ж, з) и №4 (фиг. 1, и, к) в отличие от других режимов ТО, когда эвтектика почти полностью растворяется, эвтектическая фаза растворяется частично и коагулирует, причем в большей степени этому способствует ТО по режиму №4. В этом случае эвтектика состоит из крупных образований, причем в объеме сохраняются ее расположение и характер прерывистого декорирования границ зерен.

Результаты качественного ЭЗМА структурных составляющих сплава ВМЛ26 в литом состоянии и состоянии после ТО по режиму №1 показали следующее: элементный состав эвтектики до и после ТО идентичен; элементный состав твердого раствора в литом состоянии неоднородный: в центре зерна это твердый раствор гадолиния в магнии, а ближе к границе зерна отмечается присутствие цинка, неодима и иттрия. Термическая обработка выравнивает элементный состав твердого раствора зерна сплава. Элементный состав упрочняющих частиц идентичен составу эвтектики.

В табл. 2 приведены результаты испытаний по определению механических свойств при комнатной температуре сплава ВМЛ26 после ТО по исследуемым режимам.

В результате анализа полученных механических свойств и изображений микроструктуры сплава ВМЛ26, обработанного по разным режимам ТО, установлено, что наилучшим значением прочности сплав обладает после ТО по режиму №1. Если сравни-

вать с режимом №2, то это обусловлено более высокой температурой выдержки сплава перед закалкой (560 вместо 540 °С), при которой более полно растворяется упрочняющая фаза в твердом растворе, а использование вместо охлаждения на воздухе по режиму №2 охлаждения в горячей воде способствует в большей степени сохранению высокотемпературной структуры сплава при комнатной температуре, что затем при старении сплава обеспечивает распад пересыщенного твердого раствора и выделение высокодисперсных частиц упрочняющей фазы по границам и внутри зерен твердого раствора. Таким образом, ТО по режиму №2 (нагрев под закалку до температуры 540 °С с охлаждением после закалки и старения на воздухе) менее эффективна, а режимы №3 и №4 (закалка без искусственного старения) приводят к недостаточному повышению прочности и снижению пластичности сплава по сравнению со сплавом в литом состоянии.

Проведено исследование сплава, термообработанного по режиму №1, на прочность по ГОСТ 10145 в условиях длительной выдержки в течение 100 ч при температуре 250 °С. При этом создаваемое напряжение варьировалось от 115 до 130 МПа. Результаты испытаний представлены в табл. 3. Из них следует, что образцы сплава ВМЛ26, термообработанные по режиму №1, выдерживают нагрузку в диапазоне 120—125 МПа в течение 100 ч без разрушения.

Определена огнестойкость образцов пожаробезопасного литейного магниевого сплава. Для испытаний использовались газовая горелка по ГОСТ 21204—97 с диаметром сопла 40 мм, обеспечивающая создание факела пламени с температурой 1100±50 °С, и комп-

Таблица 3

Длительная прочность при температуре 250 °С при разном напряжении  $\sigma$  экспериментальных образцов пожаробезопасного высокопрочного литейного магниевого сплава ВМЛ26

$\sigma$ , МПа	Время*, ч
130	86—95
125	100—107
120	105—124
115	148—156

\*Минимальное и максимальное время, которое образец сплава выдержал при испытании.

лект приспособлений для закрепления испытываемого образца. Источником воспламенения служила горелка типа горелки Бунзена диаметром 10 мм. Испытания проводили на образцах сплава ВМЛ26 толщиной от 3 до 5 мм. Результаты представлены в табл. 4 (для сравнения приведены данные для образцов сплава МЛ10 толщиной до 7 мм).

Таблица 4

Температура воспламенения образцов магневых сплавов разной толщины  $b$

Сплав	$b$ , мм	Температура на образце при воспламенении в точке воздействия пламени, °С	Время остаточного горения, мин
ВМЛ26	3	805—850	0,5—1,0
	5	860—890	1,0—2,0
	7	900—945	2,5—3,5
МЛ10	3	650—700	1,0—1,5
	5	710—730	1,0—2,5
	7	750—770	2,0—3,5

По результатам исследований температуры воспламенения установлено, что при воздействии пламени толщина образца заметно влияет на время остаточного горения материала. Образцы толщиной 3 мм быстро нагреваются, но при этом имеют минимальное время остаточного горения по сравнению с образцами толщиной 5—7 мм. Средняя длительность воздействия пламени составила: 1,5 мин на образцы толщиной 3 мм, 2 мин на образцы толщиной 5 мм и 2,5 мин на

образцы серийного жаропрочного литейного магниевого сплава МЛ10 толщиной 7 мм.

Из результатов видно, что температура воспламенения образцов сплава МЛ10 на 150 °С ниже, чем у сплава ВМЛ26, но время остаточного горения практически одинаковое. Возможно, фазовый состав сплава ВМЛ26, включающий интерметаллиды РЗМ с высокой температурой плавления, позволяет повысить температуру воспламенения и жаропрочность данного сплава по сравнению со сплавом-аналогом по применению.

Для определения критерия воспламеняемости необходимы дальнейшие исследования с проведением количественного рентгеноспектрального микроанализа и изучением фазового состава сплава ВМЛ26.

**Выводы.** 1. Проведенные исследования позволили выбрать режим термической обработки (ТО) пожаробезопасного высокопрочного литейного магниевого сплава ВМЛ26, обеспечивающий одновременно высокие прочностные свойства при комнатной температуре и жаропрочность.

2. Применение в процессе ТО нагрева под закалку до температуры 560 °С и охлаждения в горячей воде с последующим старением приводит при закалке к более полному растворению содержащей РЗМ упрочняющей фазы в твердом растворе, а при старении — к образованию упрочняющих мелкодисперсных соединений как внутри зерна, так и по его границам.

3. Высказано предположение, что повышение порога воспламеняемости сплава ВМЛ26 связано с комплексным легированием сплава редкоземельными металлами. Это делает возможным расширение области применения сплава при повышенных температурах, а также увеличение безопасности эксплуатации транспортных средств.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Морозова, Г.И. Наноструктурное упрочнение литейных магневых сплавов системы Mg-Zn-Zr / Г.И. Морозова, И.Ю. Мухина // *МиТОМ*. 2011. №11. С.3—7.
2. Мухина, И.Ю. Структура и свойства сплавов системы Mg-Al-Zr при литье в кокиль и формы из ХТС / И.Ю. Мухина, Б.Л. Бобрышев, В.В. Антипов, А.О. Кошелев, Д.Б. Бобрышев // *Литейн. пр-во*. 2014. №8. С.6—10.
3. Мухина, И.Ю. Влияние легирования РЗМ на жаропрочность литейных магневых сплавов / И.Ю. Мухина, В.А. Дуюнова, А.В. Фролов, З.П. Уридия // *Металлургия машиностроения*. 2014. №5. С.34—38.

4. Дуюнова, В.А. Особенности влияния качественного и количественного соотношения редкоземельных элементов в новом пожаробезопасном литейном магниевом сплаве / В.А. Дуюнова, А.А. Леонов, Н.В. Трофимов, А.С. Ростовцева // *Металлы*. 2021. №6. С.34—38. — (V.A. Duyunova, A.A. Leonov, Trofimov, N.V., A.S. Rostovtseva, «Effect of qualitative and quantitative ratios of rare-earth elements in a new fireproof cast magnesium alloy». *Russian Metallurgy (Metally)*, 2021. №11. P. 1409—1412.)
5. Рохлин, Л.Л. Закономерности влияния различных редкоземельных металлов в магниевых сплавах на их прочностные свойства / Л.Л. Рохлин // *Вестн. Концерна ВКО «Алмаз-Антей»* 2020. №3 (34). С.38—44.
6. Дуюнова, В.А. Исследования влияния редкоземельных элементов и термической обработки на структуру и свойства жаропрочного литейного магниевых сплава системы Mg-PЗМ-Zr / В.А. Дуюнова, А.А. Леонов, Н.В. Трофимов // *Металлы*. 2020. №5. С.58—63. — (V.A.Duyunova, A.A. Leonov, N.V Trofimov. «Effect of rare-earth elements and heat treatment on the structure and properties of a heat-resistant cast Mg-REM-Zr magnesium alloy». *Russian Metallurgy (Metally)*, 2020. №9. P. 982—986.)
7. Уридия, З.П. О герметизации отливок из магниевых и алюминиевых сплавов / З.П. Уридия, И.Ю. Мухина // *Литейн. пр-во*. 2012. №2. С.34—38.
8. Волкова, Е.Ф. Новое решение проблемы защиты магниевых сплавов от воспламенения / Е.Ф. Волкова, С.Л. Барботько, О.И. Обрезков, Б.А. Вершок // *Технология легких сплавов*. 2010. №1. С.151—156.
9. Мухина, И.Ю. Магний — основа сверхлегких материалов / И.Ю. Мухина, З.П. Уридия // *Металлургия машиностроения*. 2005. №6. С.29—31.
10. Каблов, Е.Н. Исследование особенностей фазового состава и тонкой структуры литейного магниевых сплава МЛ9 в литом и термообработанном состояниях / Е.Н. Каблов, М.В. Акинина, Е.Ф. Волкова, И.В. Мостяев, А.А. Леонов // *Авиац. матер. и технol.* 2020. №2 (59). С.17—24. DOI : 10.18577/2071-9140-2020-0-2-17-24.
11. Пат. 2753660 РФ : С22С23/04, С22С23/06. Пожаробезопасный высокпрочный литейный магниевый сплав / Каблов Е.Н., Трофимов Н.В., Леонов А.А., Уридия З.П., Дуюнова В.А. ; заявитель ВИАМ. — №2020136001 ; заявл. 02.11.2020 ; опубл. 19.08.2021.
12. Мухина, И.Ю. Развитие ресурсосберегающих технологических процессов в металлургии магния / И.Ю. Мухина, Н.В. Трофимов, А.А. Леонов, А.С. Ростовцева // *Металлы* 2021. №6. С.16—25. — (I.Y.Mukhina, N.V. Trofimov, A.A. Leonov, A.S. Rostovtseva. «Development of resource-saving technological processes in the metallurgy of magnesium». *Russian Metallurgy (Metally)*, 2021. №11. P. 1394—1401.)
13. Кечин, В.А. Пути повышения эффективности применения магниевых сплавов / В.А. Кечин // *Литейщик России*. 2008. №7. С.17—20.

УДК 669.35:666.764:621.74

## ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ И КАЧЕСТВА ПРОПИТКИ АЛЮМИНИЕВЫМ РАСПЛАВОМ ПОРИСТОГО УГЛЕГРАФИТОВОГО МАТЕРИАЛА ПОСРЕДСТВОМ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ЕГО ПОВЕРХНОСТИ<sup>1</sup>

©2023 г. В.А. Гулевский<sup>1\*</sup>, Л.В. Виноградов<sup>2\*</sup>, В.И. Антипов<sup>2\*</sup>, А.Г. Колмаков<sup>2\*</sup>,  
Н.Ю. Мирошкин<sup>1\*</sup>, В.В. Гулевский<sup>1\*</sup>

<sup>1\*</sup>Волгоградский государственный технический университет, Волгоград

E-mail: mitlp@vstu.ru

<sup>2\*</sup>ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва

E-mail: ltdvin@yandex.ru

Поступила в редакцию 21 сентября 2022 г.

После доработки 29 сентября 2022 г. принята к публикации 10 октября 2022 г.

Исследована возможность повышения степени заполнения открытых пор алюминиевым расплавом в процессе пропитки углеграфитового материала посредством нанесения на его поверхность металлогальванических пленочных покрытий. Использовано два типа гальванических покрытий — никелевое и комбинированное, состоящее из медного и кадмиевого слоев. Пропитка образцов с покрытиями осуществлялась по безавтоклавной технологии в специальной пропиточной камере. Показано, что металлогальванические покрытия способствуют более легкому затеканию алюминиевого расплава в полость пор, обеспечивая полноценную пропитку углеграфитового материала матричным сплавом при пониженных значениях температуры ( $\leq 900$  °C) и давления (3—5 МПа).

*Ключевые слова:* пропитка; алюминий; углеграфит; композит; металлогальванические покрытия.

В настоящее время в изделиях современной техники и новом технологическом оборудовании широко используются композиты на основе пористого углеграфита, пропитанного разнообразными матричными материалами [1]. Такие композиты функционального назначения успешно заменяют дефицитные подшипниковые сплавы из цветных металлов и надежно работают при значительных нагрузках, скоростях скольжения, в условиях повышенных температур, а также в агрессивных средах. Среди обширной номенклатуры материалов на основе пористого углеграфита значительное место занимают углеграфитовые композиты, пропитанные металлами и их сплавами [2—5]. При этом получают композиты, обладающие уникальным сочетанием функциональных и конструктивных характеристик: высокие электротехнические свойства, стойкость при воздействии тепловых потоков, хорошая самосмазываемость при работе в условиях сухого трения, а также повышенные демпфирующие характеристики при вибрационном воздействии. Наряду с уже используемыми в качестве пропиточного материала сплавами сурьмы, меди, олова, свинца заметный интерес в последнее время стал проявляться к алюминию и его сплавам [6, 7]. Данный матричный материал, способствуя улучшению прочностных и триботехнических характеристик композита, обеспечивает хорошую электро- и теплопроводность, а также придает материалу высокую коррозионную стойкость ко многим агрессивным средам. Композиты с матрицей на основе алюминиевых сплавов могут весьма эффективно использоваться в триботехнических узлах ответственных изделий, в качестве щеток токосъемных элементов, вкладышей радиальных и упорных подшипников, направляющих втулок,

тропических свойства, стойкость при воздействии тепловых потоков, хорошая самосмазываемость при работе в условиях сухого трения, а также повышенные демпфирующие характеристики при вибрационном воздействии. Наряду с уже используемыми в качестве пропиточного материала сплавами сурьмы, меди, олова, свинца заметный интерес в последнее время стал проявляться к алюминию и его сплавам [6, 7]. Данный матричный материал, способствуя улучшению прочностных и триботехнических характеристик композита, обеспечивает хорошую электро- и теплопроводность, а также придает материалу высокую коррозионную стойкость ко многим агрессивным средам. Композиты с матрицей на основе алюминиевых сплавов могут весьма эффективно использоваться в триботехнических узлах ответственных изделий, в качестве щеток токосъемных элементов, вкладышей радиальных и упорных подшипников, направляющих втулок,

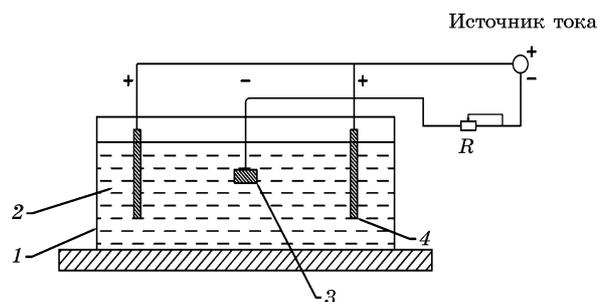
<sup>1</sup>Работа выполнена в рамках государственного задания № 075-00715-22-00.

пластин, деталей торцевых уплотнений в изделиях машино- и приборостроения, а также в технологическом оборудовании для химической и нефтеперерабатывающей промышленности.

Чтобы изготовить качественный алюмоуглеграфитовый композит с высокими эксплуатационными характеристиками, необходимо обеспечить полноценную пропитку пористой углеграфитовой основы металлическими расплавами. Для этого обычно применяют технологию пропитки под высоким давлением (до 10 МПа) [8, 9], для реализации которой требуется весьма сложное и дорогостоящее автоклавное оборудование. В свое время был предложен более простой и менее затратный способ безавтоклавной пропитки пористого углеграфита металлическими матричными материалами [10]. Однако при использовании указанного способа рабочее давление не превышает 5 МПа, при котором не обеспечивается полноценное заполнение пор металлическим расплавом. Поэтому в данном случае, чтобы повысить степень заполняемости пор металлическим расплавом, требуется специальная дополнительная подготовка поверхности углеграфитового материала.

Поиск путей повышения эффективности и качества пропитки углеграфитовой основы алюминиевым расплавом — необходимое условие повышения свойств данного класса материалов. Задача исследования в данной работе заключалась в разработке способа модификации поверхности углеграфита пленочными металлогальваническими покрытиями, обеспечивающими более легкое проникновение расплава в открытые поры графита. Ранее такой технологический прием позволил достичь положительных результатов в случае пропитки углеграфитовой пористой основы медными расплавами [11].

**Материалы и методы исследований.** В качестве материала для изготовления образцов под пропитку алюминиевым расплавом использован углеграфит марки АГ-1500 (открытая пористость 15%). Образцы изготавливались в виде цилиндров диаметром и высотой 30 мм. При объеме образца 900 мм<sup>3</sup> объем пор в нем составлял 135 мм<sup>3</sup>. В качестве матричного сплава в работе использовали литейный алюминиевый сплав АК12 следующего химического состава: Si 10—13%; Mn 0,01—0,5%; Fe 0,7%; Al — осно-



Фиг. 1. Схема устройства для нанесения гальванического покрытия: 1 — ванна; 2 — электролит; 3 — углеграфитовая заготовка; 4 — аноды

ва. В работе исследовали два типа гальванических покрытий — никелевое и комбинированное, состоящее из медного и кадмиевого слоев. Модификацию поверхности углеграфитовых образцов гальванометаллическими пленками проводили в три стадии, для чего использовалось оборудование, разработанное и изготовленное в лабораторных условиях. Очистка загрязненных участков пор осуществлялась в ванне ультразвуковым воздействием. Для заполнения пор гальваническим раствором использовали специальное устройство, обеспечивающее вакуумную дегазацию углеграфитовой заготовки. Герметизация конструкции обеспечивалась стеклянным колоколом, под которым размещалась емкость с углеграфитовым образцом, погруженным в электролит. Внутри колокола с помощью вакуумного насоса создавалось разрежение 0,01 МПа. Гальваническое покрытие на образец, подготовленный указанным способом, наносилось в пластиковой ванне, заполненной соответствующим электролитом (фиг. 1). Закрепленную углеграфитовую заготовку 3 погружали в ванну 1 с электролитом 2. В таком устройстве на поверхности углеграфитового материала, следуя методике, описанной в работе [12], формировалось тонкое металлогальваническое покрытие. В табл. 1 приведены составы используемых электролитов. Толщина покрытий и необходимые режимы их нанесения подбирали по справочным данным [13].

Пропитку образцов алюминиевым расплавом осуществляли в два этапа: на первом в одном тигле расплавляли подготовленный сплав алюминия, в то время как другой тигель с образцами, покрытыми гальваническим слоем, предварительно нагревали до 400 °С. Затем тигель с образцами заливали расплавленным алюминием и нагрева-

Таблица 1

Составы используемых электролитических растворов, г/л

Компонент электролита	Электролит		
	медный	кадмиевый	никелевый
Кадмий серноокислый	—	60—65	—
Аммоний серноокислый	—	30—35	—
Алюминий серноокислый	—	25—30	—
Желатин	—	0,6—1	—
Медь серноокислая	200—250	—	—
Серная кислота	50—70	—	—
Спирт	15—20	—	—
Сульфат никеля	—	—	140—150
Сульфат магния	—	—	15—20
Сульфат натрия	—	—	50—55
Борная кислота (сухая)	—	—	15—20



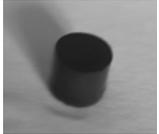
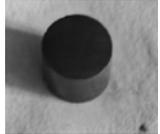
Фиг. 2. Установка для вибровакuumной пропитки алюминиевым расплавом углеграфитового образца с гальваническим покрытием

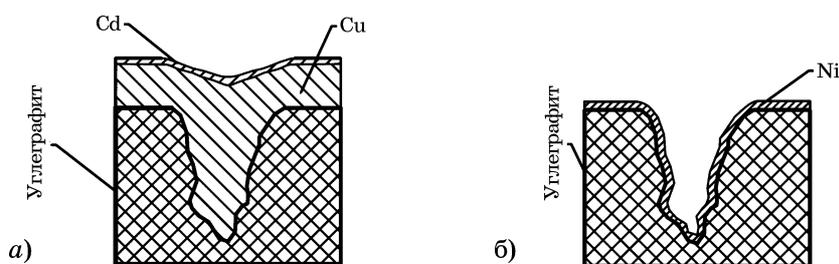
ли до температуры, превышающей температуру плавления сплава на 50 °С. Подготовленный таким способом тигель с образцами помещали под вакуумный колокол, установленный на вибрационном столе (фиг. 2). Через 7 мин вибровакuumной обработки осуществлялась окончательная пропитка углеграфитовых заготовок с покрытием. Использовалась безавтоклавная технология в специальной пропиточной камере [11]. При этом избыточное давление в камере не превышало 3 МПа. Структуру и химический состав матричного металла в композите исследовали с помощью двухлучевого электрон-

ного сканирующего микроскопа Versa 3D. Степень заполнения открытых пор (полнота пропитки) оценивали по изменению массы углеграфитовой заготовки до и после ее пропитки (табл. 2).

**Результаты исследований и их обсуждение.** При выборе видов гальванических покрытий авторы исходили из следующего. Предполагали, что медно-кадмиевое покрытие должно содействовать улучшению смачивания углеграфитовой поверхности каркаса алюминиевым расплавом благодаря уменьшению краевого угла смачивания. Это должно улучшить проницаемость расплава в открытые поры и повысить степень их заполняемости. Нанесение никелевой пленки должно было способствовать снижению температуры пропитки и обеспечивать максимальное заполнение пор при относительно низком рабочем давлении ( $\leq 5$  МПа). Примененная в работе предварительная вакуумная пропитка углеграфитовых заготовок электролитом способствовала образованию тонкой гальванической пленки как на внешней поверхности образца, так и на внутренних стенках открытых пор (фиг. 3). Важно подчеркнуть, что осаждаемые металлы имели степень химической чистоты 99,9%, что позволило точно рассчитать расход легирующих элементов. При этом, изменяя толщину покрытия, можно добиться полного закрытия поры, что делает углеграфитовые за-

Изменение массы (привес)  $\Delta m$  углеграфитового каркаса в ходе получения композита

Показатель	Этап проведения контроля				
	исходный	после УЗК отчистки	дегазация в растворе электролита	гальваническое покрытие	после пропитки
Вид образца углеграфитового каркаса					
Вид покрытия на образцах	Медно-кадмиевое покрытие				
Масса, г	1,812	1,778	1,908	2,213	3,182
$\Delta m$ , %	—	—	5,298	22,13	66,391
Вид покрытия на образцах	Никелевое покрытие				
Масса, г	1,827	1,876	1,997	2,103	2,894
$\Delta m$ , %	—	2,68	9,30	15,106	58,401



Фиг. 3. Схематическое изображение поры после дегазации и нанесения гальванического покрытия: а — медного (250 мкм) и кадмиевого (30 мкм); б — никелевого (50 мкм)

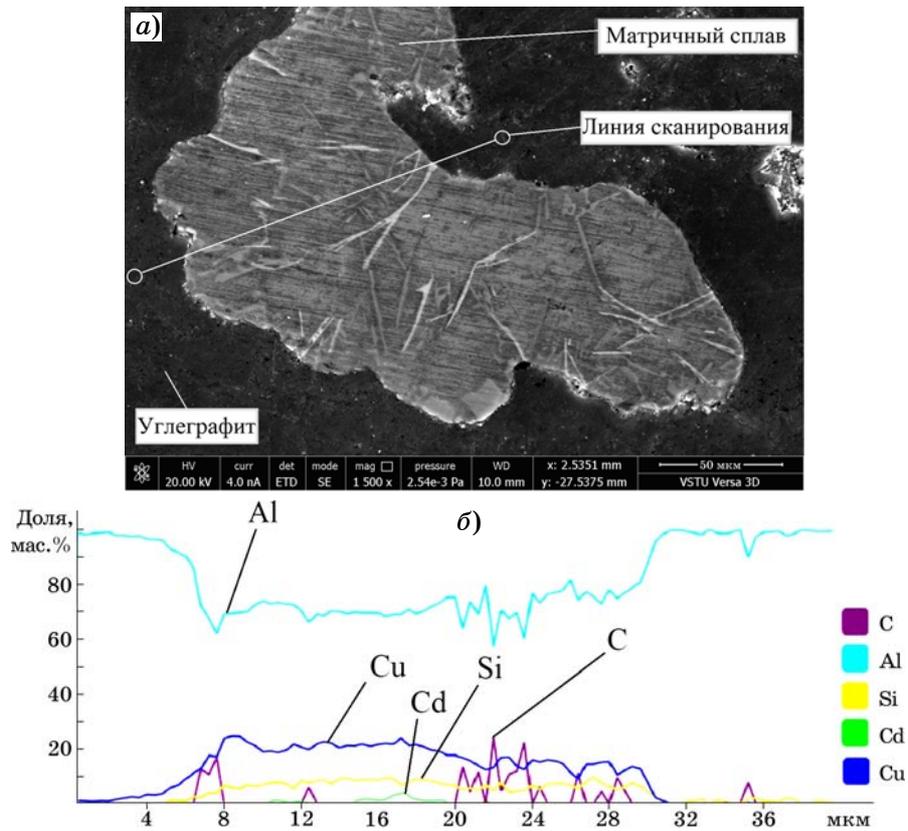
готовки защищенными от разного рода загрязнителей и влаги. Последнее обстоятельство позволяет складировать и хранить такие заготовки до последующей пропитки.

Процедура нанесения комбинированного медно-кадмиевого покрытия состояла из двух этапов. На первом этапе углеграфитовый образец вакуумировали в описанном выше устройстве для вибровакuumной обработки, обеспечивали частичное заполнение открытых пор в нем медьсодержащим электролитом. Длительность процедуры составляла 7 мин. Далее на подготовленный таким образом углеграфитовый образец гальваническим способом последовательно наносилось медное покрытие, а поверх него осаждалась кадмиевая пленка.

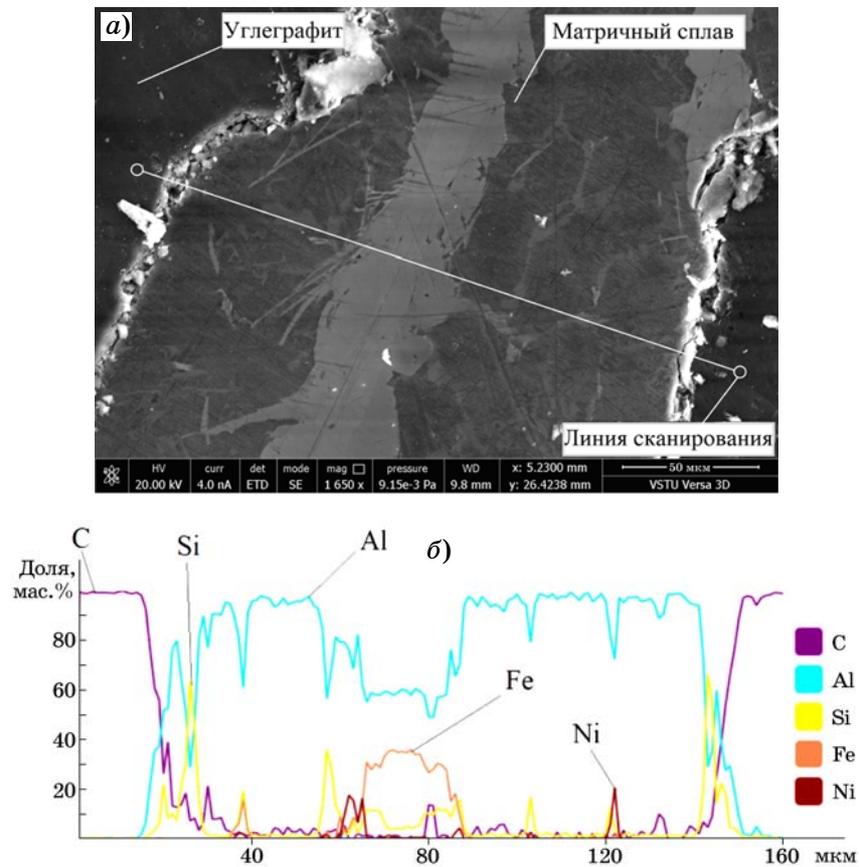
Исследование образцов показало, что предварительная дегазация пористого углеграфита в электролите и последующая гальванизация обеспечивают нанесение металли-

ческой пленки не только на поверхность образца, но и на внутреннюю поверхность поры. Затем образец с комбинированным покрытием пропитывали алюминиевым расплавом по безгазостатной технологии [11] при температуре 900 °С.

Электронно-микроскопические исследования структуры углеграфитовых образцов с медно-кадмиевым покрытием, пропитанных алюминиевым расплавом, позволили установить наличие металла в приповерхностном слое графита на глубине 0,4 мм. При этом, как показали металлографические исследования микроструктуры пропитанных образцов (фиг. 4), внешний слой кадмия толщиной 30 мкм практически полностью растворяется в алюминиевой матрице. В то же время медное гальваническое покрытие толщиной 250 мкм за время пропитки целиком в алюминиевом сплаве не растворяется. Из этого следует, что, изменяя толщину гальва-



Фиг. 4. Микроструктура (а) и элементный состав (б) участка с заполненной алюминиевым расплавом порой в углеродитовом материале с нанесенным на поверхность медно-кадмиевым гальваническим покрытием



Фиг. 5. Микроструктура (а) и элементный состав (б) композита на основе углеродита с никелевым покрытием после пропитки под давлением 3 МПа алюминиевым сплавом

нопокрытий, можно обеспечить на межфазной границе углеграфит/алюминиевый сплав концентрированное легирование матричного материала. При этом температуры 900 °С оказалось достаточно для достижения температуры рекристаллизации медного покрытия. Это позволяет предположить, что под действием избыточного давления в 3 МПа матричный расплав алюминия выступает в роли жидкого поршня, проталкивающего материал легирующего покрытия в глубь поры.

В случае углеграфитового материала с никелевым покрытием уже на этапе предварительной вибрационной пропитки в вакууме никелевое покрытие начинает растворяться в алюминиевой матрице (легировать матричный сплав), частично заполняя пространство поры и покрывая ее стенки, т.е. на межфазной границе наблюдается эффект, сопровождающийся частичным заполнением пор.

На втором этапе пропитки, осуществляемой по безгазостатной технологии под давлением 3 МПа и при температуре 900 °С, нанесенное на углеграфитовый образец никелевое гальванопокрытие толщиной 50 мкм полностью растворяется в алюминиевом расплаве (фиг. 5). В этом случае никелевое гальванопокрытие на поверхности углеграфитового материала проявляет себя в роли твердой смазки для матричного алюминиевого расплава, облегчающей его затекание в пору до полного ее заполнения. Это существенно облегчает пропитку углеграфита, обеспечивая высокое качество композиционного материала.

**Выводы.** 1. Модификация поверхности пористого углеграфитового материала гальваническими медно-кадмиевым и никелевым покрытиями обеспечивает полноценную пропитку данного материала алюминиевым расплавом при температуре нагрева печи ≤900 °С и давлении 3—5 МПа.

2. Гальваническое никелевое покрытие поверхности углеграфитового пористого материала, облегчая затекание алюминиевого расплава в полость открытых пор, обеспечивает полноценную пропитку пористого материала матричным сплавом; свойства композита при этом существенно повышаются.

1. *Тучинский, Л.И.* Композиционные материалы, получаемые методом пропитки / Л.И. Тучинский. — М. : Металлургия, 1986. 208 с.
2. *Матусевич, А.С.* Композиционные материалы на металлической основе / А.С. Матусевич. — Минск : Наука и техника, 1978. 216 с.
3. Schunk Kohlenstofftechnik GmbH. Germany. <http://www.schunk-group.com> (дата обращения: 11.03.2018).
4. *Берент, В.Я.* Перспективы применения металлоуглеродных контактных вставок для токосъема на железных дорогах России / В.Я. Берент // Вестн. науч.-исслед. ин-та железнодорож. транспорта (Вестн. ВНИИЖТ). 2017. Т.76. №3. С.174—180.
5. Антифрикционные материалы на основе углерода // Проспект фирмы «Морганайт» (Morganite Electrical Carbon Ltd). Германия, 2019. 12 с. MersenGroupFrance. <http://www.mersen.com>.
6. *Костиков, В.И.* Композиционные материалы на основе алюминиевых сплавов, армированных углеродными волокнами / В.И. Костиков, А.И. Варенков. — М. : Интермет инжиниринг, 2000. 445 с.
7. *Гулевский, В.А.* Исследование характера взаимодействия компонентов в композиционном материале из пористого углеграфитового каркаса, пропитанного силумином / В.А. Гулевский, О.В. Терзیمان, В.И. Антипов, Л.В. Виноградов, Н.А. Кидалов, А.Г. Колмаков // Перспективные материалы. 2016. №2. С.57—63.
8. *Кокушкин, И.Г.* О заполнении разноразмерных пор графита при жидкофазной пропитке / И.Г. Кокушкин, В.И. Костиков, Е.А. Кревецкий // Цв. металлы. 1989. №2. С.73—75.
9. *Kodela, S.* Determination of the contact angles by means of percolation theory application / S. Kodela, A. Schweighofer // Moscow Intern. Composites Conf. 90 (MICC 90). — М. : [S.n.], 1990. P.1287—1291.
10. *Гулевский, В.А.* Разработка способа безавтоклавной пропитки пористого углеграфитового материала литейными алюминиевыми сплавами / В.А. Гулевский, Л.В. Виноградов, В.И. Антипов, Н.Ю. Мирошкин, А.Г. Колмаков, В.И. Костиков, Ю.Э. Мухина, Е.Е. Баранов // Перспективные материалы. 2018. №10. С.73—79.
11. *Гулевский, В.А.* Использование гальваники для повышения эффективности и улучшения качества пропитки пористого углеграфитового материала медными сплавами / В.А. Гулевский, В.И. Антипов, Л.В. Виноградов, Н.Ю. Мирошкин, В.В. Гулевский, А.Г. Колмаков, Ю.Э. Мухина, Е.Е. Баранов // Металлы. 2020. №4. С.42—47. — (V.A. Gulevskii, V.I. Antipov, L.V. Vinogradov, N.Yu. Miroshkin [et al.] «Use of Electroplating for Increasing the Efficiency and Quality of Impregnation of a Porous Graphitized Carbon Material with Copper Alloys». Russian Metallurgy (Metally), 2020. №7. P. 746—751.)
12. *Гамбург, Ю.Д.* Гальванические покрытия : справочник по применению / Ю.Д. Гамбург. — М. : Техносфера, 2006. 216 с.
13. *Ямпольский, А.М.* Покрытия благородными металлами // А.М. Ямпольский // Библиотечка гальванотехника. — М.—Л. : Машгиз, 1961. Вып. 7. ; 2-е изд. 51 с.

УДК 539.3-620.1

## ЧИСЛЕННО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМБИНИРОВАННОГО ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАТОРОВ НАПРЯЖЕНИЯ ТИПОВ ОТВЕРСТИЕ И ВМЯТИНА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОНСТРУКТИВНО-ПОДОБНЫХ ОБРАЗЦОВ

©2023 г. Д.В. Гриневич<sup>1\*</sup>, О.В. Митрофанов<sup>2\*</sup>, Н.О. Яковлев<sup>1\*</sup>, И.В. Гулина<sup>1\*</sup>,  
Л.А. Князев<sup>2\*</sup>, А.Д. Монахов<sup>1\*</sup>

<sup>1\*</sup> ФГУП НИЦ «Курчатовский институт» — Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва  
E-mail: d.v.grinevich@gmail.com

<sup>2\*</sup> Филиал ПАО «Корпорация «Иркут» — «Региональные самолеты», Москва

Поступила в редакцию 23 марта 2022 г.

После доработки 31 августа 2022 г. принята к публикации 4 октября 2022 г.

Приведены результаты исследования взаимного влияния концентраторов напряжения типов вмятина (выполнена полусферическим индентором диаметром 25 мм на глубину, равную толщине листа) и отверстие диаметром 4 мм в тонких обшивках толщиной 1,5 и 3,0 мм на статическую прочность и усталость конструктивно-подобных образцов из алюминиевого сплава 1163АТ. Наличие вмятины не привело к снижению статической прочности, в то время как при комбинации концентраторов напряжения вмятина + отверстие прочность снижается на величину до ~8% независимо от расположения отверстия во вмятине. Положение отверстия относительно центра вмятины практически не сказывается на наклоне кривой усталости, тогда как смещение отверстия от центра к краю вмятины приводит к снижению долговечности.

*Ключевые слова:* прочность; усталость; повреждение; вмятина; вмятина + отверстие; алюминиевый сплав.

В течение срока службы летательного аппарата (ЛА) в обшивке фюзеляжа, крыла, оперения могут возникать разного рода повреждения от ударов летящих птиц, камней, поднятых воздушной струей с поверхности взлетно-посадочных полос, инструмента. Кроме того, возможны повреждения в результате столкновения с наземной техникой, например при неаккуратном ее обслуживании. Такие связанные с энергией удара повреждения при рассмотрении объединяются в общую группу — повреждения посторонними предметами (ППП — Foreign Object Damage, FOD), так как вызывают один из распространенных типов повреждений и являются одной из основных причин усталостного разрушения или снижения прочности панелей обшивки фюзеляжа, изготовленных из алюминиевых сплавов [1—6].

Тема высокой степени ППП изучена достаточно полно, так как повреждения, связанные с большой энергией удара, представля-

ют повышенную опасность для ЛА. На панелях обшивки, подвергшейся подобным ударам (например, птицами), образуются значительные повреждения — отверстия, трещины и/или вмятины [7—10].

При низкой энергии удара повреждения не катастрофичны, в основном имеют вид вмятин без существенного изменения конфигурации конструкции, однако могут повлиять на статические и усталостные характеристики обшивки и, как следствие, на эксплуатацию ЛА. Влияние концентраторов напряжения подобного типа изучено в меньшей степени, чем ППП с большой энергией удара. Можно отметить работу [11], в которой на образцах обшивки толщиной 1,0 и 1,5 мм из сплава 2024Т3 исследуется влияние вмятин разной глубины на статические и усталостные свойства сплава. Даже множественные вмятины не оказывают существенного влияния на статические свойства (сжа-

тие, сдвиг) и несколько повышают несущую способность. Однако в статье [11] не делается четких выводов о влиянии вмятин на усталостные свойства. Опасным местом зарождения усталостных трещин являются края вмятины, где велики изгибные напряжения. В работах [12, 13] рассматривается влияние концентраторов напряжений в виде вмятин разной формы (сферическая, коническая и U-образная) на остаточную прочность и усталостные характеристики образцов толщиной 2 мм из сплава 2024Т3. В этих работах показано, что при статическом нагружении сжатием вмятина может увеличить жесткость пластины (ослабление наблюдалось только в случае неровных краев концентратора), а появление сопутствующего изгиба пластины вне вмятины уменьшает несущую способность образца. Изгиб пластины вне вмятины до 2,5 мм не оказывает влияния на усталостную долговечность, а сферическая вмятина снижает усталостную долговечность образцов по квадратичному закону по мере увеличения ее глубины. В работе [14] при исследовании влияния концентратора напряжения в виде вмятины на образцы из алюминиевого сплава 2198Т851 со сварным швом отмечено снижение усталостных свойств. Указывается, что для вмятины местом зарождения трещины служит точка рядом с ее краем в месте перегиба.

Учитывая практическую важность прочностных и усталостных свойств материала обшивки ЛА и зависимость этих свойств от

ППП в представленной работе исследовали взаимное влияние на статическую прочность и долговечность концентраторов напряжения двух типов: отверстия диаметром 4 мм и вмятины в виде сферического сегмента диаметром 25 мм в тонких обшивках толщиной 1,5 и 3,0 мм из алюминиевого сплава 1163АТ.

**Материалы и экспериментальные методы.** Конструктивно-подобные образцы (КПО) для исследований изготавливались из листов алюминиевого сплава 1163АТ толщиной 1,5 и 3,0 мм (в поперечном направлении). В табл. 1 приведены восемь вариантов КПО для изучения взаимного влияния концентраторов напряжения, а на фиг. 1 изображена схема КПО с тремя положениями на вмятине концентратора напряжения типа отверстие (№1—№3) и приведена фотография испытанного КПО с отверстием в положении №1 и усталостной трещиной.

Вмятину на КПО получали вдавливанием стального бойка диаметром 25 мм до глубины, равной толщине обшивки. На фиг. 2 приведены отсканированные с помощью лазерного микроскопа LEXT OLS 4100 (OLYMPUS, Япония) трехмерные поверхности образцов с нанесенной вмятиной на КПО толщиной 1,5 и 3,0 мм (см. в табл. 1 варианты 1 и 5).

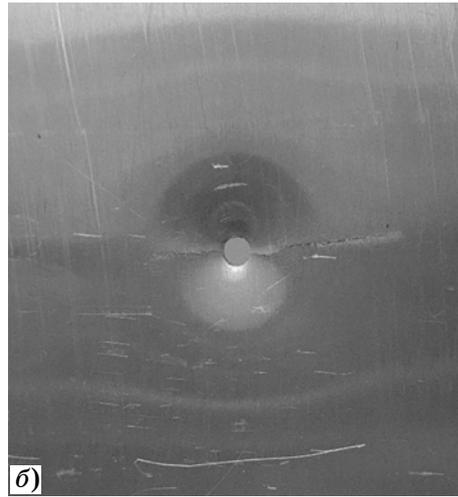
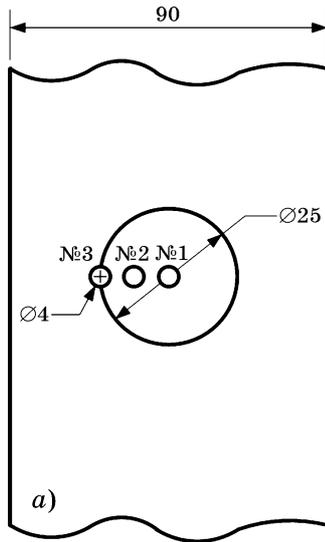
Для вариантов 2—4 и 6—8 (см. табл. 1) КПО, моделирующие взаимное влияние концентраторов в виде вмятины и отверстия, изготавливали следующим образом: сначала

Таблица 1

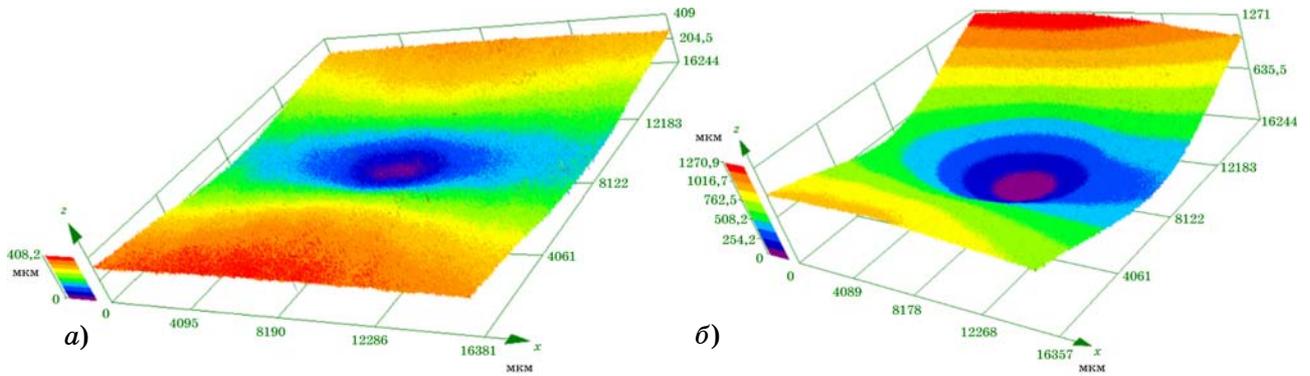
Описание вариантов КПО\* из листов сплава 1163АТ  
с концентраторами напряжения: вмятина (варианты 1 и 5)  
и вмятина + отверстие (варианты 2—4 и 6—8)

<i>h</i> , мм	<i>d</i> , мм	КПО	Положение отверстия
1,5	1,5	1	Отсутствует
		2	В центре вмятины (отв. №1 на фиг. 1)
		3	На полурадиусе вмятины (отв. №2 на фиг. 1)
		4	На краю вмятины (отв. №3 на фиг. 1)
3,0	3,0	5	Отсутствует
		6	В центре вмятины (отв. №1 на фиг. 1)
		7	На полурадиусе вмятины (отв. №2 на фиг. 1)
		8	На краю вмятины (отв. №3 на фиг. 1)

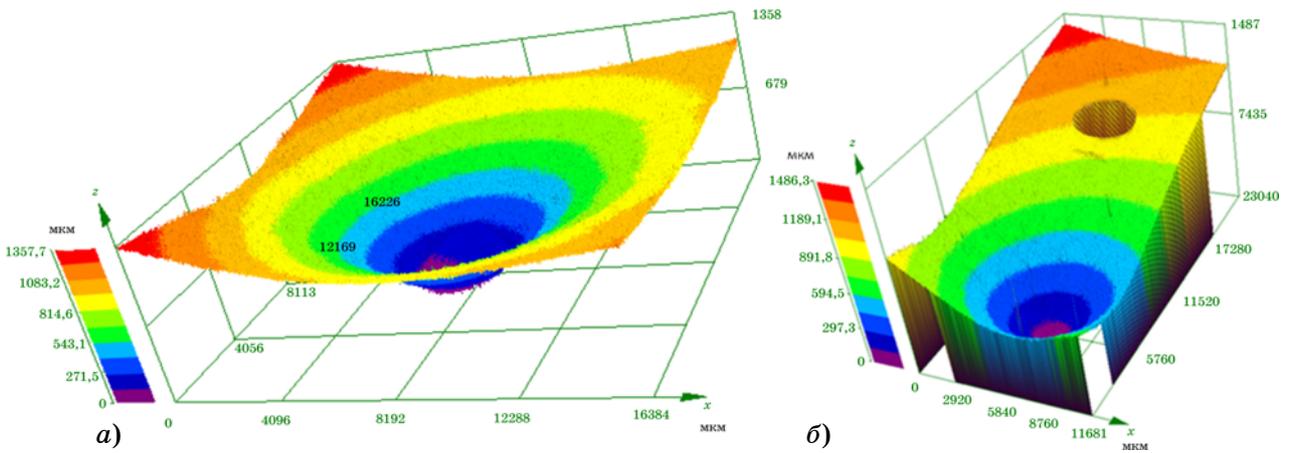
\**h* — толщина (равна толщине листа); *δ* — глубина вмятины.



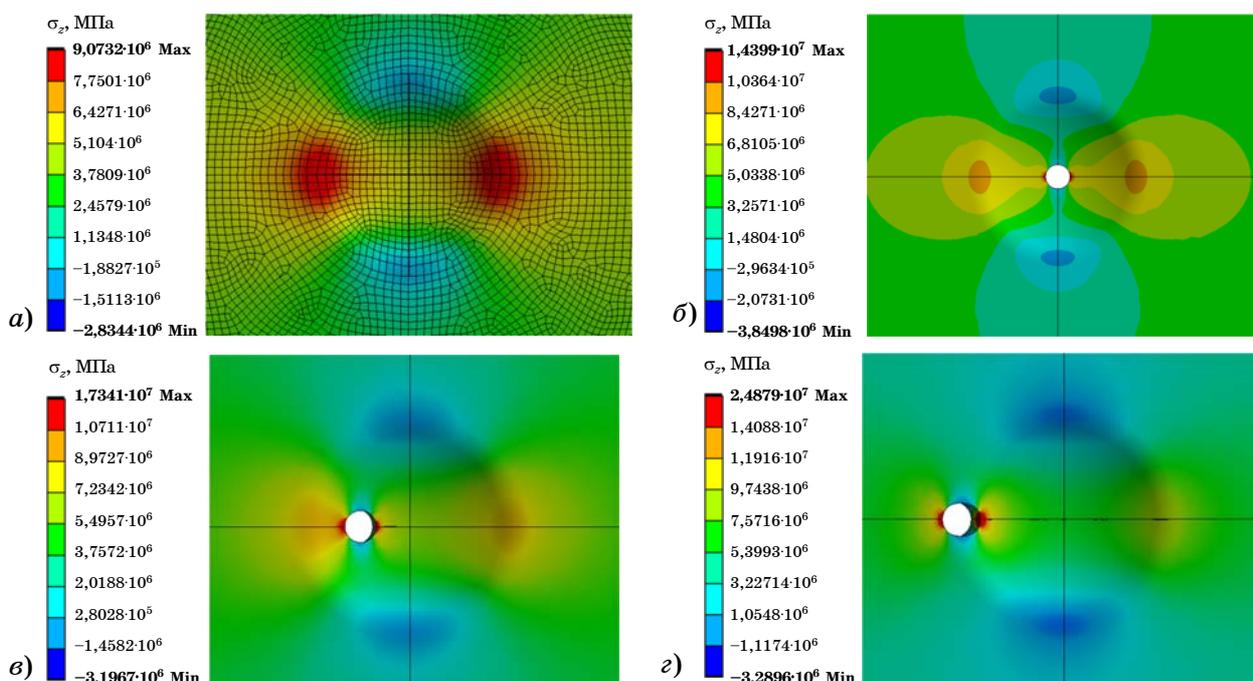
Фиг. 1. Общая схема КПО (а) с разными положениями (№1—№3) концентратора напряжения типа отверстие и фотография образца (б) с отверстием в положении №1



Фиг. 2. Полученные 3D-сканированием поверхности центральной части вмятины на КПО листов толщиной 1,5 (а) и 3,0 мм (б)



Фиг. 3. Полученные 3D-сканированием поверхности центральной части КПО толщиной 1,5 мм с концентраторами напряжения вмятина + отверстие: а — центры отверстия и вмятины совпадают; б — отверстие находится на краю вмятины



Фиг. 4. Расчетные нормальные напряжения  $\sigma_z$  (МПа) для КПО толщиной 3 мм с концентратором напряжения: вмятина (а), вмятина + отв. №1 (б), вмятина + отв. №2 (в), вмятина + отв. №3 (г)

сверлили отверстие диаметром 4 мм, а затем проводили вдавливание стальным бойком диаметром 25 мм для получения вмятины глубиной  $\delta$ , равной толщине обшивки в зоне отверстия (фиг. 3).

Статические свойства КПО определяли с помощью растяжения до разрушения. Испытания проводились на КПО всех типов с определением разрушающего номинального напряжения  $\sigma_B^k$ . Для получения статической чувствительности материала к концентраторам напряжения проведено испытание на растяжение образцов без каких-либо концентраторов с определением максимального разрушающего напряжения  $\sigma_B$ .

Долговечность образцов определяли по числу циклов до разрушения при двух уровнях напряжений: 78 и 157 МПа; коэффициент асимметрии  $R_\sigma = 0$  (нулевой цикл нагружения) и частота 5 Гц. Испытания проводили по схеме повторно-переменного растяжения в режиме мягкого нагружения по синусоидальному закону [15].

**Моделирование.** Положение отверстия в разных частях вмятины приводит соответственно к неодинаковому уровню концентрации напряжений в образце. Анализ концентрации напряжений проводили с применением численного моделирования. Для этого строили конечно-элементные модели КПО согласно исходным экспериментам. Модели-

ровался лист соответствующей толщины (1,5 и 3,0 мм) со следующими граничными условиями: нижняя кромка зафиксирована, к верхней приложена нагрузка в виде распределенной силы с ограничением перемещений по осям кроме вертикальной оси  $z$ . По величине максимального напряжения определяли коэффициент концентрации напряжения  $K_t$  при силе 1000 Н. На фиг. 4 приведены нормальные напряжения вдоль вертикальной оси  $z$  в районе концентраторов напряжения в листе толщиной 3 мм (возможные остаточные напряжения не учитывались).

Номинальное напряжение определяется без учета искажений геометрии по формуле:

$$\sigma_{\text{НОМ}} = F/h(H - d), \quad (1)$$

где  $F$  — приложенная сила;  $h$ ,  $H$  — толщина и ширина КПО;  $d$  — диаметр отверстия (для случая концентратора напряжения только вмятиной  $d = 0$ ).

Для КПО из листов толщиной 1,5 мм в случае концентрации напряжения вмятиной номинальное напряжение  $\sigma_{\text{НОМ}} = 3,70$  МПа, а при комбинированном случае вмятина + отверстие  $\sigma_{\text{НОМ}} = 3,88$  МПа. Аналогичные данные для КПО из листов толщиной 3,0 мм составляют 7,40 и 7,75 МПа.

Характеристикой концентраторов принят коэффициент концентрации напряжения, для

каждого расчетного случая равный отношению максимального расчетного напряжения  $\sigma_{\max}$  к номинальному напряжению:

$$K_t = \sigma_{\max} / \sigma_{\text{ном}} \quad (2)$$

**Результаты эксперимента и их обсуждение.** В табл. 2 представлены рассчитанные коэффициенты концентрации напряжения для рассмотренных вариантов, а также экспериментально определенная чувствительность материала к концентраторам напряжений, которая оценивается по отношению разрушающего номинального напряжения образца с концентратором ( $\sigma_{\text{в}}^{\text{к}}$ ) к максимальному разрушающему напряжению для образцов без каких-либо концентраторов ( $\sigma_{\text{в}}$ ).

Таблица 2

Результаты оценки статической чувствительности\* сплава 1163АТ к концентраторам напряжения

$h$ , мм	Вид концентраторов напряжения**	$K_t$	$\sigma_{\text{в}}^{\text{к}} / \sigma_{\text{в}}$
1,5	Вмятина диам. 25×1,5 мм	2,49	1,05
	Вмятина + отв. №1	3,57	0,93
	Вмятина + отв. №2	4,44	0,91
	Вмятина + отв. №3	6,23	0,92
3,0	Вмятина диам. 25×3,0 мм	2,45	1,11
	Вмятина + отв. №1	3,71	0,93
	Вмятина + отв. №2	4,47	0,92
	Вмятина + отв. №3	6,42	0,92

\*Лист толщиной  $h = 1,5$  и  $3,0$  мм алюминиевого сплава 1163АТ.

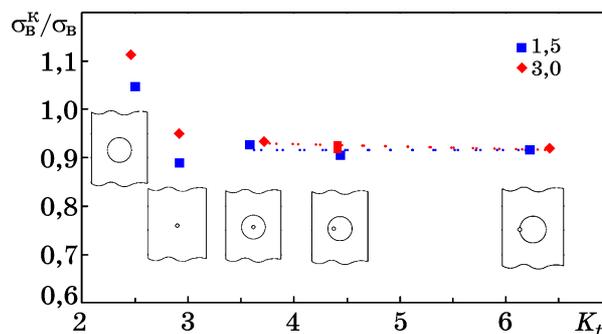
\*\*Комбинированное влияние концентраторов напряжения: вмятины диаметром 25 мм и глубиной 1,5 и 3,0 мм и отверстия в трех положениях относительно центра вмятины.

Разрушающее номинальное напряжение образца с концентратором рассчитывается по следующей формуле:

$$\sigma_{\text{в}}^{\text{к}} = F_{\max} / h(H - d), \quad (3)$$

где  $F_{\max}$  — максимальная сила, при которой происходило разрушение образца.

В табл. 2 приведена полученная экспериментально статическая чувствительность сплава 1163АТ к концентраторам напряжений для рассмотренных КПО. Ее зависимость от коэффициента концентрации напряжения графически показана на фиг. 5.

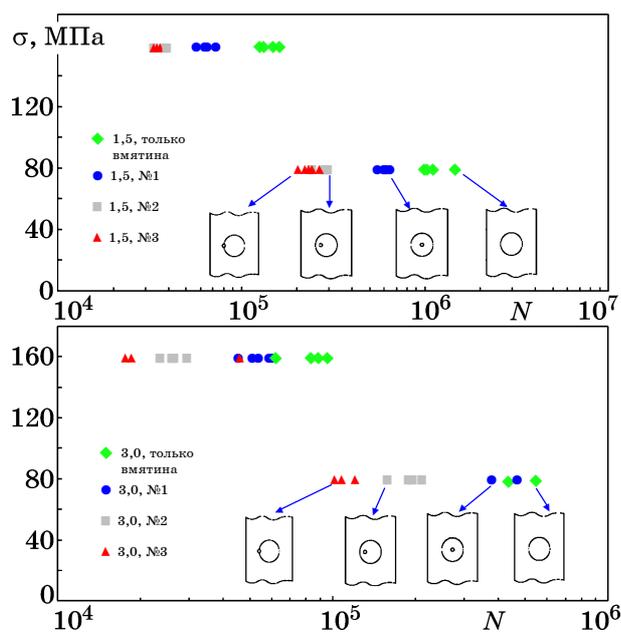


Фиг. 5. Зависимость статической чувствительности сплава 1163АТ от коэффициента концентрации напряжения

Наложение вмятины приводит к повышению концентрации напряжений в 1,2—1,3 раза для положения отверстия в ее центре (см. №1 на фиг. 1) и в 1,5 раза для положения №2. Наиболее критично положение отверстия на краю вмятины, где на искажение ее геометрии (см. фиг. 4, а) накладывается концентрация напряжения у отверстия (фиг. 4, з). В итоге  $K_t$  может возрастать в 2,1—2,2 раза по сравнению с напряжением от простого отверстия. Однако при этом коэффициент чувствительности материала к концентратору напряжения нелинейно зависит от коэффициента концентрации напряжения (наименьшие результаты по прочности получены для положения отверстия №2 на вмятине). Для сплава 1163АТ наблюдается статическая нечувствительность к концентратору напряжения типа вмятина (и даже заметно повышение несущей способности КПО). Влияние оказывает наведенное остаточное напряжение на краях вмятины, вносящее упрочнение в конструкцию.

Кроме того, стоит отметить нечувствительность алюминиево-бериллиевых сплавов к концентраторам до определенных значений  $K_t$ . Например, в работах [16, 17] приведены следующие данные для сплава АБМ1 (поперечное направление вырезки образцов). Коэффициент чувствительности составляет: 1,01 для  $K_t = 2,44$ ; 0,994 для  $K_t = 2,5$  и 1,0 для  $K_t = 2,57$ . В то же время для сплава Д16 получено снижение статической прочности, наблюдается обратный эффект: для  $K_t = 2,44$  коэффициент чувствительности составляет 0,949, для  $K_t = 2,5$ —0,931 и для  $K_t = 2,57$ —0,922 (поперечное направление вырезки образцов).

Наличие двух концентраторов напряжения отверстие + вмятина, как видно из ре-



Фиг. 6. Результаты испытаний на долговечность КПО из листов сплава толщиной 1,5 (а) и 3,0 мм (б) при разном положении концентраторов напряжения

зультатов, не оказывает взаимного влияния на чувствительность в зависимости от положения, что может быть связано опять же с наведенным упрочнением (остаточные напряжения по краям вмятины). Другими словами, искажение геометрии отверстия и повышение концентрации блокируются ростом остаточных напряжений к краю вмятины.

Результаты испытаний на долговечность образцов КПО с вмятиной и отверстием при разном его расположении представлены на фиг. 6.

В табл. 3 приведены результаты по усталостной долговечности. Как видно, повышение концентрации напряжений приводит к значительному снижению долговечности. Наиболее опасным является положение отверстия на краю вмятины (см. отв. №3 на фиг. 1).

Положение отверстия на краю вмятины приводит к максимальному падению усталостной долговечности КПО. Число циклов до разрушения для КПО толщиной 1,5 и 3 мм при  $\sigma = 78$  МПа в зависимости от положения отверстия снижается соответственно в 2,6 и 3,7 раза при смещении отверстия на край вмятины (положение отв. №3). При  $\sigma = 157$  МПа число циклов до разрушения для КПО толщиной 1,5 и 3,0 мм снижается соответственно в 1,8 и 2,3 раза при смещении отверстия из центра вмятины на ее край.

Данные для построения кривой усталости КПО из листов сплава 1163АТ с концентраторами разного вида

$h$ , мм	Вид концентратора	$K_t$	Кривая усталости $N\sigma^m = 10^C$	
			$m$	$C$
1,5	Вмятина	2,49	2,98	11,69
	Вмятина + отв. №1	3,57	3,26	11,95
	Вмятина + отв. №2	4,44	2,90	10,92
	Вмятина + отв. №3	6,23	2,76	10,59
3,0	Вмятина	2,45	2,61	10,61
	Вмятина + отв. №1	3,71	2,93	11,16
	Вмятина + отв. №2	4,47	2,83	10,64
	Вмятина + отв. №3	6,42	2,32	9,44

**Выводы. 1.** Проведено численно-экспериментальное исследование комбинированного влияния концентраторов напряжения вмятина + отверстие на механические свойства конструктивно-подобных образцов. Экспериментально определены статическая прочность и долговечность конструктивно-подобных образцов с концентраторами напряжения разного вида.

2. Получено, что для сплава 1163АТ наличие вмятины не привело к снижению статической прочности, в то время как при комбинировании концентраторов напряжения вмятина + отверстие отмечено снижение прочности на величину до 8% независимо от расположения отверстия во вмятине.

3. Положение отверстия относительно центра вмятины практически не сказывается на наклоне кривой усталости, в то время как смещение отверстия от центра к краю вмятины приводит к снижению долговечности.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chauhan, T. A review on foreign object debris/damage (FOD) and its effects on aviation industry / T. Chauhan, Ch. Goyal, D. Kumari, A.K. Thakur // Mater. Today : Proc. 2020. V.33. №7. P.4336—4339. DOI : 10.1016/j.matpr.2020.07.457.
2. Каблов, Е.Н. Опыт и перспективы применения алюминий-литиевых сплавов в изделиях авиационной и космической техники / Е.Н. Каблов, В.В. Антипов, Ю.С. Оглодкова, М.С. Оглодков // Металлург. 2021. №1. С.62—70.
3. Левчук, В.В. Коррозионно-стойкие литейные алюминиевые сплавы (обзор) / В.В. Левчук, А.В. Трапезников, С.И. Пентюхин // Тр. ВИАМ : электрон.

- науч.-технич. журн. 2018. №7. Ст.04. URL : <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 10.01.2022). DOI : 10.18577/2307-6046-2018-0-7-33-40.
4. *Каблов, Е.Н.* Перспективные алюминиевые сплавы для паяных конструкций авиационной техники / Е.Н. Каблов, Н.В. Дынин, И. Бенариев, Н.Д. Щетина, С.В. Самохвалов, С.В. Неруш // Заготовит. пр-ва в машиностроении. 2021. Т.19. №4. С.179—192.
  5. *Kablov, E.N.* New generation materials and technologies for their digital processing / E.N. Kablov // Herald Russ. Acad. Sci. 2020. V.90. №2. P.225—228.
  6. *Антипов, В.В.* Современные алюминиевые и алюминий-литиевые сплавы / В.В. Антипов, Ю.Ю. Ключкова, В.А. Романенко // Авиаци. матер. и технол. 2017. №5. С.195—211. DOI : 10.18577/2071-9140-2017-0-S-195-211.
  7. *Яковлев, Н.О.* К вопросу о долговечности шарнирно-болтовых соединений / Н.О. Яковлев, А.А. Селиванов, И.В. Гулина, А.В. Гриневич // Авиаци. матер. и технол. 2020. №4. С.79—85. DOI : 10.18577/2071-9140-2020-0-4-79-85.
  8. *McCarthy, M.A.* Modeling of bird strike on an aircraft wing leading edge made from fibre metal laminates Pt.2 : Modeling of strike with SPH bird model / M.A. McCarthy, J.R. Xiao, C.T. McCarthy, A. Damoulakos, J. Ramos, J.P. Gallard, V. Melito // Appl. Comp. Mater. 2004. №11(5). P.317—340.
  9. *Liu, J.* An experimental and numerical study of bird strike on a 2024 aluminum double plate / J. Liu, Z. Liu, N. Hou // Acta Mechan. Sol. Sin. 2019. №32. P.40—49. DOI : 10.1007/s10338-018-0071-1.
  10. *Hanssen, A.G.* A numerical model for bird strike of aluminium foam-based sandwich panels / A.G. Hanssen, Y. Girard, L. Olovsson, T. Berstad, M. Langseth // Intern. J. Impact Eng. 2006. V.32(7). P.1127—1144. DOI : 10.1016/j.ijimpeng.2004.09.004.
  11. *Guijt, C.* The effect of dents in fuselage structures on fatigue and static stability / C. Guijt, D. Hill, J. Rausch, S. Fawaz // Proc. of the 23rd ICAF sympos. of the intern. Committee on Aeronautical Fatigue, 08—10 June 2005. — Hamburg : [s.l.], 2005. P.1—13. URL:[https://www.researchgate.net/profile/Scott-Fawaz/publication/266892982\\_THE\\_EFFECT\\_OF\\_DENTS\\_IN\\_FUSELAGE\\_STRUCTURES\\_ON\\_FATIGUE\\_AND\\_STATIC\\_STABILITY/links/59484efa0f7e9b1d9b23312e/THE-EFFECT-OF-DENTS-IN-FUSELAGE-STRUCTURES-ON-FATIGUE-AND-STATIC-STABILITY.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Scott-Fawaz/publication/266892982_THE_EFFECT_OF_DENTS_IN_FUSELAGE_STRUCTURES_ON_FATIGUE_AND_STATIC_STABILITY/links/59484efa0f7e9b1d9b23312e/THE-EFFECT-OF-DENTS-IN-FUSELAGE-STRUCTURES-ON-FATIGUE-AND-STATIC-STABILITY.pdf) (дата обращения 10.01.2022 г.).
  12. *Li, Z.* Influence of dent on residual ultimate strength of 2024-T3 aluminum alloy plate under axial compression / Z. Li, M. Zhang, F. Liu, C. Ma, J. Zhang, Z. Hu, Y. Zhao // Trans. Nonfer. Metals Soc. China. 2014. V.24(10). P.3084—3094. DOI :10.1016/s1003-6326(14)63446-4.
  13. *Li, Z.* Experimental study on the effect of dents induced by impact on the fatigue life of 2024-T3 aluminum alloy plate / Z. Li, R. Feng, Y. Wang, L. Wang // Eng. Struct. 2017. №137. P.236—244. DOI : 10.1016/j.engstruct.2017.01.048.
  14. *Xiang, Zh.* Influence of impact dents on the fatigue strength of aluminium alloy friction stir welds / Zh. Xiang, B. Chan, L. Santosh, V. Satikummar, S. Shi, R. Bao // Proc. Eng. 2010. V.2. P.1691—1700. DOI : 10.1016/j.proeng.2010.03.182.
  15. *Ерасов, В.С.* Испытания на усталость металлических материалов (обзор). Ч.1. Основные определения, параметры нагружения, представление результатов испытаний / В.С. Ерасов, Е.И. Орешко // Авиаци. матер. и технол. 2020. №4. С.59—70. DOI : 10.18577/2071-9140-2020-0-4-59-70.
  16. *Фридляндер, И.Н.* Создание, исследование и применение алюминиевых сплавов. Избр. тр. / И.Н. Фридляндер. — М. : Наука, 2013. 291 с.
  17. *Фридляндер, И.Н.* Бериллий — материал современной техники : справ. изд. / И.Н. Фридляндер, К.П. Яценко, Т.Е. Терентьева, Н.А. Хелковский-Сергеев. — М. : Металлургия, 1992. 128 с.

УДК 519.6:621.791.725

## ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЛАЗЕРНОЙ СВАРКИ ПОРИСТОЙ И МОНОЛИТНОЙ ТИТАНОВЫХ ПЛАСТИН<sup>1</sup>

©2023 г. В.Н. Попов, А.Н. Черепанов

*Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН,  
Новосибирск  
E-mail: popov@itam.nsc.ru*

*Поступила в редакцию 15 августа 2022 г.*

*После доработки 3 октября 2022 г. принята к публикации 19 октября 2022 г.*

Выполнено численное моделирование нестационарных процессов при лазерной сварке встык пластины из пористого титана и пластины монолитного (непористого) титана. Рассмотрено влияние положения лазерного луча относительно свариваемых поверхностей на качество получаемого соединения и геометрические характеристики шва. Рассчитанные показатели сварных соединений пористой и монолитной пластин удовлетворительно согласуются с результатами физических экспериментов.

*Ключевые слова: пористые металлы; лазерная сварка; численное моделирование*

Длительное время существующий значительный интерес к пористым металлам вызван тем, что они, сохраняя основные достоинства исходного материала, обеспечивают рекордно высокое соотношение прочности конструкций к их весу и в результате активно применяются в авиа-, кораблестроении, гражданском строительстве и ряде других отраслей промышленности. В перспективе пористые сплавы в зависимости от величины пористости и своих уникальных свойств могут стать основными конструкционными материалами [1—8]. В то же время одно из препятствий широкого применения пористых металлов вызвано сложностью получения прочного соединения разных конструкций в единое целое. Разработка эффективных технологий соединения подобных материалов будет важным шагом для расширения их применения в промышленности [6, 9].

Из разработанных способов соединения пористых металлов, например с использованием болтов или клепок, склеиванием, пайкой или диффузионной сваркой, наиболее перспективной признана лазерная сварка. В работе [5] приведены разные стратегии использования сварки лазерным лучом для

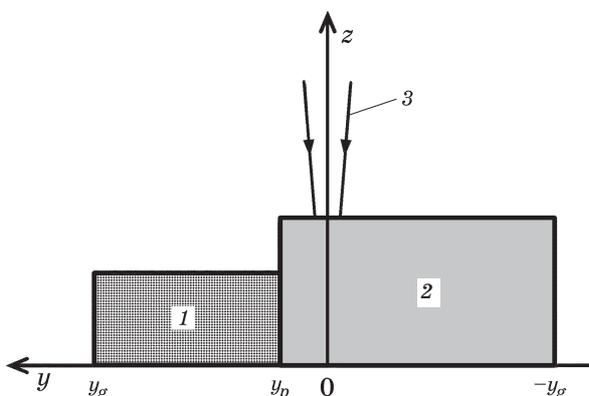
сборки конструктивных элементов из пористых металлов для получения соединений с оптимальной геометрией шва и максимальной прочностью. Обзор методов соединения металлических пористых материалов с использованием лазерной сварки с присадочным металлом и без него представлен в работе [6], а в работе [10] показана высокая эффективность использования монолитных промежуточных прокладок при лазерной сварке пористых пластин для заполнения объема пор расплавом. Экспериментально определена возможность получения прочных соединений при правильно выбранных размерах прокладок и режимах сварки. Вместе с тем указывается на затруднения при выборе рациональных режимов и технологических приемов для получения качественных сварных соединений. Поэтому необходимо проведение как дополнительных экспериментальных исследований, так и численного моделирования для получения новой информации о процессах при сварке пористых металлов. Результаты, полученные при термодинамических расчетах, могут быть полезны для получения оптимальных по качеству сварных соединений.

В настоящей работе приводятся результаты численного моделирования, которые

<sup>1</sup>Работа выполнена в рамках государственного задания (№121030500137-5).

иллюстрируют особенности сварки встык пластины из пористого металла с более толстой пластиной монолитного (непористого) металла. Сформулирована математическая модель и рассматривается нестационарный теплоперенос в пластинах при воздействии энергии лазерного излучения: разогрев и плавление металла, образование парогазового канала, заполнение пространства пор расплавом, формирование верхней поверхности сварного шва, а также охлаждение и затвердевание расплава. Исследуется влияние траектории перемещения лазерного луча относительно свариваемых поверхностей на геометрические характеристики получаемых соединений. В качестве исходных параметров для расчетов использованы условия экспериментальных исследований [10]. Представлены результаты проведенных физических экспериментов, подтверждающие адекватность и достоверность предложенной модели.

**Математическая модель.** Рассматривается лазерная сварка встык пластины пористого металла с более толстой пластиной монолитного металла. Координатные оси декартовой системы  $x$  и  $y$  лежат в плоскости нижних поверхностей свариваемых пластин (фиг. 1). Лазерный луч, направленный параллельно оси  $z$  на верхнюю поверхность монолитной пластины на некотором расстоянии  $y_p$  от ее кромки, перемещается вдоль координаты  $x$  с постоянной скоростью  $v$ . Центр фокального пятна луча располагается на уровне нижней поверхности пластины и движется вдоль прямой  $(x, 0, 0)$ . Под воздействием энергии лазерного излучения материал обеих пластин вблизи их плотно соединен-



Фиг. 1. Схема сварки пластин разной толщины в плоскости  $(y, z)$ : 1 — пористая пластина; 2 — монолитная пластина; 3 — луч лазера.

ных торцевых поверхностей плавится. При разогреве расплава выше температуры кипения в результате его испарения образуется парогазовый канал. Для упрощения задачи полагаем, что теплофизические характеристики материала пластин не зависят от температуры, их значения в жидком и твердом состояниях постоянны, однако связаны с величиной пористости металла. Значение коэффициента теплопроводности в жидком металле учитывает влияние конвективного теплопереноса. Плавление и затвердевание металла — процессы, происходящие при температуре  $T_s$ , а фазовый переход описывается в приближении Стефана [11].

Изменение температурного поля в твердом, жидком и пористом состояниях материала пластин описывается нестационарным уравнением теплопереноса;

$$c_{V_i} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \lambda_i \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} \lambda_i \frac{\partial T}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} \lambda_i \frac{\partial T}{\partial z},$$

$$0 \leq x \leq x_g, \quad -y_g \leq y \leq y_g, \quad 0 \leq z \leq z_g(x, y, t),$$

где  $T$  — температура;  $t$  — время;  $c_V = c_p \rho$ ;  $\rho$  — плотность;  $c_p$  — удельная теплоемкость;  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности; индексы  $i = 1, 2, 3$  — соответствуют жидкому, твердому и пористому состояниям материала соответственно;  $c_{V_3} = c_{V_2}(1 - m_p)$ ,  $\rho_3 = \rho_2(1 - m_p)$ ,  $\lambda_3 = \lambda_2(1 - m_p)$ ;  $m_p$  — пористость материала свариваемой пластины;  $x_g, y_g$  — координаты границ рассматриваемой области вдоль осей  $x$  и  $y$  соответственно (фиг. 1),  $z_g(x, y, t)$  — функция, описывающая верхнюю поверхность системы непористая пластина — пористая пластина.

При плавлении либо затвердевании металла скорость перемещения  $w_n$  каждой точки границы расплав/твердая фаза определяется условием

$$\kappa w_n = \lambda_1 \left. \frac{\partial T}{\partial \mathbf{n}} \right|_{T_s^+} - \lambda_2 \left. \frac{\partial T}{\partial \mathbf{n}} \right|_{T_s^-},$$

где  $\mathbf{n}$  — единичный вектор нормали,  $\kappa$  — удельная теплота плавления металла. В случае плавления пористого материала используется соотношение

$$(1 - m_p) \kappa w_n = \lambda_1 \left. \frac{\partial T}{\partial \mathbf{n}} \right|_{T_s^+} - \lambda_3 \left. \frac{\partial T}{\partial \mathbf{n}} \right|_{T_s^-}.$$

На поверхности соприкосновения монолитной и пористой пластин  $y = y_p$ ,  $0 \leq x \leq x_g$ ,  $0 \leq z \leq h_p$

$$\lambda_i \frac{\partial T}{\partial \mathbf{n}} \Big|_{y_p^-} = \lambda_3 \frac{\partial T}{\partial \mathbf{n}} \Big|_{y_p^+}, \quad T|_{y_p^-} = T|_{y_p^+},$$

$$T|_{y_p^+} < T_s, \quad i = 1, 2;$$

а после выполнения условия  $T|_{y_p^+} \geq T_s$

$$\lambda_i \frac{\partial T}{\partial \mathbf{n}} \Big|_{y_p^-} = \lambda_i \frac{\partial T}{\partial \mathbf{n}} \Big|_{y_p^+}, \quad T|_{y_p^-} = T|_{y_p^+}, \quad i = 1, 2.$$

На свободных поверхностях свариваемых пластин и сварного шва граничные условия записываются в виде

$$\lambda_i \frac{\partial T}{\partial \mathbf{n}} = \alpha(T_c - T), \quad i = 1, 2, 3,$$

где  $\alpha = (\alpha_0 + \alpha_c)$ ,  $\alpha_c$  — коэффициент конвективной теплоотдачи,  $\alpha_0 = \varepsilon \sigma_0(T^2 + T_c^2)(T + T_c)$ ;  $T_c$  — температура окружающей среды;  $\sigma_0$  — постоянная Стефана-Больцмана,  $\varepsilon$  — степень черноты материала пластин.

На верхнюю поверхность монолитной пластины толщиной  $h_m$  и, возможно, частично на верхнюю поверхность пористой пластины толщиной  $h_p$  воздействует энергия лазерного луча через пятно радиусом  $r_H$ . Плотность интенсивности энергии внутри луча описывается распределением Гаусса. В начальный момент времени ( $t=0$ ) центр пятна находится в точке с координатой  $\{x_0, 0, z_g(x_0, 0, 0)\}$ ,  $z_g(x, y, 0) = h_m$ ,  $0 \leq x \leq x_g$ ,  $-y_g \leq y \leq y_p$ ,  $x_0 = x_g - 2r_F$ . При  $t > 0$  положение центра пятна определяется координатами  $\{x_0 - vt, 0, z_g(x_0 - vt, 0, t)\}$ . Значение  $z_g(x, 0, t)$  может меняться по мере заполнения пор пластины расплавленным металлом и формирования верхней поверхности сварного шва. При условии, что  $r_F$  — радиус лазерного луча в фокальной плоскости  $z = 0$ , согласно [12, 13]

$$r_H = \left\{ r_F^2 + \left[ \frac{\lambda_0 z_g(x_0 - vt, 0, t)}{\pi r_F} \right]^2 \right\}^{1/2},$$

где  $\lambda_0$  — длина волны излучения лазера. Таким образом, граничное условие в области воздействия лазерного луча на поверхность пластин либо сварного шва

$$\lambda_i \frac{\partial T}{\partial z} = q(x, y, z); \quad i = 1, 2;$$

$$(x - x_0 + vt)^2 + y^2 \leq r_H^2; \quad z = z_g(x, 0, t);$$

$$q(x, y, z) = q_0 \exp[-2(x^2 + y^2)/r_H^2(z, t)];$$

$q_0$  — максимальная плотность мощности лазера.

В начальный момент времени ( $t = 0$ ) температура пластин  $T = T_0$ , и

$$z_g(x, y, 0) = h_m; \quad 0 \leq x \leq x_g; \quad -y_g \leq y \leq y_p^-;$$

$$z_g(x, y, 0) = h_p; \quad 0 \leq x \leq x_g; \quad y_p^+ \leq y \leq y_g.$$

Под воздействием энергии лазерного излучения материал свариваемых пластин разогревается и плавится. При разогреве расплава выше температуры кипения он испаряется и образуется парогазовый канал. Предполагается, что форма и размеры канала определяются изотермой температуры кипения  $T_b$  [12, 13]. Согласно данным [14] мощность излучения лазера в парогазовом канале на глубине около 3 мм снижается в 8—10 раз. При этом лазерный пучок при сквозном проплавлении и величине проходящей мощности более 10% сохраняет все свои характерные особенности по распределению плотности [15]. Поэтому при расчетах для поверхности парового канала в области действия лазерного излучения использовалось соотношение

$$-\lambda_1 \frac{\partial T}{\partial \mathbf{n}} \Big|_{r_b} = q(x, y, z) \mathbf{n},$$

$$\text{где } q(x, y, z) = q_0 \left[ 1 - 0,9 \frac{z_g(x, 0, t) - z}{h_m} \right] \times \\ \times \exp\{-2(x^2 + y^2)/r_z^2\}; \quad (x - x_0 + vt)^2 + y^2 = r_b^2;$$

$r_b(z)$  — радиус парогазового канала в плоскости  $(y, z)$  на глубине  $z$ , определяемый расстоянием от центра лазерного луча до ближайшей точки со значением  $T_b$  температурного поля;  $r_z$  — радиус лазерного луча на глубине  $z$  определяется по формуле

$$r_z = \left\{ r_F^2 + \left[ \frac{\lambda_0 z}{\pi r_F} \right]^2 \right\}^{1/2}, \quad 0 \leq z \leq z_g(x, 0, t).$$

Так как кривизна поверхности в поперечном сечении сварного шва в плоскости  $(y, z)$  преобладает при сравнении с кривизной в продольном направлении  $x$ , рассматривается плоский случай. Для описания формы

верхней поверхности сварного шва в плоскости  $(y, z)$  используется метод, основанный на балансе давлений на поверхности жидкого металла от действия силы тяжести и поверхностного натяжения [16].

В начальный момент времени  $t=0$  поперечное сечение системы монолитная пластина—пористая пластина в плоскости  $(y, z)$  характеризуется размерами  $-y_p \leq y \leq y_g$ ,  $0 \leq z \leq h_m$  и  $y_p \leq y \leq y_g$ ,  $0 \leq z \leq h_p$  (см. схему на фиг. 1). Рассмотрим поперечное сечение системы в некоторый момент  $t$  в плоскости  $(y, z)$  при  $x = x_t$  после нагрева энергией лазерного излучения. Если в пористой пластине положение части границы плавления  $y_s(z)$  удовлетворяет условию  $y_s(z) > y_p$  при  $0 \leq z \leq h_p$ , а площадь расплавленного материала составляет  $S_p$ , то для заполнения пространства, занимаемого порами, необходимо количество расплавленного металла, равное  $m_p S_p$ . При этом появляются дополнительные параметры: положение границы фазового перехода  $y_{sp}$  на поверхности пористой пластины ( $z = h_p$ ), положение границы фазового перехода  $y_{sm}$  на поверхности монолитной пластины ( $z = h_m$ ). В зависимости от объема расплава, образовавшегося при плавлении монолитной пластины, следуют сценарии формирования верхней поверхности сварного шва.

По варианту 1 задачи определения формы верхней поверхности сварного шва при условии количество расплава в плоскости  $(y, z)$  в

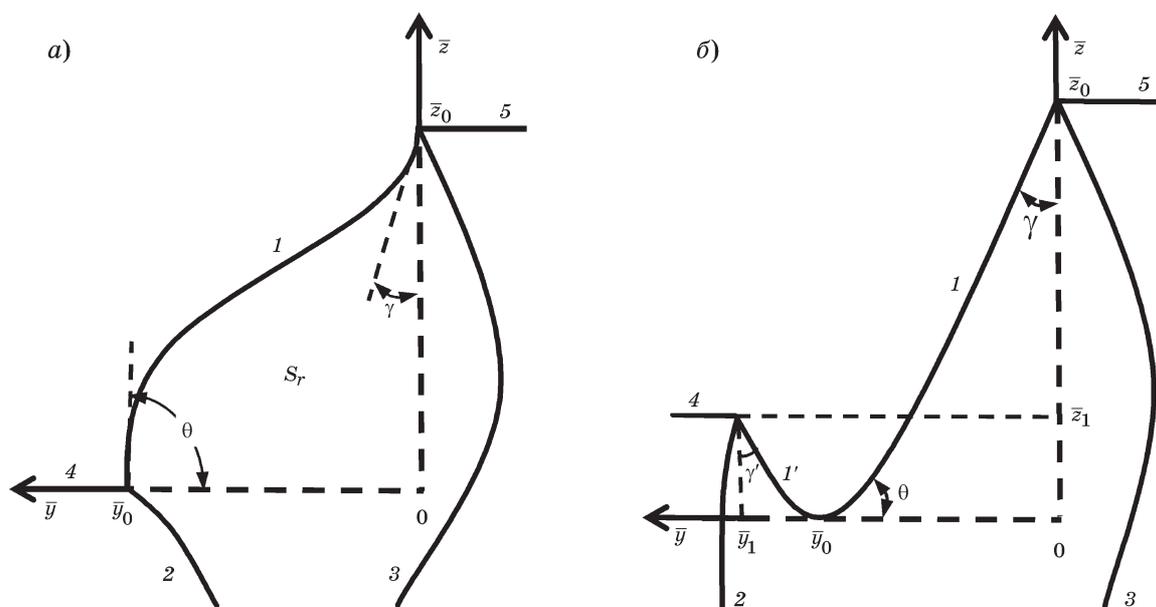
области  $y_{sm} \leq y \leq y_{sp}$ ,  $h_p \leq z \leq h_m$  оценивается как  $S_r(t) = (y_p - y_{sm})(h_m - h_p) - m_p S_p > 0$ . После замены переменных  $\bar{z} = z - h_p$ ,  $\bar{y} = y - y_{sm}$ ,  $\bar{z}_0 = h_m - h_p$ ,  $\bar{y}_0 = y_{sp} - y_{sm}$  определяется форма свободной поверхности сварного шва на текущее время  $t$  в плоскости  $(\bar{y}, \bar{z})$  при  $x = x_t$  (схема на фиг. 2, а). Согласно данным [16] форма свободной поверхности расплава описывается соотношениями

$$\bar{y} = \bar{y}_0 - \int_0^{\bar{z}_0} \frac{\varphi(\bar{z})}{\sqrt{1 - \varphi^2(\bar{z})}} d\bar{z},$$

$$\varphi(\bar{z}) = -\frac{\bar{z}^2}{2a^2} + \left( \frac{\bar{z}_0}{2a^2} + \frac{\sin \gamma - \cos \theta}{\bar{z}_0} \right) \bar{z} + \cos \theta =$$

$$= -\frac{1}{\sqrt{1 + (\partial \bar{z} / \partial \bar{y})^2}},$$

где  $a^2 = \sigma / (g \rho_1)$ ;  $\sigma$  — коэффициент поверхностного натяжения расплава;  $g$  — ускорение свободного падения. Неизвестные параметры  $\gamma$  и  $\theta$  — углы наклона поверхности расплава в верхней точке  $(0, \bar{z}_0)$  и в точке  $(\bar{y}_0, 0)$  у его основания определяются итерационным методом до выполнения следующих условий: 1) рассчитанная кривая 1 на фиг. 2, а начинается в точке  $(\bar{y}_0, 0)$  и завершается в точке  $(0, \bar{z}_0)$ ; 2) площадь треугольной поверхности с вершинами в точках  $(\bar{y}_0, 0)$ ,  $(0, \bar{z}_0)$ ,  $(0, 0)$  равна величине  $S_r(t)$ , описанной выше.



Фиг. 2. Два варианта (а, б) схем ванны расплава при сварке пластин в плоскости  $(\bar{y}, \bar{z})$ : 1 — свободная поверхность расплава; 2, 3 — границы фазового перехода в пористой (2) и монолитной (3) пластинах; 4, 5 — верхние поверхности пластин

В зависимости от значений  $\gamma$  и  $\theta$  кривая 1 может быть выпуклой, вогнутой или иметь форму прямого отрезка. После затвердевания расплава сечение шовного соединения в плоскости  $(x, y)$  не изменяется.

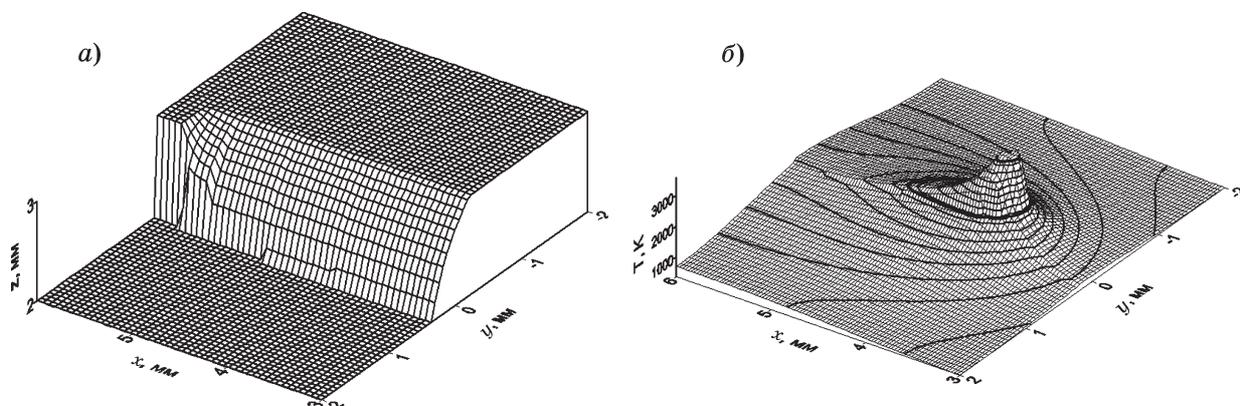
В случае  $(y_p - y_{sm})(h_m - h_p) - m_p S_p \leq 0$  реализуется вариант 2 задачи по определению формы верхней поверхности сварного шва (схема на фиг. 2, б). Осуществляем следующую замену переменных:  $\bar{z} = z - h_z$ ,  $\bar{y} = y - y_{sm}$ ,  $\bar{y}_1 = y_{sp} - y_{sm}$ ,  $\bar{y}_0 = y_{sp} - y_z$ ,  $\bar{z}_0 = h_m - h_z$ ,  $\bar{z}_1 = h_p - h_z$ . В этом варианте  $(y_z, h_z)$  — координата нижней точки в плоскости  $(y, z)$ , которую необходимо определить ( $h_z < h_p$ ). В плоскости  $(\bar{y}, \bar{z})$  на фиг. 2, б она соответствует точке  $(\bar{y}_0, 0)$ .

Применяется метод итераций для определения всех неизвестных параметров ( $\gamma$ ,  $\theta$ ,  $\gamma'$ ,  $y_z$ ,  $h_z$ ) с использованием соотношений, приведенных выше. Критерием решения задачи является выполнение условий (см. схему на фиг. 2, б): 1) рассчитанная кривая 1 начинается в точке  $(\bar{y}_0, 0)$  и завершается в точке  $(0, \bar{z}_0)$ ; 2) рассчитанная кривая 1' начинается в точке  $(\bar{y}_0, 0)$  и завершается в точке  $(\bar{y}_1, \bar{z}_1)$ ; 3) в точке  $(\bar{y}_0, 0)$  углы наклона кривых 1 и 1' одинаковые и равны  $\theta$ ; 4) сумма площадей треугольных поверхностей  $S_\Sigma$  с вершинами в точках  $(\bar{y}_0, 0)$ ,  $(0, \bar{z}_0)$ ,  $(0, 0)$  и  $(\bar{y}_0, 0)$ ,  $(\bar{y}_1, 0)$ ,  $(\bar{y}_1, \bar{z}_1)$  удовлетворяет соотношению  $S_\Sigma + m_p S_p = (y_p - y_{sm})(h_m - h_z)$ . По факту решаются две сопряженные задачи, аналогичные рассмотренному выше варианту 1, представленному на фиг. 2, а.

**Результаты численных экспериментов.** В ходе численной реализации математической модели рассмотрены процессы сварки пластин из пористого и монолитного титана. Материал более толстых монолитных пластин использовался для сохранения уровня рас-

плава в сварном шве. Для расчетов при определении начальных и граничных условий использовались условия экспериментов. Численные исследования проводились при следующих параметрах [10, 17—19]:  $x_g = 6 \cdot 10^{-3}$  м;  $y_g = 2 \cdot 10^{-3}$  м;  $y_p = (0,02 - 0,3) \cdot 10^{-3}$  м;  $h_p = 2 \cdot 10^{-3}$  м;  $h_m = 3 \cdot 10^{-3}$  м;  $v = 1,66 \cdot 10^{-2}$  м/с;  $m_p = 0,33$ ;  $T_c = 300$  К;  $T_0 = 300$  К;  $\rho_1 = 4120$  кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_2 = 4505$  кг/м<sup>3</sup>;  $c_{p1} = 989$  Дж/(кг·К);  $c_{p2} = 540$  Дж/(кг·К);  $\lambda_1 = 38$  Вт/(м·К);  $\lambda_2 = 19$  Вт/(м·К);  $\kappa = 3,59 \cdot 10^5$  Дж/кг;  $T_s = 1941$  К;  $T_b = 3560$  К;  $\sigma = 1,5$  Н/м;  $\alpha_c = 50$  Вт/(м<sup>2</sup>·К);  $\sigma_0 = 5,67 \cdot 10^{-8}$  Дж/(с·м<sup>2</sup>·К<sup>4</sup>);  $\varepsilon = 0,3$ ;  $g = 9,81$  м/с<sup>2</sup>;  $\lambda_0 = 10,6 \cdot 10^{-6}$  м;  $r_F = 0,1 \cdot 10^{-3}$  м;  $q_0 = 4 \cdot 10^{14}$  Вт/м<sup>2</sup>.

Фиг. 3, а иллюстрирует верхнюю поверхность формирующегося сварного шва. Центр лазерного пятна перемещается слева направо со скоростью 1,0 м/мин на расстоянии 0,2 мм от свариваемых поверхностей пластин. Вся энергия лазерного излучения воздействует на верхнюю поверхность монолитной пластины. Область, соответствующая  $x \approx 5,5$  мм, отражает начальный период разогрева и частичное плавление обеих пластин. Дальнейший разогрев металла при перемещении лазерного луча способствует плавлению пластин по всей толщине, заполнению пространства пор расплавом и формированию сварного шва с выпуклой поверхностью. Из расчетов следует, что при  $x \approx 4$  мм устанавливается квазистационарный режим процесса сварки. На фиг. 3, б отображено рассчитанное распределение температурного поля на верхних поверхностях пластин и сварного шва при квазистационарном режиме процесса сварки. Шаг между изотермами 200 К. Добавлены две изотермы (более толстые кривые), отображающие температуры плавления и испарения. Видно заметное из-



Фиг. 3. Поверхность сварного соединения (а) и распределение температурного поля (б) на верхних поверхностях пластин и сварного шва при положении центра лазерного луча на расстоянии 0,2 мм от свариваемой кромки

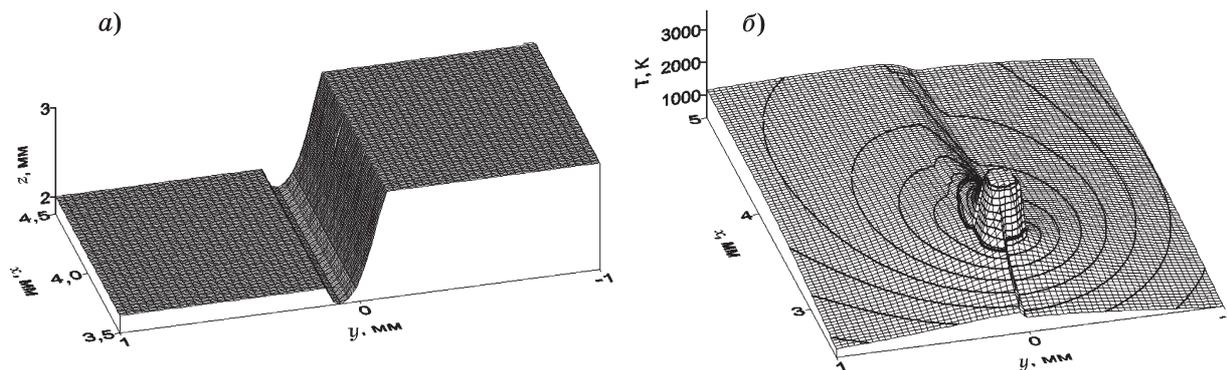
менение температурного градиента на границе сопряжения пористого и непористого металлов, сохраняющееся и после затвердевания расплава.

Сформировавшаяся верхняя поверхность сварного соединения в квазистационарном режиме процесса сварки для случая, когда центр лазерного пятна перемещается со скоростью 1 м/мин на расстоянии 0,02 мм от свариваемых поверхностей пластин, показана на фиг. 4, а. Особенностью рассмотренного варианта является то, что значительная часть энергии лазерного излучения воздействует на верхнюю поверхность пористой пластины. Это способствует ее интенсивному разогреву и значительному плавлению. Объем расплавленного металла, образовавшегося при нагреве монолитной пластины, недостаточно для заполнения объема пор и, как следствие, верхняя поверхность сварного шва имеет вогнутую форму.

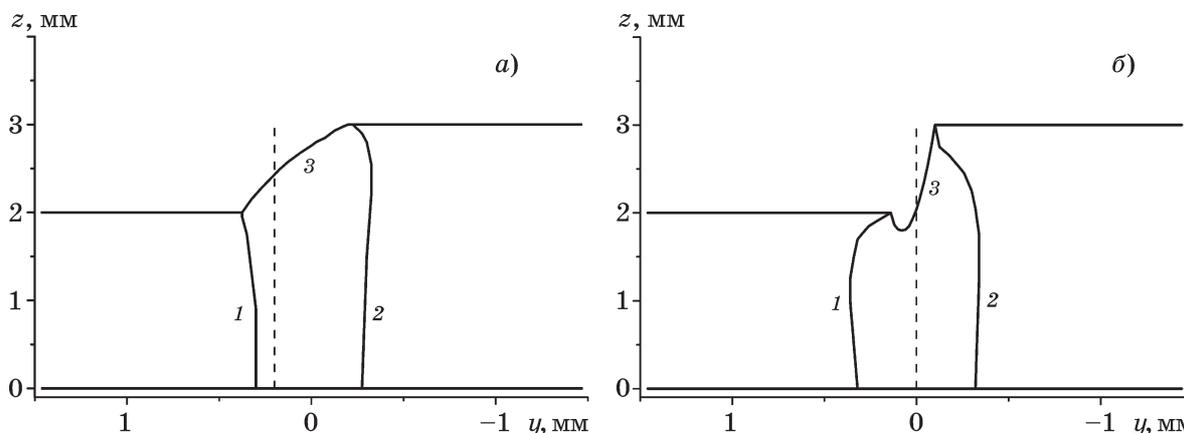
Фиг. 4, б иллюстрирует рассчитанное распределение температурного поля на верхних поверхностях пластин и сварного шва при

квазистационарном режиме процесса сварки. Шаг между изотермами 200 К. Добавлены две изотермы (более толстые кривые), отображающие температуры плавления и испарения. Изображение демонстрирует более значительный разогрев материала пористой пластины ( $0 \text{ мм} \leq y \leq 1 \text{ мм}$ ) по сравнению с материалом монолитной пластины ( $-1 \text{ мм} \leq y \leq 0 \text{ мм}$ ). Можно отметить заметное изменение температурного градиента на границе сопряжения пористого и непористого материалов, до и после их плавления.

Положения границ плавления в плоскости ( $y, z$ ) пластин и верхние поверхности шовных соединений при квазистационарном режиме процесса сварки показаны на фиг. 5. Из представленных результатов следует, что при перемещении центра лазерного луча на расстоянии 0,2 мм от свариваемой кромки монолитной пластины образующегося объема расплавленного металла хватает как на заполнение объема пор, так и на образование сварного соединения с выпуклой верхней поверхностью (фиг. 5, а).



Фиг. 4. Поверхность сварного соединения (а) и распределение температурного поля (б) на верхних поверхностях пластин и сварного шва при положении центра лазерного луча на расстоянии 0,02 мм от свариваемой кромки



Фиг. 5. Границы плавления пористой (1) и монолитной (2) пластин, верхние поверхности сварного шва (3) при положении центра лазерного луча на расстоянии 0,2 (а) и 0,02 мм (б) от свариваемой кромки. Штриховая линия — положение поверхности соприкосновения пластин

В случае положения центра лазерного луча на расстоянии 0,02 мм от кромки монолитной пластины объема расплавленного металла недостаточно для заполнения свободного пространства, образовавшегося при плавлении пористой пластины. Вследствие этого формируется вогнутая верхняя поверхность области сварного соединения (фиг. 5, б). Это, в свою очередь, способствует увеличению ширины сварного шва у основания пластин, так как энергия лазерного излучения воздействует на металл, имеющий меньшую толщину, и мощность излучения в парогазовом канале также снижается меньше.

Таким образом, результаты численного моделирования показали следующее. Для получения качественного соединения при лазерной сварке необходимо плавление металла на соединяемых торцевых поверхностях пластин. Это достигается при возникновении сквозного парогазового канала, близкого к равномерному разогреву и плавлению свариваемой поверхности пористой пластины по всей толщине. При этом ширина и форма поверхности сварного шва, очевидно, зависят от пористости материала пластин, их толщины, расположения и скорости перемещения луча лазера, мощности подаваемой энергии.

Условием для плавления пористой пластины в области торцевой поверхности является перемещение луча лазера над пластиной монолитного металла на оптимальном расстоянии от свариваемой боковой кромки. Так, при движении лазерного луча со скоростью 1 м/мин на расстоянии  $y_p \geq 0,3$  мм от свариваемых поверхностей плавления пористой пластины не было по всей толщине. В случае перемещения лазерного луча на расстоянии  $y_p = 0,02$  мм от свариваемых поверхностей объема расплавленного металла монолитной пластины оказывалось недостаточно для заполнения пространства, образовавшегося при плавлении пористой пластины по всей толщине. Как результат, это влияло на геометрические характеристики сварного шва.

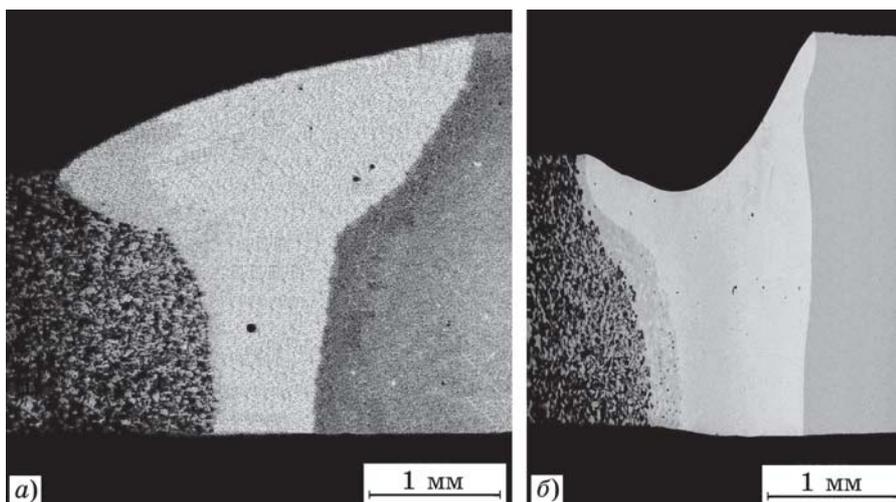
В случае соединения пластин одной толщины выявлена необходимость использования монолитной металлической вставки, размещаемой между торцами соединяемых пластин [10]. При этом высота прокладки должна быть больше толщины пластин, чтобы металл при ее плавлении хватило для за-

полнения объема пор и получения качественного сварного соединения.

Достоверность результатов, полученных при расчетах, подтверждена экспериментальными исследованиями, в ходе которых проводилась сварка монолитных пластин толщиной 3 мм с пластинами толщиной 2 мм и пористостью 33% из титана ВТ 1-0. Размеры монолитных пластин 50×20×3 мм; пористые пластины, изготовленные методом спекания порошкового материала, имели размер 50×20×2 мм. Свариваемые поверхности пластин предварительно были обработаны [10]. Лазерное излучение фокусировалось на образцах с помощью ZnSe-линзы, имеющей длину волны 10,6 мкм и фокусное расстояние 254 мм. Луч направлялся под прямым углом к верхней поверхности монолитной пластины вблизи свариваемой кромки, фокусное пятно располагалось на уровне нижней поверхности пластины. Сварку образцов проводили при мощности излучения 1,95 кВт и скорости перемещения луча 1,0 м/мин. Для защиты сварного шва использовался инертный газ (гелий).

На фиг. 6 представлены фотографии сварных соединений пористой и монолитной пластин из титана, полученных после обработки экспериментальных образцов. Фиг. 6, а иллюстрирует сечение сварного шва при расположении центра лазерного луча на расстоянии 0,2 мм от свариваемых поверхностей. Видно сквозное соединение пластин. Верхняя поверхность шва имеет выпуклую форму, так как не весь объем металла, образовавшийся при плавлении монолитной пластины, используется для заполнения пространства пор при плавлении пористой пластины. При этом ширина шовного соединения в верхней части более чем в 2 раза больше ширины у основания (~0,8 мм). Это следствие конвективного теплопереноса под влиянием термокапиллярного течения при воздействии энергии лазерного излучения на поверхность расплавленного металла.

На фиг. 6, б отображено поперечное сечение сварного шва, полученного при расположении центра лазерного луча на расстоянии 0,02 мм от свариваемых поверхностей. Видно, что имеет место сквозное соединение пластин, а также то, что расплавленный металл проник до 150 мкм в поры пластины. Ширина шовного соединения в нижней части около 1 мм. При этом верхняя поверхность



Фиг. 6. Вид сварных соединений пористой и монолитной титановых пластин в поперечном сечении при расположении центра лазерного луча на расстоянии 0,2 (а) и 0,02 мм (б) от свариваемых поверхностей

шва имеет вогнутую форму. Это объясняется тем, что пористая пластина расплавилась значительно и, как следствие, на заполнение пространства пор и формирование выпуклой поверхности не хватило объема расплава, образовавшегося при плавлении материала монолитной пластины. Сравнение изображений экспериментальных образцов на фиг. 6 с результатами расчетов, представленными на фиг. 3—5, свидетельствует о качественном и удовлетворительном количественном их согласовании.

**Выводы.** 1. Предложена нестационарная математическая модель сварки пластин из пористого и монолитного металла. В результате численного моделирования определено, что при лазерной сварке для осуществления равномерного нагрева металла на соединяемых торцевых поверхностях пластин и получения качественного соединения необходимо сквозное проплавление.

2. Показана возможность нахождения оптимальных параметров сварки, обеспечивающих получение качественного неразъемного соединения при согласовании толщин пористой и монолитной пластин, скорости перемещения и расположения луча лазера над поверхностью монолитной пластины, мощности подаваемой энергии.

3. Рассчитанные формы сварных швов в поперечном сечении и геометрия их верхних поверхностей удовлетворительно согласуются с полученными опытными данными. Отличия в морфологии границ швов в пластинах объясняются простотой модели, не учи-

тывающей конвективных движений в сварочной ванне.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Banhart, J.* Metal foams and porous metal structures / J. Banhart, V.F. Ashby, N.A. Fleck. — Bremen: MIT-Verlag, 1999. 416 p.
2. *Banhart, J.* Manufacture, characterization and application of cellular metals and metal foams / J. Banhart // *Progress in Mater. Sci.* 2001. V.46. №6. P. 559—632.
3. *Shapovalov, V.* Prospective applications of gas-eutectic porous materials (gasars) in USA / V. Shapovalov // *Mater. Sci. Forum.* 2007. V. 539—543. P. 1183—1187.
4. *Lefebvre, L.-P.* Porous metals and metallic foams: current status and recent developments / L.-P. Lefebvre, J. Banhart, D.C. Dunand // *Advanced Eng. Mat.* 2008. V. 10. Iss. 9. P. 775—787.
5. *Reisgen, U.* Laser beam welding of open-porous metallic foams for application in cooling structures of combined cycle power plants / U. Reisgen, S. Olschok, S. Longerich // *J. Eng. Gas Turbines Power.* 2010. V. 132(5). Art. 054502 (1—5).
6. *Costanza, G.* An overview on laser welding of metal foams: Techniques, advantages and challenges / G. Costanza, F. Khoshnaw, M.E. Tata, K. Mehta // *Procedia Structural Integrity.* 2021. V. 33(C). P. 544—555.
7. *Shih, J.-S.* Multi-objective process optimization of pulsed plasma arc welding SS400 steel pipe with foamed aluminum liner / J.-S. Shih, Y.-F. Tzeng, Y.-F. Lin, J.-B. Yang // *J. Advanc. Mechan. Design, Syst. Manufact.* 2012. V.6. Iss. 2. P. 222—235.
8. *Smith, B.N.* Steel foam for structures: A review of applications, manufacturing and material properties / B.N. Smith, S. Szyniszewsky, J.F. Hajjar, B.W. Schafer, S.R. Arwade // *J. Construct. Steel Research.* 2012. V.71. P. 1—10.
9. *Shirzadi, A.A.* Joining stainless steel metal foams / A.A. Shirzadi, M. Kocak, E.R. Wallach // *Sci. Techn. Weld. Join.* 2004. V.9. Iss. 3. P. 277—279.

10. Черепанов, А.Н. Исследование лазерной сварки пористых металлов с применением компактных вставок и нанопорошков / А.Н. Черепанов, В.О. Дроздов, В.И. Мали, А.Г. Маликов, А.М. Оришич // ФММ. 2021. Т. 122. №3. С. 323—328.
11. Самарский, А.А. Вычислительная теплопередача / А.А. Самарский, П.Н. Вабищевич. — М. : Едиториал УРСС, 2003. 784 с.
12. Sudnik, W. Numerical simulation of weld pool geometry in laser beam welding / W. Sudnik, D. Radaj, S. Breitschwerdt, W. Erofeew // J. Phys. D: Appl. Phys. 2000. V. 33. P. 662—671.
13. Исаев, В.И. Численное моделирование лазерной сварки тонких металлических пластин с учетом конвекции в сварочной ванне / В.И. Исаев, В.П. Шапеев, А.Н. Черепанов // Теплофизика и аэромеханика. 2010. Т.17. №3. С. 451—466.
14. Лопота, В.А. Модель лазерной сварки с глубоким проплавлением для применения в технологии / В.А. Лопота, Г.А. Туричин, Ю.Т. Сухов // Изв. РАН. Сер. физическая. 1997. Т. 61. №8. С. 123—130.
15. Игнатов, А. Лазерная сварка сталей мощными CO<sub>2</sub>-лазерами. Ч.1 / А. Игнатов // Фотоника. 2008. №6. С. 10—17.
16. Matsunawa, A. Role of surface tension in fusion welding. Pt.1 / A. Matsunawa, T. Ohji // Transactions of JWRI. 1982. V. 11. №2. P. 145—154.
17. Зиновьев, В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах / В.Е. Зиновьев. — М. : Металлургия, 1989. 384 с.
18. Zhou, K. Experimental study of surface tension, specific heat and thermal diffusivity of liquid and solid titanium / K. Zhou, H.P. Wang, J. Chang, B. Wei // Chem. Phys. Let. 2015. V. 639. P. 105—108.
19. Boivineau, M. Thermophysical properties of solid and liquid Ti-6Al-4V (TA6V) alloy / M. Boivineau, C. Cagran, D. Doytier, V. Eyraud, M.-H. Nadal, B. Wilthan, G. Pottlacher // Intern. J. Thermophys. 2006. V.27. P. 507—529.

УДК 669.018.298

## О КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КАРБИДА ТИТАНА ИЗ РАСПЛАВОВ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА

©2023 г. П.Г. Овчаренко<sup>1\*</sup>, К.Э. Чекмышев<sup>2\*</sup>, М.И. Мокрушина<sup>1\*</sup>, В.И. Ладьянов<sup>1\*</sup>

<sup>1\*</sup>Научный центр металлургической физики и материаловедения ФГБУН «Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН» (НЦ МФМ УдмФИЦ УрО РАН), Ижевск  
E-mail: ovcp@yandex.ru

<sup>2\*</sup>Институт механики ФГБУН «Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН (ИМ УдмФИЦ УрО РАН), Ижевск

Поступила в редакцию 25 августа 2022 г.

После доработки 4 октября 2022 г. принята к публикации 19 октября 2022 г.

Приведены результаты термодинамической оценки вероятности кристаллизации карбида титана из железоуглеродистых расплавов. В качестве критерия кристаллизации выбрана энергия Гиббса соответствующей химической реакции. Определено влияние состава расплава и его температуры на процесс формирования частиц карбида титана. Легирование отливок из сплавов на основе металлов группы железа карбидом титана, образующимся в расплаве в результате реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза между компонентами лигатуры (титан, сажа), позволяет получить дисперсные частицы TiC размером 4—8 мкм, что приводит к увеличению микротвердости материалов на 20—30 %.

*Ключевые слова:* кристаллизация; карбид титана; энергия Гиббса; железоуглеродистые сплавы; самораспространяющийся высокотемпературный синтез; структура; термодинамическая оценка.

Для улучшения физико-механических характеристик отливок широкое распространение получили методы модифицирования, микролегирования, суспензионной разливки, которые, в частности, приводят к формированию в расплаве дисперсных частиц, выступающих в качестве зародышей центров кристаллизации [1, 2]. Один из технологических способов формирования тугоплавких соединений в расплаве наряду с приемом по введению порошкообразных частиц в литейные формы и в поток металла на стадии заливки — применение лигатур, компоненты которых взаимодействуют между собой по механизму самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [3—7].

В настоящее время значительное число исследовательских работ связано с получением алюмоматричных композитов с упрочняющими керамическими фазами, образующимися в процессе синтеза между компонентами порошковых смесей, помещенными в расплав алюминиевых сплавов [8]. В исследованиях [9—11] приводится описание способа получения TiC и влияния карбида ти-

тана на структуру алюминиевых композитов, а в работе [12] показано, что синтез боридов и карбида титана в расплаве алюминия позволяет уменьшить размер зерна и повысить твердость литого сплава.

Карбид титана применяется также и для получения композиционных материалов на основе железоуглеродистых систем. Для этой цели наряду с методами порошковой металлургии [13] используют введение частиц готового карбида титана в расплав с последующими формообразованием слитка [14] и СВС (возможные варианты: введение реакционных смесей в расплав; сочетание процесса СВС карбида титана с алюмини- и карботермическим восстановлением железа [15]).

Литые железоуглеродистые сплавы, в частности легированные чугуны, широко применяются в разных отраслях машиностроения в качестве коррозионно-, жаро- и износостойких материалов [16, 17]. Из литейных сплавов никеля и кобальта, дополнительно легированных хромом, вольфрамом, молибденом и другими компонентами, методами точ-

ного литья изготавливают детали, работающие при высоких температурах [18]. Наряду с высокими служебными характеристиками для этой группы сплавов актуально повышение их физико-механических свойств посредством синтеза в расплаве дисперсных частиц карбида титана и выделения последних при кристаллизации.

Исследование особенностей кристаллизации карбида титана в зависимости от состава и температуры расплава пополнит базу данных, способствующих более эффективно модифицированию и легированию металлических сплавов. В настоящей работе выполнена термодинамическая оценка процесса кристаллизации карбида титана из железоуглеродистых расплавов (стали, чугуны), а также исследовано влияние карбида титана на структуру композиционных отливок, в которых карбид титана образовался в расплаве в результате СВС между компонентами порошкообразных лигатур (титан и сажа).

**Материалы и методика эксперимента.** Сплавы выплавляли в корундовом тигле в печи Таммана. В качестве исходных материалов для них использовали армко-железо, электролитические никель и кобальт, а также молибден МК. В работе применяли сплавы следующих составов: Fe-10 мас. % Ni (железо, легированное никелем), Ni-9 мас. % Mo (никель с добавкой молибдена) и чистый кобальт.

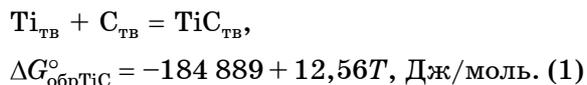
Для получения карбида титана методом СВС использовали реакционную смесь порошкообразных титана и сажи. Количественное соотношение этих компонентов соответствовало стехиометрии образования карбида титана. Подготовленные навески, рассчитанные на получение в отливках 10% TiC, помещали в алюминиевую фольгу, запечатывали и вводили в расплав. Выбор в качестве материала фольги алюминия обусловлен его хорошей раскислительной способностью в отношении рассматриваемых расплавов [19], а его незначительное количество не приводит к заметным изменениям состава сплавов. После введения в расплав компоненты реакционной смеси взаимодействуют между собой по механизму СВС с образованием целевого продукта—карбида титана. Взаимодействие при высокой температуре расплава протекает со значительным тепловыделением, т.е. приводит к дополнительному ра-

зогреву расплава. По окончании реакции расплав перемешивали, удаляли шлак и заливали в металлическую изложницу.

Фазовый состав определяли на рентгеновском дифрактометре Дрон-6 с  $CoK_{\alpha}$ -излучением. Микротвердость  $HV_{0,05}$  измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 0,5 Н. Для анализа микроструктуры образцов использован металлографический микроскоп Neophot 21 и растровый электронный микроскоп (РЭМ) FEI Quanta S с приставкой для рентгеновского микроанализа.

**Методика проведения расчетов.** Для сплавов на основе железа в отличие от никелевых и кобальтовых в литературе имеются необходимые термодинамические характеристики [20—22], с использованием которых в настоящей работе проведена оценка вероятности кристаллизации TiC из железоуглеродистых расплавов в зависимости от их составов и температуры. В качестве критерия этого процесса рассматривается энергия Гиббса ( $\Delta G$ ), отрицательное значение которой указывает на кристаллизацию карбида титана из жидкой фазы.

Реакция образования TiC имеет вид [20]:



Для термодинамической оценки кристаллизации карбида титана из металлических расплавов на основе железа выбрали стандартные состояния «жидкий титан» и «жидкий переохлажденный графит». Для перехода к выбранным стандартным состояниям учитывали  $\Delta G^{\circ}$  плавления титана и графита [20, 21]:

$$Ti_{ТВ} = Ti_{ж}, \quad \Delta G_{пл.Ti}^{\circ} = \Delta H_{пл.Ti}^{\circ} - \frac{\Delta H_{пл.Ti}^{\circ}}{T_{пл.Ti}} T =$$

$$= 15\,500 - 7,99T, \text{ Дж/моль, (2)}$$

$$C_{ТВ} = C_{ж}, \quad \Delta G_{пл.C}^{\circ} = \Delta H_{пл.C}^{\circ} - \frac{\Delta H_{пл.C}^{\circ}}{T_{пл.C}} T =$$

$$= 104\,700 - 25,71T, \text{ Дж/моль. (3)}$$

Комбинируя реакции (1)—(3), получим для кристаллизации карбида титана:

$$Ti_{ж} + C_{ж} = TiC_{ТВ},$$

$$\Delta G_{крист.TiC}^{\circ} = \Delta G_{обр.TiC}^{\circ} - \Delta G_{пл.Ti}^{\circ} - \Delta G_{пл.C}^{\circ} =$$

$$= -305\,089 + 46,26T, \text{ Дж/моль. (4)}$$

Для вычисления коэффициентов активности компонентов в металлическом расплаве применяли уравнение Вагнера [20]:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^\circ + \sum_{j=1}^n \varepsilon_i^j x_j + \sum_{j=1}^n \rho_i^j x_j^2,$$

где  $x_j$  — мольная доля компонента  $j$ . В расчетах мольных параметров взаимодействия, для которых неизвестна температурная зависимость, последнюю оценивали по теории квазирегулярных растворов [21]:

$$\varepsilon_{i,T}^j = \left( \frac{2557}{T} - 0,365 \right) \varepsilon_{i,1873}^j.$$

Значения атомных параметров взаимодействия  $\varepsilon_i^j$ , используемые в расчетах, представлены в табл. 1.

Тогда

$$\ln \gamma_{\text{Ti}}^\circ = \frac{\Delta G_{\text{ж. Ti}}^\circ}{RT} = - \frac{5610,3}{T} + 0,0048.$$

По аналогичной методике в работе [24] получено выражение для коэффициента активности углерода  $\gamma_{\text{C}}^\circ$  в бесконечно разбавленном растворе:

$$\ln \gamma_{\text{C}}^\circ = \frac{\Delta G_{\text{ж. C}}^\circ}{RT} = - \frac{9871}{T} + 1,078.$$

Таким образом, уравнение энергии Гиббса кристаллизации карбида титана из железоуглеродистых расплавов примет вид:

$$\Delta G_{\text{крист. TiC}} = \Delta G_{\text{крист. TiC}}^\circ - RT [\ln(x_{\text{Ti}} \gamma_{\text{Ti}}) + \ln(x_{\text{C}} \gamma_{\text{C}})]. \quad (5)$$

Таблица 1

Атомные параметры взаимодействия первого порядка  $\varepsilon_i^j$  при 1600 °С [22]

Компонент $i$	Компонент $j$					
	C	Si	Mn	Cr	Ti	Ni
C	11,00	9,72	-2,70	-5,10	-27,0 [23]	2,86
Ti	-27,0 [23]	-5,0 [23]	1,30 [23]	11,85	2,7	-6,71 [23]
Cr	-5,10	-0,0003	0,40 [23]	0	11,85	-0,0027
Ni	2,86	1,156	-0,68 [23]	-0,0027	-6,71 [23]	0,167

Выражение коэффициента активности титана в бесконечно разбавленном растворе  $\gamma_{\text{Ti}}^\circ$  в работе [22] представлено для случая растворения твердого титана в расплаве железа. Согласно реакции (4) для выбранных стандартных состояний твердый карбид TiC образуется при взаимодействии жидких титана и углерода, поэтому для согласования  $\gamma_{\text{Ti}}^\circ$  для выбранных стандартных состояний используем значения теплоты и температуры плавления титана. Выражение для свободной энергии реакции перехода титана из твердого состояния в бесконечно разбавленный раствор на основе железа имеет вид [22]:

$$\text{Ti}_{\text{ТВ}} = [\text{Ti}]_{x_{\text{Fe}} \rightarrow 1},$$

$$\Delta G_{\text{р. Ti}}^\circ = -31\,144 - 7,95T, \text{ Дж/моль.}$$

Комбинируя данную реакцию с реакцией (2), получим:

$$\begin{aligned} \text{Ti}_{\text{ж}} &= [\text{Ti}]_{x_{\text{Fe}} \rightarrow 1}, \quad \Delta G_{\text{ж. Ti}}^\circ = \Delta G_{\text{р. Ti}}^\circ - \Delta G_{\text{пл. Ti}}^\circ = \\ &= -46\,644 + 0,04T, \text{ Дж/моль.} \end{aligned}$$

Используя уравнение (5), можно рассчитать энергию Гиббса кристаллизации карбида титана ( $\Delta G_{\text{крист. TiC}}$ ) в зависимости от состава сплава.

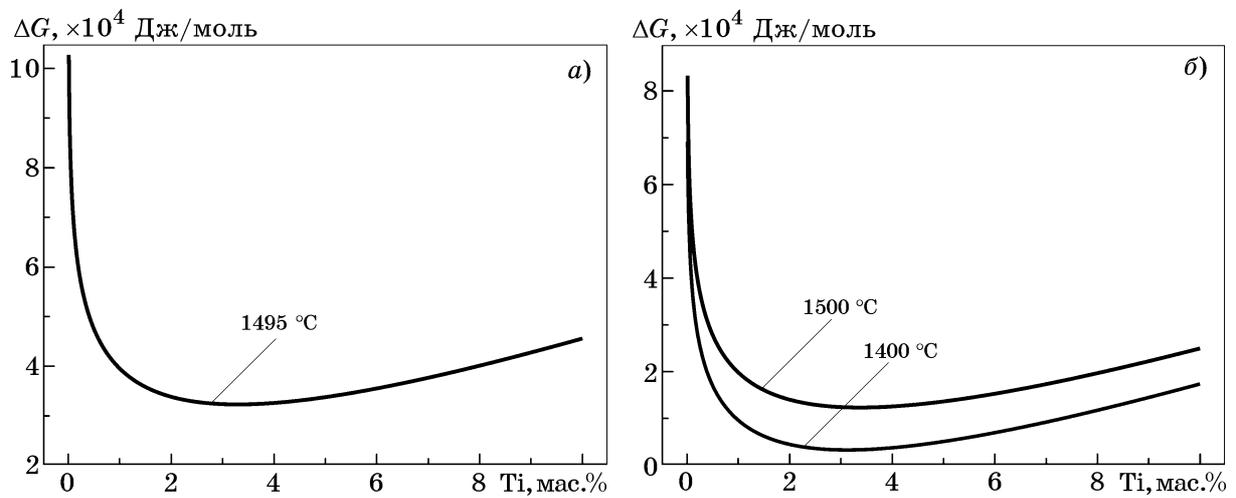
**Результаты исследований и их обсуждение.** Для оценки процесса кристаллизации карбида титана из железоуглеродистых расплавов в качестве сплавов на основе металлов группы железа выбраны нелегированные стали с разным содержанием углерода (стали 10, 60 и У10) и чугуны (серый СЧ15, хромистый ЧХ32, никелевый ЧН19Х3Ш, табл. 2). В процессе численного эксперимента в состав рассматриваемых сплавов вводили титан, заменяя им железо в количестве от 0,01 до 10 мас.%. Нижний предел температуры в расчетах соответствует температуре солидуса рассматриваемого сплава.

По результатам расчетов кристаллизация карбида титана не происходит из расплавов сталей 10 и 60 в интервале температур от 1700 °С до температуры солидуса соответствующего сплава при содержании титана в них от 0,01 до 10 мас.% (фиг. 1). Тер-

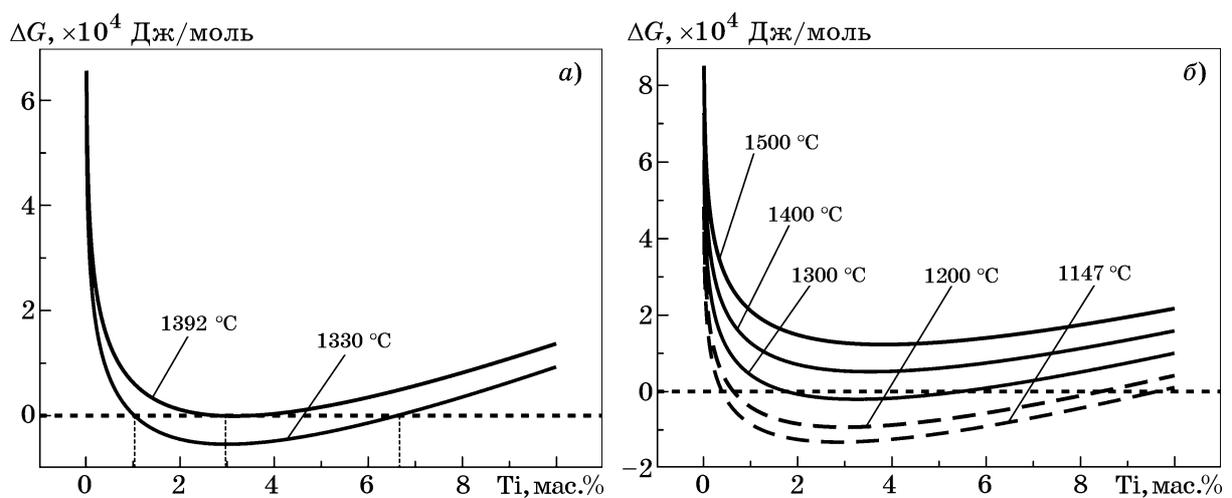
Таблица 2

**Химический состав [16, 25] и температура солидуса [26]  
железоуглеродистых сплавов**

Сплав	Содержание элемента, мас. %						$t_{sol}, ^\circ\text{C}$
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Fe	
Сталь 10	0,1	0,25	0,50	0	0	99,15	1495
Сталь 60	0,6	0,25	0,65	0	0	98,50	1400
Сталь У10	1,0	0,25	0,22	0	0	98,53	1330
Чугун СЧ15	3,6	2,20	0,65	0	0	93,55	1147
Чугун ЧХ32	2,5	2,00	1,0	32,0	0	62,50	1507
Чугун ЧН19ХЗШ	2,6	2,00	1,3	2,0	19	73,10	1460



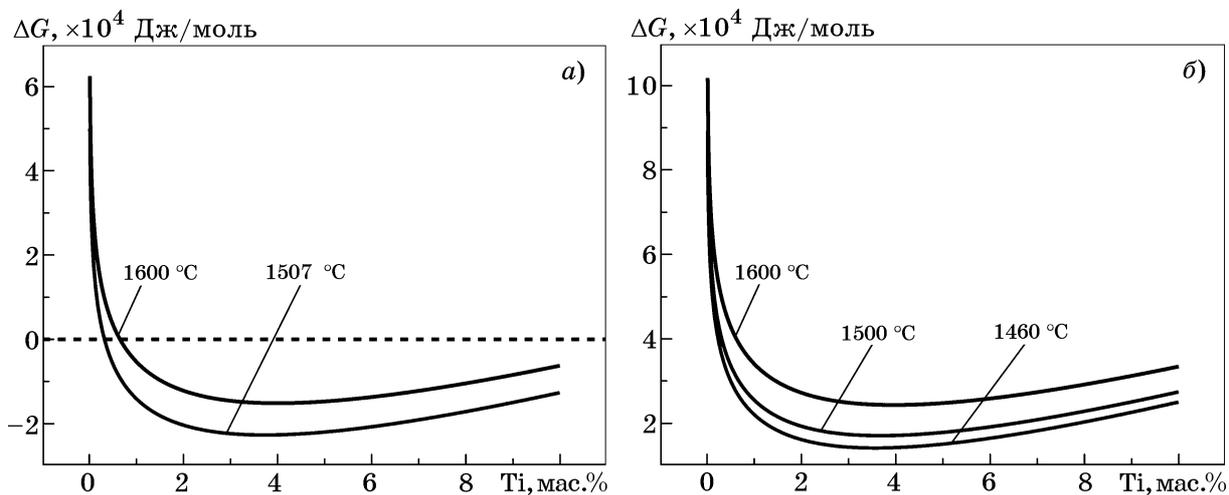
Фиг. 1. Энергия Гиббса процесса кристаллизации карбида титана из расплавов сталей 10 (а) и 60 (б)



Фиг. 2. Энергия Гиббса процесса кристаллизации карбида титана из расплавов стали У10 (а) и серого чугуна СЧ15 (б) при разных температурах

модинамические предпосылки к кристаллизации TiC наблюдаются в случае расплава стали У10 при содержании титана 2,9 мас.%. (фиг. 2, а). Понижение температуры расплава стали У10 до 1330 °С обеспечивает возможность кристаллизации TiC из расплава при содержании титана в нем в количестве от 1,04 до 6,65 мас. %.

Для чугуна СЧ15 кристаллизация карбида титана возможна в интервале температур от 1300 °С и ниже при содержании титана в сплаве от 1,8 до 5,3 мас.% (фиг. 2, б), а для чугуна ЧХ32 — в интервале от 1600 °С и ниже при содержании титана >0,65 мас.% (фиг. 3, а). В случае никельсодержащего чугуна ЧН19Х3Ш выделение твердого TiC из жидкой фазы невозможно во всем рассматриваемом интервале содержания титана (0,01—10 мас.%) вплоть до температуры кристаллизации расплава 1460 °С (фиг. 3, б.).



Фиг. 3. Энергия Гиббса процесса кристаллизации карбида титана из расплавов легированных чугунов ЧХ32 (а) и ЧН19Х3Ш (б)

Полученные результаты расчетов показывают, что в общем случае для нелегированных железоуглеродистых сплавов повышение содержания в них углерода и снижение температуры способствуют выделению твердого TiC из расплавов. При этом чем ниже температура расплава и выше содержание углерода, тем меньшее содержание титана необходимо для кристаллизации TiC. В случае рассмотренных легированных чугунов можно отметить, что кристаллизация карбида титана возможна из хромсодержащих расплавов типа ЧХ32, а при высоком содержании в сплавах никеля (чугун ЧН19Х3Ш) твердый карбид TiC из жидкой фазы не выделяется.

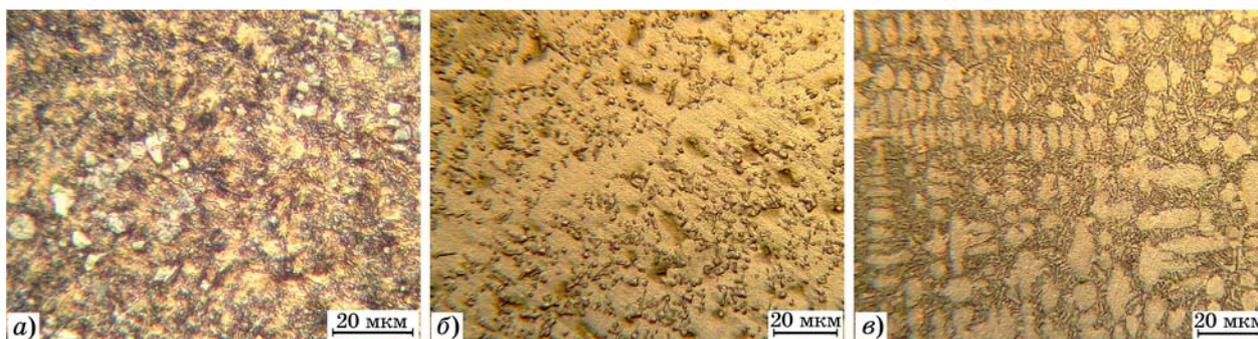
Для практической реализации процесса формирования в расплавах карбида титана методом СВС использовали сплавы на основе железа, никеля и кобальта (табл. 3). Добавка никеля к железу и молибдена к никелю при выплавке базовых сплавов обусловлена улучшением смачивания образующегося карбида титана и направлена на более значительное его усвоение в металле [13]. При введении реакционной порошковой смеси Ti+C в расплав чистого железа большая часть образующегося карбида титана переходит в шлак, что не позволяет в полной мере реализовать упрочнение материала (при введении смеси из расчета получения 10 мас.% TiC максимальное количество карбида титана в слитке железа составило ~2%). Аналогичные закономерности наблюдаются и для сплава никеля (максимальное количество TiC в слитке никеля составило ~2%), а в сплаве

Таблица 3

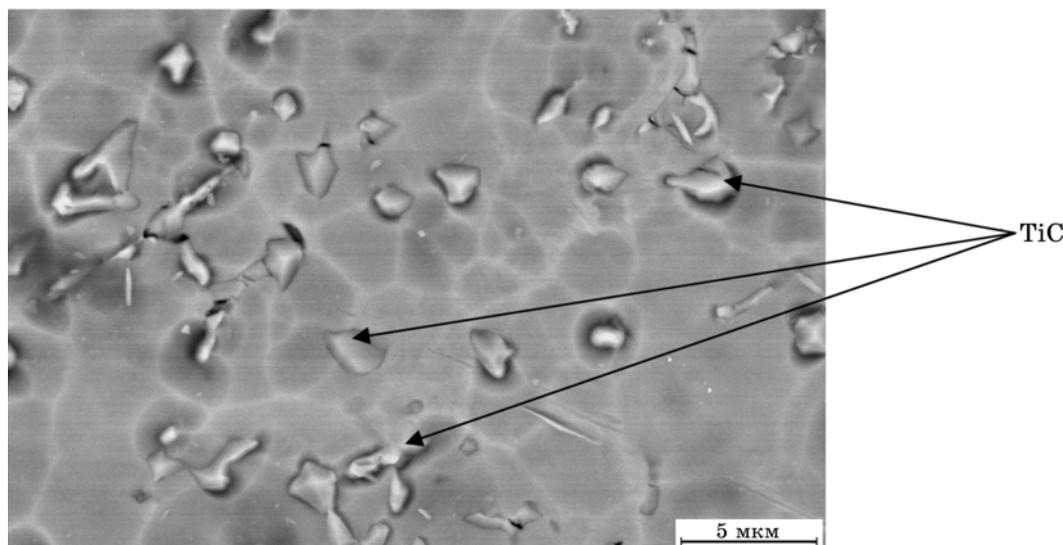
Состав и твердость образцов полученных сплавов

Образец	Состав*	TiC, мас.%	HV <sub>0,05</sub> , МПа
1	Fe-10 мас.% Ni-TiC	5,2	5260
	(Fe-10 мас.% Ni)		(2300)
2	Ni-9 мас.% Mo-TiC	9,0	3570
	(Ni-9 мас.% Mo)		(2200)
3	Co-TiC	6,3	3500
	(чистый Co)		(2700)

\*В скобках — состав и микротвердость исходного базового сплава.



Фиг. 4. Структура отливок сплавов: *a* — Fe-10мас.% Ni-TiC; *б* — Ni-9мас.% Mo-TiC; *в* — Co-TiC



Фиг. 5. Структура (РЭМ) образца сплава Ni-9мас.% Mo-TiC

с добавкой молибдена (см. табл. 3, образец 2) количество карбида титана 9 мас.%. Поскольку расплав кобальта по сравнению с железом и никелем лучше смачивает карбид титана [13], для получения отливок его использовали в чистом виде.

Структура всех полученных отливок имеет дендритное строение (фиг. 4). Согласно данным РЭМ (фиг. 5) карбид титана равномерно распределен по всему объему слитка, средний размер частиц составляет 4—8 мкм.

Наличие карбида титана способствовало увеличению микротвердости отливок по сравнению с базовым металлом в среднем на 20—30 % (см. табл. 3). Следует отметить, что в работе исследовали сплавы только в литом состоянии без термической и деформационной обработок, использование которых также может в значительной мере повлиять как на структуру, так и на механические свойства сплавов. Согласно данным [14] термическая обработка может привести к коагуляции карбидов, что вызовет изменение их

дисперсности и в конечном итоге снижение механических характеристик. Наряду с этим также отмечается, что в реальных высоколегированных сплавах обеспечивается необходимая устойчивость частиц карбида титана вследствие незначительных равновесных концентраций и подвижности титана, что препятствует его растворению в матрице при нагреве.

Приведенный способ легирования отливок карбида титана имеет недостатки: разбрызгивание расплава, дополнительный разогрев и образование шлака. Однако, несмотря на ограничения, вызванные сильным тепловыделением непосредственно в расплаве в ходе реакции СВС между порошкообразными компонентами лигатуры (титан и сажа), данный способ позволяет формировать в слитках дисперсные частицы карбида титана, приводящие к повышению микротвердости металла. Незначительный размер частиц TiC (4—8 мкм) и их равномерное распределение в объеме отливок косвенно сви-

детельствуют и о возможном повышении физико-механических характеристик литых сплавов.

**Выводы.** 1. Термодинамические оценки показали, что в случае железоуглеродистых сплавов, имеющих в своем составе титан, возможно формирование твердого карбида титана и его выделение из жидкой фазы. При этом повышение содержания углерода и снижение температуры расплава способствуют понижению концентрации титана, необходимой для кристаллизации TiC.

2. На примере чугунов показано влияние легирующих добавок на процесс кристаллизации карбида титана: в случае хромистого чугуна ЧХ32 формирование твердого TiC возможно в расплаве от температуры 1600 °С и ниже при содержании Ti > 0,65 мас.%, а в случае никелевого чугуна ЧН19Х3Ш кристаллизация карбида титана из расплава не протекает даже в случае значительного содержания титана (до 10 мас.%) вплоть до температуры солидуса.

3. Введение в расплав реакционной смеси из порошкообразных титана и сажи позволяет получить методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) дисперсные частицы карбида титана размером 4—8 мкм, которые, в частности, способствуют увеличению на 20—30 % микротвердости отливок из сплавов на основе железа, никеля и кобальта по сравнению с базовыми. На содержание карбидной фазы в отливках из рассматриваемых сплавов влияет смачивание их расплавом.

При выполнении исследований использовалось оборудование Центра коллективного пользования «Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий» УдмФИЦ УрО РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чернышов, Е.А. Теоретические основы литейного производства. Теория формирования отливки / Е.А. Чернышов, А.И. Евстигнеев. — М. : Машиностроение, 2015. 480 с.
2. Специальные способы литья: справочник / В.А. - Ефимов, Г.А. Анисович, В.Н. Бабич [и др.] ; под общ. ред. В.А. Ефимова. — М. : Машиностроение, 1991. 436 с.
3. Пат. 2207218: МПК В22Д 27/18. Способ изготовления композиционных чугуновых отливок / Сильман Г.И., Серпик Л.Г., Гурин С.С., Дмитриева Н.В. Опубл. 27.06.2003.

4. Пат. 2739898: МПК С22С 1/02, С22С 32/00, В22Ф 3/23. Способ получения композиционного металлического сплава, содержащего карбид титана / Якушев О.С., Ладьянов В.И., Кузьминых Е.В., Таныгин С.В., Овчаренко П.Г., Таныгин И.В., Мокрушина М.И., Карев В.А. Опубл. 29.12.2020.
5. Haimin Ding. The influence of forming processes on the distribution and morphologies of TiC in Al-Ti-C master alloys / Haimin Ding, Xiangfa Liu, Lina Yu, Guoqun Zhao // Scripta Mater. 2007. V.57. P.575—578. <https://doi.org/10.1016/j.scripamat.2007.06.028>.
6. Овчаренко, П.Г. Формирование боридов титана в поверхностном слое отливок из железоуглеродистых сплавов / П.Г. Овчаренко, А.Ю. Лещев, К.Э. Чекмышев, Т.М. Махнева // Металлы. 2017. №6. С. 88—92.
7. Gowtam, D.S. In situ TiC-reinforced austenitic steel composite by self-propagating high temperature synthesis / D.S. Gowtam, M. Ziyauddin, M. Mohape, S.S. Sontakke, V.P. Deshmukh, A.K. Shan // Intern. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2007. V.16. №2. P. 70—78. <https://doi.org/10.3103/S1061386207020033>.
8. Луц, А.Р. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез алюминиевых сплавов / А.Р. Луц, А.Г. Макаренко. — Самара: Самар. гос.техн. ун-т, 2008. 175 с.
9. Birol, Y. Grain refining efficiently of Al-Ti-C alloys / Y. Birol // J. Alloys and Comp. 2006. V.422. P. 128—131. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.11.059>.
10. Кандалова, Е.Г. In situ технологии получения композита Al-TiC / Е.Г. Кандалова, В.И. Никитин, А.Т. Макаренко, Ли Пыцзе // Вест. СамГТУ: технические науки. 2005. №32. С.95—101.
11. Liu Xiangfa. The relationship between microstructure and refining performance of Al-Ti-C master alloys / Liu Xiangfa, Wang Zhenqing, Zhang Zuogui, Bian Xiufang // Mater. Sci. Eng. 2002. V. 332A. P. 70—74. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01751-8](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01751-8).
12. Пантелеева, А.В. Модифицирование алюминия упрочняющими фазами TiB<sub>2</sub> и TiC методом СВС в расплаве / А.В. Пантелеева, Р.М. Никонова // Химическая физика и мезоскопия. 2019. Т. 21. №1. С.65—69.
13. Кипарисов, С.С. Карбид титана: получение, свойства, применение / С.С. Кипарисов, Ю.В. Левинский, А.П. Петров. — М. : Металлургия, 1987. 216 с.
14. Бабаскин, Ю.З. Структура и свойства литой стали / Ю.З. Бабаскин. — К. : Наукова думка, 1980. 240 с.
15. Амосов, А.П. Применение процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения композиционных керамико-металлических порошков на основе карбида титана и железа / А.П. Амосов, А.Р. Самборук, И.В. Яценко, В.В. Яценко // Вест. Перм. нац. исслед. политех. ун-та. Машиностроение, материаловедение. 2018. Т. 20. №4. С. 5—14.
16. Чугун: справ. изд. / Под ред. А.Д. Шермана и А.А. Жукова. — М. : Металлургия, 1991. 576 с.
17. Гарбер, М.Е. Износостойкие белые чугуны: свойства, структура, технология, эксплуатация / М.Е. Гарбер. — М. : Машиностроение, 2010. 280 с.
18. Ривлин, Ю.И. Металлы и их заменители / Ю.И. Ривлин, М.А. Коротков, В.Н. Чернобыльский. — М. : Металлургия, 1973. 440 с.
19. Куликов, И.С. Раскисление металлов / И.С. Куликов. — М. : Металлургия, 1975. 504 с.

20. *Казачков, Е.А.* Расчеты по теории металлургических процессов: Учеб. пособие для вузов / Е.А. Казачков. — М. : Металлургия, 1988. 288 с.
21. *Григориан, В.А.* Физико-химические расчеты электросталеплавильных процессов / В.А. Григориан, А.Я. Стомахин, А.Г. Пономоренко [и др.]. — М. : Металлургия, 1989. 288 с.
22. *Sigworth, G.K.* The thermodynamics of liquid dilute iron alloys / G.K. Sigworth, J.F. Elliot // *Metal Sci. J.* 1974. V.8. №9. P. 298—310. <https://doi.org/10.1179/msc.1974.8.1.298>.
23. *Снитко, Ю.П.* [Без назв.] / Ю.П. Снитко, Ю.Н. Суrowsый, Н.П. Лякишев // *Д АН СССР.* 1983. Т. 268. №5. С. 115—117.
24. *Овчаренко, П.Г.* Термодинамическая оценка процесса кристаллизации боридов и карбидов из железом углеродистых борсодержащих расплавов / П.Г. Овчаренко, В.И. Ладьянов, К.Э. Чекмышев // *Металлы.* 2020. №6. С. 90—95. — (P.G. Ovcharenko, V.I. Lad'yanov, K.E. Chekmyshev, «Thermodynamic estimation of the solidification of borides and carbides from boron-containing iron—carbon melts». *Russian Metallurgy (Metally).* 2020. №11. P.1320—1325.)
25. *Марочник сталей и сплавов / А.С. Зубченко, М.М. Колосков, Ю.В. Каширский [и др.] ; под общ. ред. А.С. Зубченко.* — 2-е изд., доп. и испр. — М. : Машиностроение, 2003. 784 с.
26. *Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: справ. изд. / О.А. Банных, П.Б. Будберг, С.П. Алисова [и др.]* — М. : Металлургия, 1986. 440 с.

УДК 621.793.1

## ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ НА ПОВЕРХНОСТЬ СТАЛИ 30ХГСА ПРИ НАНЕСЕНИИ ЭЛЕКТРОДУГОВЫХ ВАКУУМНЫХ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ<sup>1</sup>

©2023 г. Л.М. Петров<sup>1\*</sup>, К.В. Григорович<sup>2\*</sup>, С.Я. Бецофен<sup>3\*</sup>, А.Н. Смирнова<sup>1\*</sup>, Г.С. Спрыгин<sup>2\*</sup>, М.И. Гордеева<sup>3\*</sup>

<sup>1\*</sup>АО Национальный институт авиационных технологий (АО НИАТ), Москва

E-mail: plm@niat.ru

<sup>2\*</sup>ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, Москва

E-mail: grigorovichkv@gmail.com

<sup>3\*</sup>ФГБОУВО Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Москва

E-mail: s.betsofen@gmail.com

Поступила в редакцию 6 сентября 2022 г.

После доработки 23 сентября 2022 г. принята к публикации 6 октября 2022 г.

Эффективность технологического воздействия плазменных потоков на обрабатываемую поверхность стали 30ХГСА при электродуговой вакуумной ионно-плазменной (ЭВИП) обработке оценивали по результатам измерения поверхностного рельефа, вольт-амперных характеристик, величины поверхностного потенциала, а также с помощью кратковременных коррозионных испытаний для экспериментального определения химической активности поверхности. Установлено, что при обработке несамостоятельным газовым разрядом с увеличением опорного напряжения эффективность очистки поверхности возрастает, однако при этом увеличиваются искажение рельефа и неоднородность энергетического состояния поверхности. Показано, что при обработке с использованием модуля «Плагус» достигаются высокая эффективность очистки и активация поверхности при умеренном уровне искажений рельефа и более однородном энергетическом состоянии поверхности. В результате обеспечивается более высокий уровень воспроизводимости служебных свойств покрытий.

*Ключевые слова:* электродуговая вакуумная ионно-плазменная обработка; поверхностный потенциал; вольт-амперные характеристики; кратковременные коррозионные испытания.

Метод электродуговой вакуумной ионно-плазменной (ЭВИП) обработки позволяет формировать широкую гамму градиентных поверхностных структур на базе конструкционных металлических материалов (КММ), включая покрытия, модифицированные слои или их комбинации, которые можно рассматривать как поверхностный композит КММ-покрытие. В основе технологии ЭВИП обработки лежат такие сложные процессы, как генерация электронно-ионных потоков газометаллической плазмы, формируемых электродуговым методом с первичной энергией ионов 60 эВ, перемещение ионных потоков и

их ускорение в рабочем объеме вакуумной камеры установок, обеспечение ударно-контактного первичного воздействия (бомбардировка) и последующего взаимодействия (осаждение, диффузия) ускоренных высокоэнергетических потоков газометаллической плазмы с обрабатываемой поверхностью [1, 2].

Указанные взаимодействия плазменных потоков с обрабатываемой поверхностью при ЭВИП обработке позволяют осуществлять электронно-ионный нагрев изделий, изменять технологическую наследственность исходной поверхности, ее структуру и свойства. В результате создается поверхностный композит КММ-покрытие с принципиально новым комплексом функциональных свойств [3]. Формируемые таким образом композиты с

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №22-19-00754.

разными структурными сочетаниями состава покрытия и его архитектуры обладают не только высокими характеристиками износостойкости, но и коррозионно-защитной стойкостью.

Сложность процессов, сопровождающих ЭВИП обработку, приводит к радикальным изменениям исходной поверхности, ее морфологии, химического и фазового составов, микротвердости, текстуры, величины и знака остаточных напряжений, величины приведенного поверхностного потенциала ( $U_{п.п}$ , мВ), вольт-амперных характеристик поверхностного слоя. Данные изменения поверхностного слоя оказывают значительное влияние на формирование характеристик качества и надежности деталей и узлов, изготавливаемых из КММ [4,5]. Исследованию этих изменений посвящено множество работ в направлении поиска корреляций указанных выше характеристик с технологическими параметрами ЭВИП обработки и комплексом функциональных свойств.

Так, по величине приведенного поверхностного потенциала можно определить степень реакционной способности поверхности [6]. Увеличение положительного значения  $U_{п.п}$  указывает на рост эффективности ударно-контактного воздействия плазменного потока в результате повышения температуры поверхности и соответственно активизации диффузионных процессов на этой поверхности.

Одной из важных характеристик покрытий является кристаллографическая текстура из-за ее высокой чувствительности к химическому составу и технологии нанесения покрытия. В работе [7] исследовали формирование текстуры полученных ЭВИП методом TiN и ZrN покрытий в зависимости от величины опорного напряжения на подложке. Показано, что при высоких значениях опорного напряжения (-100 В) в TiN покрытиях — формируется выраженная текстура (111), а в ZrN покрытиях — двухкомпонентная (111)+(113) текстура. Снижение опорного напряжения до -10 В приводит к двукратному увеличению твердости покрытий, бестекстурному состоянию TiN покрытий и ослаблению текстуры ZrN покрытий. Предложенный критерий отбора текстурных компонентов основан на предпочтительности ориентацией, обеспечивающих минимальную анизотропию модуля Юнга в плоскости текстурного компонента.

Изменению текстуры TiN покрытий способствует введение в состав данного нитрида алюминия и кремния [8, 9]. При этом выраженная текстура (111), характерная для TiN покрытий, переходит в состояние, близкое к бестекстурному. Исследования влияния силы тока дуги и давления азота на текстуру (Ti,Nb,Me)N покрытий (Me — Zr, Al, V, Cr) показали [10], что при силе тока дуги 60 А и низком давлении азота (0,04 Па) покрытия характеризуются сильной текстурой {110}, которая при повышении давления азота до 0,4 Па заменяется двухкомпонентной текстурой {110}+{111}, но при том же давлении азота и увеличении силы тока дуги до 90 и 150 А текстура {111} становится доминирующей.

Значительное место в исследованиях покрытий занимает изучение влияния на их свойства остаточных напряжений [11—15]. В работе [11] исследовали влияние состава и напряжения смещения на показатели твердости и остаточных напряжений  $TiC_xN_{1-x}$  покрытий, полученных ЭВИП методом. Многокомпонентные покрытия имеют, как правило, неравновесную искаженную структуру и характеризуются сверхвысокими остаточными напряжениями [12, 13]. В противоположность этому многослойные покрытия характеризуются значительно более низким уровнем остаточных напряжений. Так, по данным [14] в многослойных Nb/Mo покрытиях толщиной ~800 мкм уровень остаточных сжимающих напряжений значительно ниже, чем в почти на два порядка более тонких монослойных ниобиевых и молибденовых покрытиях, что связано со взаимной компенсацией термических напряжений разного знака на каждой последующей границе раздела Nb/Mo слоев с существенно различающимися значениями ТКЛР (температурный коэффициент линейного расширения). В работе [15] рассмотрены методические вопросы измерения остаточных напряжений в гетерогенных поверхностных слоях и покрытиях.

Необходимо отметить, что, несмотря на значительный прогресс в исследовании влияния структурно-фазового и напряженного состояний в результате ЭВИП обработки на функциональные свойства изделий, работ, связанных с энергетическими и морфологическими характеристиками поверхностных слоев изделий на стадии подготовки к нанесению покрытий, мало. В значительной сте-

пени это связано с методическими сложностями получения такой информации. В настоящей работе с помощью различных экспериментальных методик исследовали особенности воздействия потоков газометаллической плазмы на обрабатываемую поверхность КММ применительно к процессам ЭВИП обработки.

**Материалы и методы исследования.** В качестве подложки использовали сталь 30ХГСА, которая широко применяется в машиностроении для изготовления разных деталей (валы, оси, зубчатые колеса, фланцы, корпусы обшивки, лопасти компрессорных машин). Финишную операцию ионной очистки поверхности исследуемых образцов проводили в среде несамостоятельного газового разряда аргона, опорное ускоряющее напряжение на подложке  $U_{оп} = -300, -500$  или  $-700$  В. Модельные образцы закреплялись на оснастке на уровне оси катода. В процессе ионной очистки модельные образцы вращались вокруг своей оси и относительно центра барабана электродуговой установки. В связи с тем, что для основной номенклатуры деталей и изделий, поверхность которых требует модифицирования, не допускается нагрев до температур свыше  $200-300$  °С из-за возможных изменений структуры, в АО НИАТ разработан низкотемпературный модуль «Плагус», формирующий газовый поток с энергией ионов около 140 эВ при силе тока нагрузки модуля 1 А, рабочем напряжении 200 В и мощности 200 Вт.

Эффективность технологического воздействия газометаллических плазменных потоков на обрабатываемую поверхность на разных этапах ЭВИП обработки оценивали с помощью вольт-амперных характеристик (ВАХ) с использованием туннельного микроскопа (УМКА) [16]. Энергетические характеристики поверхностного слоя определяли с помощью устройства АЭСП (анализатор энергетического состояния поверхности), разработанного в АО НИАТ [17]. Фиксировали изменение величины поверхностного потенциала  $U_{п.п}$ , зависящей от наличия на поверхности разного рода технологических загрязнений и оксидов, удаляемых при очистке поверхности в процессе ЭВИП обработки [18]. Для экспериментальной оценки химической активности поверхности после этапа подготовки поверхности к нанесению покрытий использовали кратковременные корро-

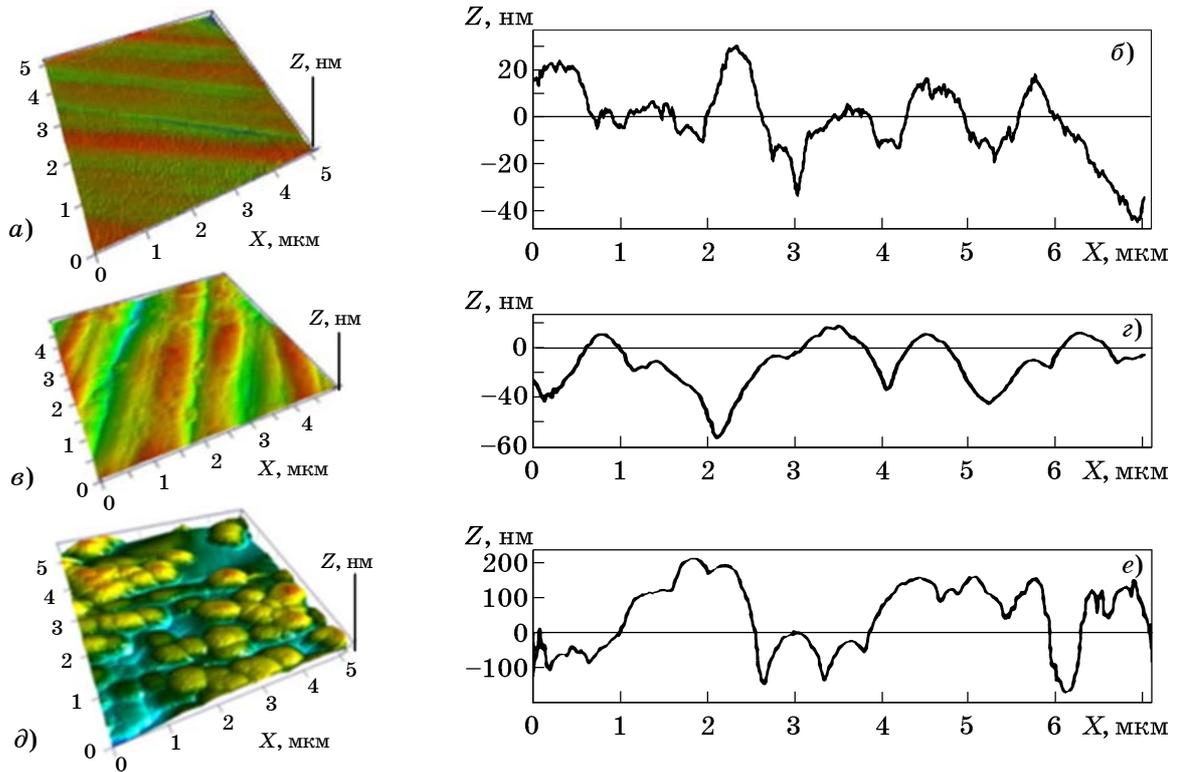
зионные испытания, которые включали выдержку полированных образцов в течение 5—30 мин в 3%-ном растворе NaCl. Об уровне химической активности поверхности судили по степени  $S$  коррозионного поражения поверхности (доля зерен, %, с заметными следами коррозии).

**Результаты исследования и их обсуждение.** Сравнительные измерения поверхностного потенциала, вольт-амперных характеристик и кратковременные коррозионные испытания проводили применительно к двум основным процедурам подготовки поверхности изделий к ЭВИП обработке: с помощью несамостоятельного газового разряда и плазменного газового ускорителя «Плагус».

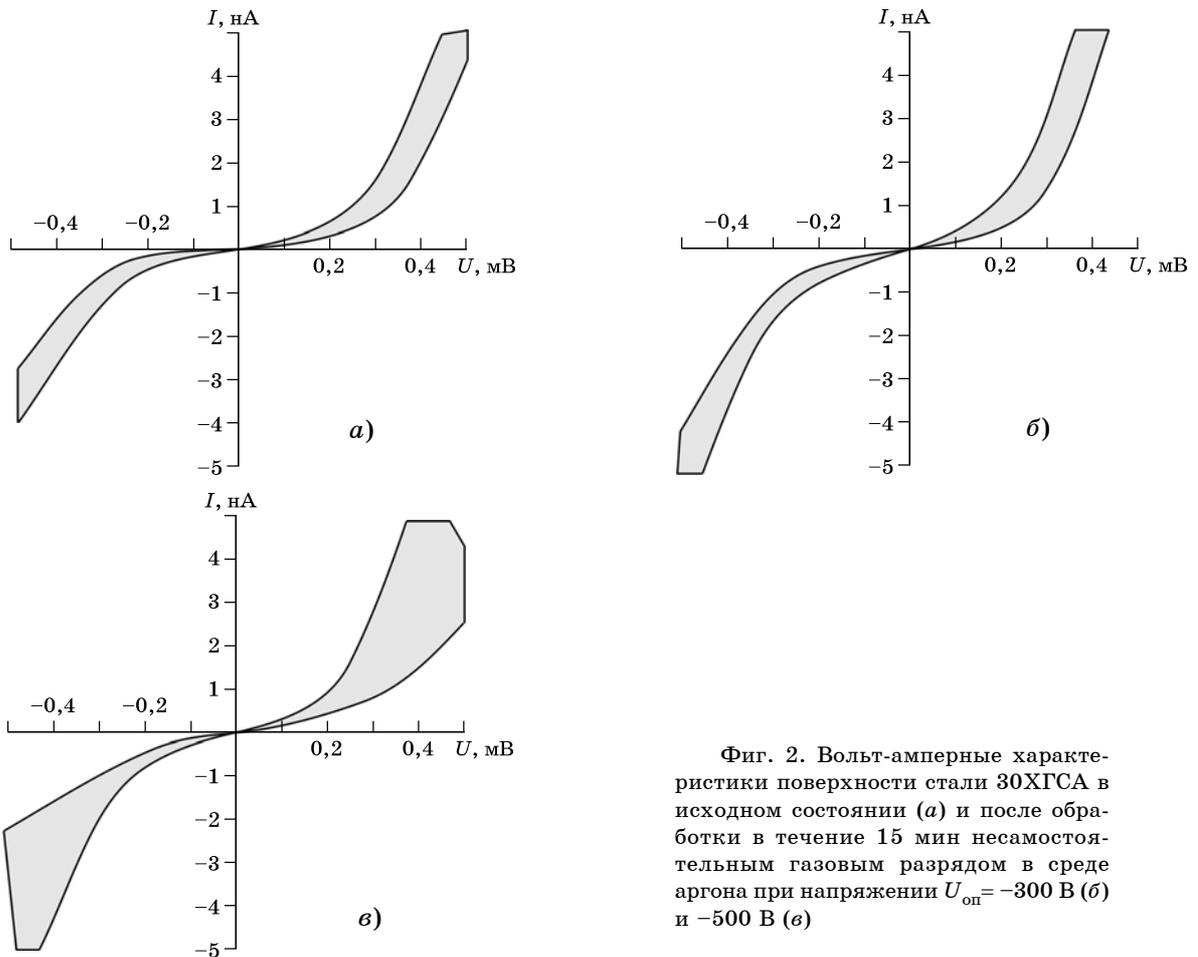
На фиг. 1 приведены данные о рельефе поверхности в исходном состоянии и после обработки несамостоятельным газовым разрядом в среде аргона при  $U_{оп} = -300$  и  $-500$  В. В исходном состоянии поверхность имеет максимальное значение высоты неровностей по профилю скана порядка 30 нм (фиг. 1, а). В процессе очистки поверхности при  $U_{оп} = -300$  В отмечается некоторое сглаживание геометрии ее неровностей до 18 нм (фиг. 1, б). Очистка при  $U_{оп} = -500$  В приводит к радикальному изменению морфологии поверхности, происходит растрыв исходной поверхности, сопровождающийся резким ростом до 100 нм высоты неровностей по профилю (фиг. 1, в).

Характеру изменений структуры рельефа поверхности на фиг. 1 соответствуют измеренные вольт-амперные характеристики (фиг. 2). Очистка поверхности несамостоятельным газовым разрядом при  $U_{оп} = -300$  В не приводит к существенным изменениям вида ВАХ (фиг. 2, б) по сравнению с исходным состоянием (фиг. 2, а). Вероятно, такая процедура очистки мало эффективна, поскольку не приводит к полному удалению оксидной пленки. После очистки поверхности при  $U_{оп} = -500$  В отмечается не только существенное изменение морфологии поверхности (фиг. 1, в), но и принципиальное изменение вида ВАХ (фиг. 2, в): расширение диапазона вариации измеряемых величин, свидетельствующее о неоднородности энергетического состояния поверхности.

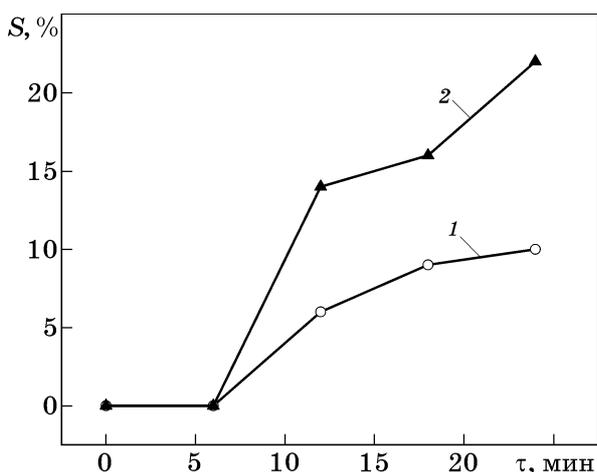
Данные по изменению степени коррозионного поражения в зависимости от режима поверхностной обработки несамостоятельным газовым разрядом представлены на фиг. 3.



Фиг. 1. Рельеф поверхности (а, в, д — 3D-изображение; б, г, е — профилограмма скана) подложки из стали 30XГСА в исходном состоянии (а, б) и после обработки в течение 15 мин несамостоятельным газовым разрядом в среде аргона при напряжении  $U_{\text{оп}} = -300$  В (в, г) и  $-500$  В (д, е)



Фиг. 2. Вольт-амперные характеристики поверхности стали 30XГСА в исходном состоянии (а) и после обработки в течение 15 мин несамостоятельным газовым разрядом в среде аргона при напряжении  $U_{\text{оп}} = -300$  В (б) и  $-500$  В (в)

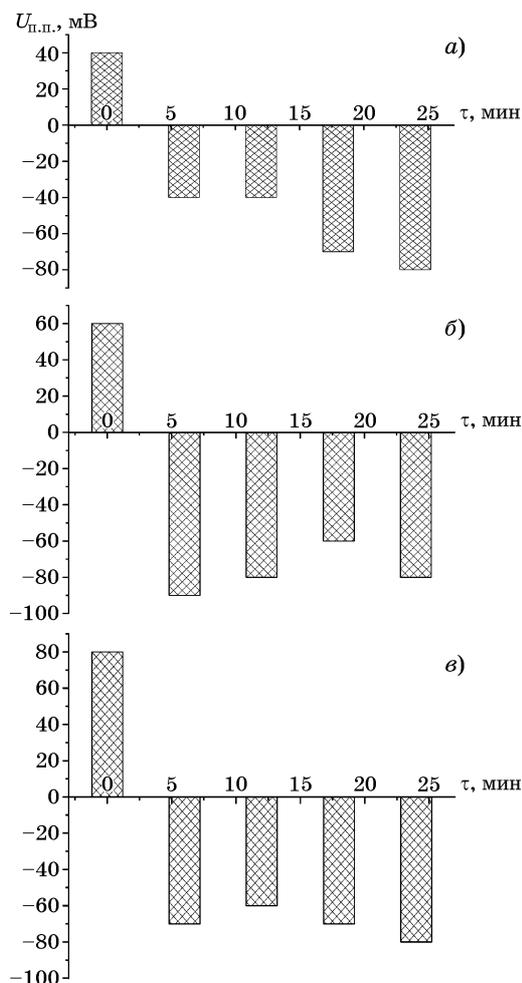


Фиг. 3. Степень  $S$  коррозионного поражения поверхности стали 30ХГСА в зависимости от длительности  $\tau$  выдержки в коррозионной среде после обработки в течение 15 мин несамостоятельным газовым разрядом при  $U_{\text{оп}} = -300$  В (1) и  $-500$  В (2)

Обработка поверхности при  $U_{\text{оп}} = -500$  В по сравнению с  $U_{\text{оп}} = -300$  В дает наибольший положительный эффект по ее очистке и активации.

При измерении приведенного поверхностного потенциала  $U_{\text{п.п}}$  после обработки несамостоятельным газовым разрядом при  $U_{\text{оп}} = -300$  В получено значение  $U_{\text{п.п}}$  (фиг. 4, а), аналогичное значению в исходном состоянии (+45 мВ). При  $U_{\text{оп}} = -500$  В отмечается увеличение  $U_{\text{п.п}}$  до +60 мВ (фиг. 4, б), что свидетельствует об эффективном удалении оксидов, а при  $U_{\text{оп}} = -700$  В поверхностный потенциал возрос до +80 мВ (фиг. 4, в). Таким образом, наиболее эффективна очистка в среде несамостоятельного газового разряда при  $U_{\text{оп}} = -700$  В, так как именно в этом случае значение показателя  $U_{\text{п.п}}$  в зоне положительных значений наиболее высокое.

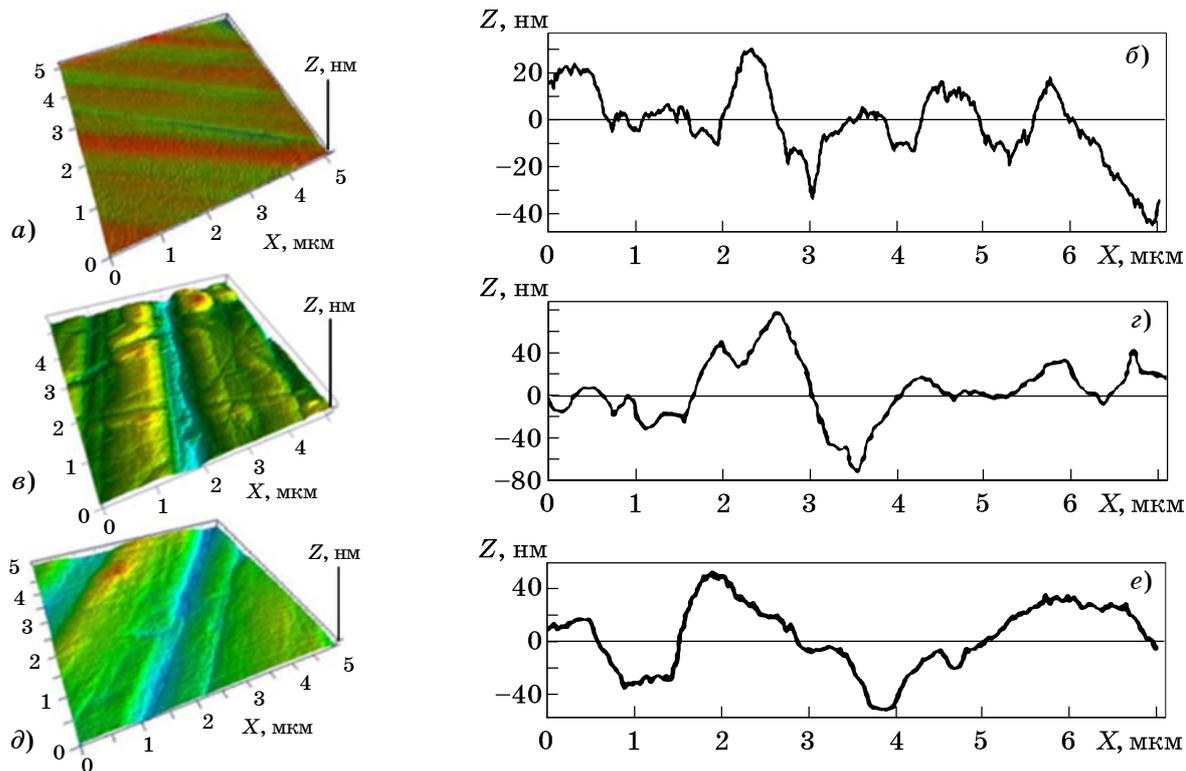
На фиг. 5, а–е приведены характеристики рельефа поверхности исследуемого модельного образца 30ХГСА в исходном состоянии и после обработки с использованием модуля «Плагус» при  $U_{\text{оп}} = 0$  В и  $-100$  В. В отличие от обработки несамостоятельным разрядом, когда с увеличением опорного напряжения максимальные отклонения рельефа возрастали (см. фиг. 1), при обработке с использованием модуля «Плагус» отмечается немонотонная зависимость отклонений рельефа от величины опорного напряжения. При обработке с использованием модуля «Плагус» в отсутствие опорного напряжения



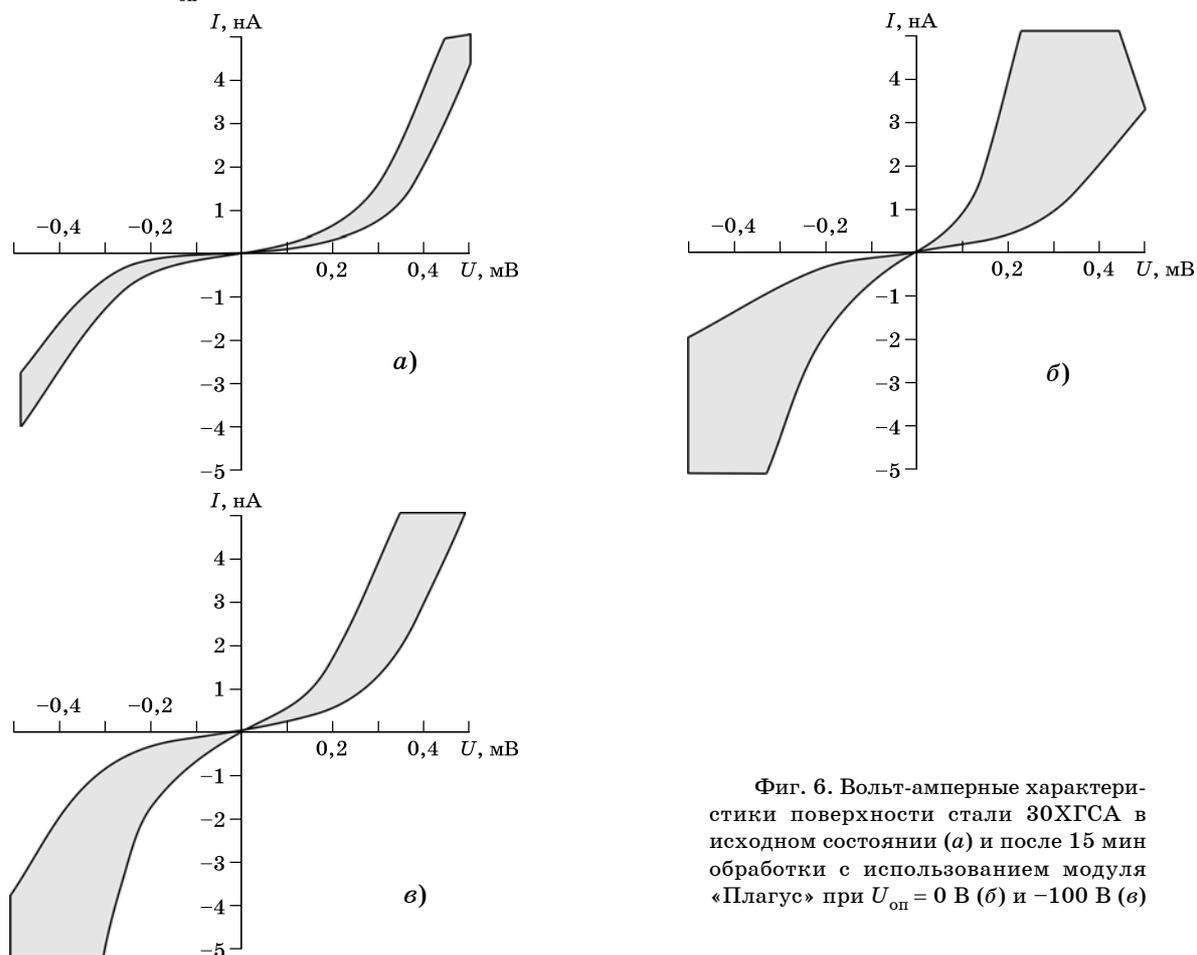
Фиг. 4. Изменение величины поверхностного потенциала стали 30ХГСА в зависимости от длительности выдержки в коррозионной среде ее образцов, обработанных несамостоятельным газовым разрядом в течение 15 мин при  $U_{\text{оп}} = -300$  В (а),  $-500$  В (б) и  $-700$  В (в)

отклонение рельефа максимальное (80 нм, см. фиг. 5, з). При  $U_{\text{оп}} = -100$  В отклонение рельефа снижается до 40 нм (фиг. 5, е), что незначительно больше, чем в исходном состоянии (30 нм, фиг. 5, б).

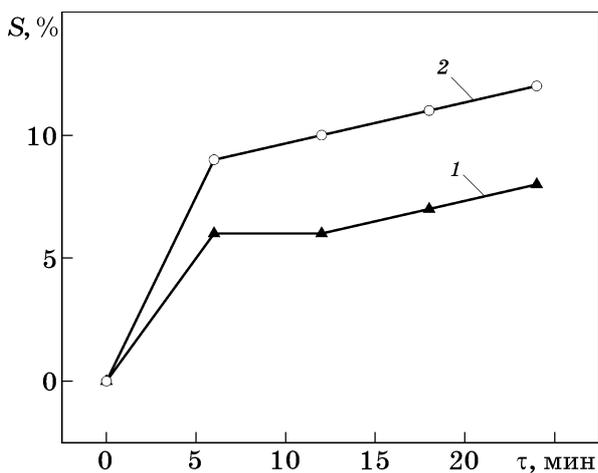
Аналогичное поведение демонстрируют вольт-амперные характеристики (фиг. 6). Вольт-амперные характеристики после обработки с использованием модуля «Плагус» в случае отсутствия опорного напряжения показывают расширение диапазона вариации измеряемых величин (фиг. 6, б), свидетельствующее о неоднородности энергетического состояния поверхности. При величине опорного напряжения  $-100$  В диапазон вариации измеряемых величин уменьшается (фиг. 6, в), что свидетельствует о более однородном энергетическом состоянии повер-



Фиг. 5. Рельеф поверхности (а, в, д — 3D-изображение; б, г, е — профилограмма скана) подложки из стали 30X1ГСА в исходном состоянии (а, б) и после обработки в течение 15 мин с использованием модуля «Плагус» при  $U_{\text{от}} = 0$  В (в, г) и  $-100$  В (д, е)



Фиг. 6. Вольт-амперные характеристики поверхности стали 30X1ГСА в исходном состоянии (а) и после 15 мин обработки с использованием модуля «Плагус» при  $U_{\text{от}} = 0$  В (б) и  $-100$  В (в)

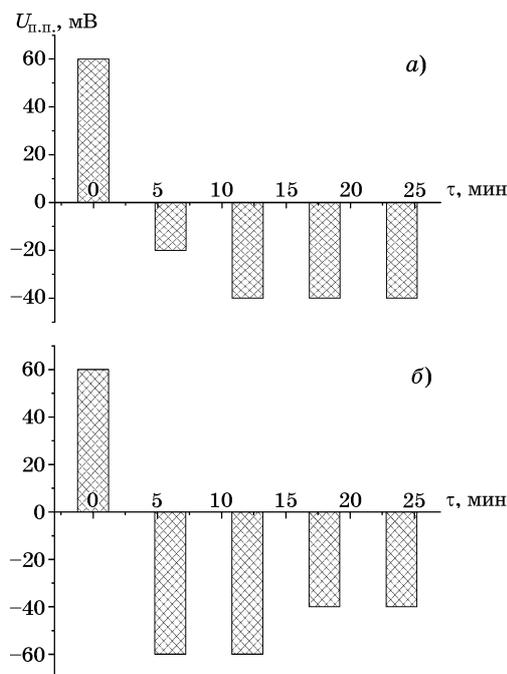


Фиг. 7. Степень  $S$  коррозионного поражения поверхности стали 30XГСА в зависимости от длительности выдержки в коррозионной среде после обработки в течение 15 мин с использованием модуля «Плагус» при  $U_{\text{оп}} = 0$  В (1) и  $-100$  В (2)

хности. В то же время степень коррозионного поражения поверхности после обработки с использованием модуля «Плагус» при  $U_{\text{оп}} = -100$  В показывает существенно более высокую активацию поверхности по сравнению с обработкой при  $U_{\text{оп}} = 0$  В (фиг. 7). При этом значение  $U_{\text{п.п}}$  после 6 мин выдержки в коррозионной среде снижается до  $-60$  эВ (фиг. 8, б), что также свидетельствует об эффективности применения данного режима по сравнению с предыдущим, при котором эта величина составляла  $-20$  эВ (фиг. 8, а).

Таким образом, демонстрируется высокая эффективность обработки поверхности изделия с применением модуля «Плагус». Наряду с высоким уровнем очистки и активации поверхности при этом обеспечиваются однородность энергетического состояния и минимальный уровень искажения поверхности. Последнее обстоятельство указывает на высокий уровень воспроизводимости служебных свойств покрытий, наносимых с использованием модуля «Плагус».

**Выводы.** 1. Эффективность технологического воздействия газометаллических плазменных потоков на обрабатываемую поверхность оценивали с помощью измерения показателей поверхностного рельефа, вольт-амперных характеристик, величины поверхностного потенциала, а также с помощью кратковременных коррозионных испытаний для экспериментального определения химической активности поверхности.



Фиг. 8. Изменение величины поверхностного потенциала стали 30XГСА в зависимости от длительности выдержки в коррозионной среде ее образцов, обработанных в течение 15 мин с использованием модуля «Плагус» при  $U_{\text{оп}} = 0$  В (а) и  $-100$  В (б)

2. При обработке стали 30XГСА несамостоятельным разрядом с увеличением опорного напряжения выявлено повышение эффективности очистки поверхности, однако при этом возрастают отклонения рельефа и неоднородность энергетического состояния поверхности.

3. При обработке с использованием модуля «Плагус» удалось получить высокую эффективность очистки и активации поверхности в сочетании с умеренным уровнем отклонений рельефа и более однородным энергетическим состоянием поверхности, что обеспечивает более высокий уровень воспроизводимости служебных свойств покрытий.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корсунов, К.А. Защитное покрытие TiZrN в авиадвигателестроении / К.А. Корсунов, Е.А. Ашихмина // Вестник двигателестроения. 2007. №1. С. 110—112.
2. Табаков, В.П. Определение механических характеристик износостойких ионно-плазменных покрытий на основе нитрида титана / В.П. Табаков, А.В. Чихранов // Изв. Самар. науч. центра РАН. 2010. Т. 12. № 4. С. 292—297.
3. Петров, Л.М. Технологическое обеспечение ресурса и надежности силовых металлических деталей планера самолета методами упрочняющей поверхностной обработки с обеспечением контролируемой технологической наследственности поверхностного

- слоя / Л.М.Петров, А.В. Коваленко, А.Н. Смирнова, Ю.С. Румянцев, К.В. Григорович, Г.С. Спрыгин // *Авиац. Пром-сть*. 2021. №2. С.36—44.
4. *Табаков, В.П.* Работоспособность инструмента с износостойкими покрытиями на основе сложных нитридов и карбонитридов титана / В.П. Табаков. — Ульяновск: УЛГТУ, 1998. 123 с.
  5. *Колесников, В.И.* Структурные аспекты износостойкости вакуумных ионно-плазменных покрытий / В.И. Колесников, О.В.Кудряков, И.Ю. Забияка // *Физическая мезомеханика*. 2020. Т.23. №1. С. 62—77.
  6. *Петров, Л.М.* Комплексная оценка качества формирования ионно-вакуумных покрытий и диффузионного модифицирования поверхности деталей и изделий авиационной техники / Л.М. Петров, С.Я. Бецофен, Ю.М. Тарасов, А.И. Чернявский, С.М. Сарычев, С.Б. Иванчук // *Авиац. пром-сть*. 2003. №4. С. 53.
  7. *Бецофен, С.Я.* Влияние параметров ионно-плазменного процесса на текстуру и свойства TiN и ZrN покрытий / С.Я. Бецофен, А.А. Ашмарин, Л.М. Петров, И.А. Грушин, М.А. Лебедев // *Деформация и разрушение материалов*. 2021. №4. С.2—9.
  8. *Yoo, Yun Ha.* Corrosion behavior of TiN, TiAlN, TiAlSiN thin films deposited on tool steel in the 3.5 wt.% NaCl solution / Yun Ha Yoo, Diem Phuong Le, Jung Gu Kim, Sun Kyu Kim, Pham Van Vinh // *Thin Solid Films*. 2008. V.516. P. 3544—3548.
  9. *Chang, Chi-Lung.* Microstructure, corrosion and tribological behaviors of TiAlSiN coatings deposited by cathodic arc plasma deposition / Chi-Lung Chang, Jyh-Wei Lee, Ming-Don Tseng // *Thin Solid Films* 2009. V. 517. P. 5231—5236.
  10. *Бецофен, С.Я.* Исследование фазового состава и структуры многокомпонентных вакуумных ионно-плазменных покрытий (Ti,Nb,Me)N и (Zr,Nb)N(C) в зависимости от их химического состава и параметров технологии / С.Я. Бецофен, В.В. Плихунов, Л.М. Петров, И.О. Банных // *Авиац. пром-сть*. 2007. №4. С. 9—15.
  11. *Karlsson, L.* Influence of residual stresses on the mechanicals properties of  $TiC_xN_{1-x}$  ( $x = 0, 0.15, 0.45$ ) thin films deposited by arc evaporation / L. Karlsson, L. Hultman, J. -E. Sundgren // *Thin Solid Films*. 2000. V.371. P. 167—177.
  12. *Hasegawa, H.*  $Ti_{1-x}Al_xN$ ,  $Ti_{1-x}Zr_xN$  and  $Ti_{1-x}Cr_xN$  films synthesized by the AIP method / H. Hasegawa, A. Kimura, T. Suzuki // *Surf. Coat. Technol.* 2000. V.132. P. 76—79.
  13. *Leoni, M.* (Ti, Cr)N and Ti/TiN PVD coatings on 304 stainless steel substrates:Texture and residual stress / M. Leoni, P.Scardi, S.Rossi [et al.] // *Thin Solid Films*. 1999. V. 345. P. 263—269.
  14. *Бецофен, С.Я.* Исследование формирования текстуры и остаточных напряжений в магнетронных Mo, Nb и Nb/Mo покрытиях / С.Я. Бецофен, А.А. Лозован, А.С. Ленковец, А.А. Лабутин, И.А. Грушин // *Металлы*. 2021. №4. С. 87—98. — (S.Ya. Betsofen, A.A. Lozovan, A.S. Lenkovets, A.A. Labutin, I.A. Grushin, «Texture and residual stresses in Mo, Nb, and Nb/Mo magnetron coatings». *Russian Metallurgy (Metally)*. 2021. №7. P.883—891.)
  15. *Ашмарин, А.А.* Остаточные напряжения в поверхностных слоях с градиентной структурой / А.А. Ашмарин, С.Я. Бецофен, А.А. Лозован, М.А. Лебедев // *Деформация и разрушение материалов*. 2022. №2. С. 18—26.
  16. *Плихунов, В.В.* Технологическая наследственность поверхностного слоя конструкционных металлических материалов, формируемая под воздействием газометаллических плазменных потоков / В.В.Плихунов, Л.М. Петров, К.В. Григорович, С.Б. Иванчук, А.М. Арсенкин, Г.С. Спрыгин, А.Н. Смирнова // *Фундаментальные исследования и инновационные технологии в машиностроении* : тр. IV междунар. науч. конф. 24—26 ноября 2015. — М. : ИМАШ РАН. 2015. С.204—207.
  17. *Петров, Л.М.* Определение энергетического состояния поверхности конструкционных металлических материалов после технологических воздействий / Л.М. Петров, В.В. Плихунов // *Авиац. пром-сть*. 2012. №1. С. 22—27.
  18. Пат. RU 2471198: МПК G01R29/12. Способ определения контактной разности потенциалов и устройство для его осуществления / Муш В. И., Плихунов В.В., Петров Л.М. ; патентообладатель ОАО «Нац. ин-т авиац. технологий». — № 2011136736/28; заявл. 06.09.2011; опубл. 27.12.2012.

УДК 669.046.516

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭКЗОГЕННЫХ НАНОФАЗ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ С ОЛОВОМ И СУРЬМОЙ В РАСПЛАВАХ КОБАЛЬТА.

### II. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И ПЛОТНОСТЬ<sup>1,2</sup>

©2023 г. С.Н. Анучкин, В.Т. Бурцев, А.В. Самохин

ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва  
E-mail: AnuchkinSN@yandex.ru; burtsev@imet.ac.ru

Поступила в редакцию 27 июля 2022 г.

После доработки 19 сентября 2022 г. принята к публикации 30 сентября 2022 г.

Методом большой капли исследованы поверхностное натяжение и плотность расплавов Co-Sn и Co-Sb с введенными наночастицами  $Al_2O_3$  ( $d_{ср}=41$  нм). Выявлено связанное с этим изменение структурных свойств металла, в частности инверсия температурного коэффициента поверхностного натяжения. В рамках квазихимической теории металлических расплавов рассмотрено влияние образующихся ансамблей Co + ( $Al_2O_3$ -Sn/Sb) на плотность расплавов. Так, если для системы Co-Sn- $Al_2O_3$  разрыхленность, как правило, уменьшается, то в системе Co-Sb- $Al_2O_3$ , наоборот, она увеличивается. Это свидетельствует о разном влиянии ансамблей Co+( $Al_2O_3$ -Sn) и Co+( $Al_2O_3$ -Sb) на изменение кластерного строения расплава и его поверхностных свойств.

*Ключевые слова:* экзогенные наночастицы; оксид алюминия; примеси цветных металлов; расплавы на основе кобальта; олово; сурьма; поверхностное натяжение; плотность.

Для развития физико-химических основ взаимодействия экзогенных наноразмерных частиц тугоплавких фаз (НЧТФ) с высокотемпературными металлическими расплавами триады железа необходимы новые знания об их влиянии на структурные свойства последних. При этом достаточно большое число литературных источников посвящено процессам инокулирования с использованием ультрадисперсных или наноразмерных порошков в сплавах триады железа. Краткий обзор литературных данных по этой тематике представлен в части I нашей статьи [1]. Рассмотренные данные подтверждают актуальность использования НЧТФ для повышения служебных свойств изделий. Однако в них недостаточно сведений о влиянии НЧТФ на физико-химические и в том числе структурные свойства металлических расплавов триады железа. Также в данных

работах практически отсутствует рассмотрение взаимодействия НЧТФ с поверхностно-активными веществами (ПАВ) в расплавах и возможного влияния этого взаимодействия на перераспределение НЧТФ в металле. Например, в работе [2] предположили, что при переходе в металл сварочной ванны наночастицы адсорбируют на своей поверхности ПАВ – кислород, серу или другие соединения. По мнению авторов [2] под влиянием циркуляционного течения сформированные комплексы НЧТФ-ПАВ распределяются в периферийной области сварочной ванны и в охлажденном слое формируют кластеры, служащие дополнительными центрами кристаллизации, что способствует как модифицированию наплавленного металла, так и повышению его эксплуатационных свойств. В работе [3] проведено численное моделирование процесса модифицирования поверхностного слоя металла НЧТФ с помощью импульсного лазерного излучения при разных количествах ПАВ в металле. В результате показано, что ПАВ существенно влияют на процессы модифицирования и что обработ-

<sup>1</sup>См. часть I. Гетерофазное взаимодействие // Металлы. 2022. №5. С. 68—75.

<sup>2</sup>Работа выполнена по государственному заданию № 075-00715-22-00.

ка поверхности металла с учетом присутствия ПАВ в расплаве может способствовать проникновению большого количества модифицирующих частиц на значительную глубину. Как следствие, это должно привести к измельчению структурных составляющих затвердевшего металла и повышению его однородности.

Отметим, что весьма обширна литература, посвященная взаимодействию НЧТФ с ПАВ в водных и органических растворах [4–8]. Например, в работе [4] исследовали адсорбцию анионного ПАВ — додецилбензолсульфоната натрия из водного раствора на гидрофильной поверхности наночастиц оксидов алюминия и железа. Показано, что наиболее вероятным механизмом адсорбции является адсорбция молекул ПАВ всей своей длиной на начальной стадии процесса и самоассоциация ПАВ с образованием полумицеллярных агрегатов на последующих стадиях. Численное моделирование процесса зарождения и роста наночастиц в присутствии ПАВ, проведенное в работе [5], показало, что молекулы ПАВ адсорбируются на поверхности наночастиц и замедляют их рост в пересыщенном растворе. Также показано, что при увеличении концентрации ПАВ уменьшается средний размер частиц, увеличивается их число и сокращается ширина распределения.

Ранее нами были изучены структурные свойства расплавов Fe-Sn [9], Fe-Sb [10] и Ni-Sn [11] после гетерофазного взаимодействия НЧТФ ( $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ , TiN и  $MgAl_2O_4$ ) с примесями цветных металлов (ПЦМ). Исследования методом большой капли поверхностного натяжения и плотности расплава показали, что введение НЧТФ в большинстве случаев привело к инверсии температурного коэффициента поверхностного натяжения и изменению степени разрыхленности (компрессии/декомпрессии) расплава. С позиций квазихимической теории металлических расплавов это свидетельствует о разном влиянии ансамблей  $Me+(НЧТФ-ПЦМ)$  на кластерное строение расплава и его поверхностные свойства.

Таким образом, очевидна необходимость дальнейших исследований физико-химических закономерностей взаимодействия НЧТФ с ПАВ в расплавах триады железа и влияния данного взаимодействия на изменение структурных свойств. Это позволит более

полно оценить влияние НЧТФ на улучшенные свойства металла в результате как процессов инокулирования при кристаллизации металла, так и рафинирования расплава от вредных ПАВ-примесей, в том числе и от проявляющих поверхностно-активные свойства ПЦМ.

В части I данной работы [1] изучалось гетерофазное взаимодействие НЧТФ  $Al_2O_3$  ( $d_{cp}=41$  нм) с ПАВ (ПЦМ — Sn или Sb) в расплавах кобальта и экспериментально подтверждена гипотеза об адсорбционном механизме взаимодействия НЧТФ с ПЦМ, проявляющими поверхностно-активные свойства в расплаве кобальта. При исследовании кинетики рафинирования модельных сплавов<sup>3</sup> Co-Sn(0,0551%) и Co-Sb(0,0502%) получены следующие значения степени удаления олова и сурьмы: до 30 отн.% Sn в системе Co-Sn- $Al_2O_3$  и до 26 отн.% Sb в системе Co-Sb- $Al_2O_3$  при изотермической выдержке от 1 до 40 мин. Показано, что удаление ПЦМ с учетом результатов термодинамического анализа и опытов без введения НЧТФ — следствие образования ансамблей  $Co+(Al_2O_3-Sn$  или  $Sb)$ , которые при удалении на границу раздела фаз Ме-газ/шлак/огнеупор взаимодействуют с капиллярным огнеупорным материалом (подробно см. в работе [1]). При удалении из металла части ансамблей реализуется процесс его рафинирования от вредных ПАВ, а остающаяся часть ансамблей будет влиять на структурные свойства расплавов.

Настоящая работа — продолжение исследований взаимодействия НЧТФ с модельными расплавами триады железа, и ее цель — изучение влияния гипотетических ансамблей, образовавшихся при гетерофазном взаимодействии НЧТФ с ПАВ, на структурные свойства расплавов кобальта. Оценка влияния ансамблей на изменение поверхностного натяжения и плотности расплава рассматривается как доказательство присутствия НЧТФ в металле и участия в процессах адсорбции/десорбции олова или сурьмы при их взаимодействии с НЧТФ.

**Материалы и методика исследования.** Влияние ансамблей на изменение структурных свойств расплава изучали на образцах металла, использованных при исследовании гетерофазного взаимодействия НЧТФ с ПАВ

<sup>3</sup>Здесь и далее в статье содержание элементов в мас. %.

(ПЦМ) в вакуумной индукционной печи (ВИП). Приведем краткое описание процесса выплавки образцов из ч. I [1]. В исследовании использовали полученные плазменно-химическим методом НЧТФ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с удельной поверхностью  $36,4 \text{ м}^2/\text{г}$  и средним размером частиц  $d_{\text{ср}} = 41 \text{ нм}$ . После приготовления композиционного материала  $\text{Co}(97,5\%) + \text{Al}_2\text{O}_3(2,5\%)$  в планетарной мельнице его брикетировали и рафинировали от кислорода в среде водорода при  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Гетерофазное взаимодействие НЧТФ с ПЦМ (Sn или Sb) в модельных расплавах  $\text{Co-Sn}(0,0551\%)$  и  $\text{Co-Sb}(0,0502\%)$  реализовано в ВИП в смеси газов ( $\text{He} + 10\% \text{ H}_2$ ) при давлении  $0,2 \text{ МПа}$ . Брикет с НЧТФ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  вводили без нарушения герметичности печи, далее следовали изотермическая выдержка от 60 до 2400 с (в зависимости от опыта) и кристаллизация металла со скоростью  $50 \text{ }^\circ\text{C}/\text{с}$ . Средняя температура эксперимента составила  $1580 \text{ }^\circ\text{C}$ . Содержание олова и сурьмы после опытов определяли на атомно-эмиссионном спектрографе с индуктивно-связанной плазмой.

Структурные свойства образцов после гетерофазного взаимодействия изучали, исследуя поверхностное натяжение ( $\sigma$ ) и плотность ( $\rho$ ) расплава методом большой капли с принудительным образованием капли жидкого металла в вакуумной печи сопротивления с графитовым нагревателем. Печь с образцом металла массой  $10 \text{ г}$  юстировали с помощью теодолита FET 500. При давлении  $p_{\text{Ar}} = 0,1 \text{ МПа}$  с помощью цифрового фотоаппарата фиксировали: плавление образца, формирование капли и ее равновесные положения в ходе нагрева каждые  $20\text{--}25 \text{ }^\circ\text{C}$  вплоть до  $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ . Полученные изображения обрабатывали с помощью ПО Drop ([12], расчет по методу Лапласа). Теория и практика метода представлены в работе [13]. Погрешность в определении  $\sigma$  и  $\rho$  не превышала  $1,5\%$  и  $0,5\%$ , соответственно.

**Результаты опытов и их обсуждение.** Опыты проведены с материалами пяти составов: Co; Co-Sn(0,0530%); Co-Sb(0,0480%); Co-Sn- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (41 нм) и Co-Sb- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (41 нм). Всего проанализировано около 400 фотографий жидкой капли. Полученные уравнения и результаты расчетов по ним приведены в таблице. По данным о плотности  $\rho$  расплавов всех серий опытов оценивали степень разрыхленности  $\beta$  (компрессии/декомпрессии) при повышении температуры  $T$  на  $100 \text{ К}$ :  $\beta = (\rho^{1823} - \rho^{1923}) / \rho^{1823}$ , отн. %.

**Поверхностное натяжение.** Приведенные в таблице экспериментальные данные о поверхностном натяжении для ряда опытов с кобальтом и системами Co-Sn(0,053%) и Co-Sb(0,048%) представлены в виде политерм на фиг. 1 и 2. В кобальте содержание кислорода  $[\text{O}] = 0,0012\%$ , а в системах Co-Sn и Co-Sb —  $0,0014$  и  $0,0019\%$ . Опыты с кобальтом проводили, используя газовые фазы  $\text{He} + 10\% \text{ H}_2$  и Ar при давлении  $0,1 \text{ МПа}$ , а опыты с системами Co-Sn и Co-Sb — только в среде Ar при том же давлении. Результаты показали, что присутствие ПЦМ в кобальте привело к уменьшению значений  $\sigma$  при  $1873 \text{ К}$  на  $5,6$  и  $8,7$  отн.% соответственно в системах Co-Sn и Co-Sb ( $1848 \text{ мН/м}$  — Co,  $1745 \text{ мН/м}$  — Co-Sn и  $1688 \text{ мН/м}$  — Co-Sb). Это подтверждает, что ПЦМ (Sn и Sb) в расплавах кобальта, как и в расплавах железа или никеля, проявляют поверхностно-активные свойства — понижают поверхностное натяжение.

Для подтверждения надежности полученных данных на фиг. 2 наряду с нашими данными представлены результаты по кобальту из ряда источников ([14, 15]). Уравнение, описывающее прямую 1 на фиг. 2, получено В.Ж. Кеене [15] путем объединения результатов 24 работ разных авторов. Отметим удовлетворительное согласие наших данных с литературными результатами. Коэффициент  $\partial\sigma/\partial T = -0,28$  (опыт 1-1) и  $-0,31$  (опыт 1-2); его значение также удовлетворительно совпадает с литературными данными [14, 15] (от  $-0,17$  до  $-0,49$ ) и значением в уравнении Кеене ( $-0,34$ ) [15], а разброс данных объясняется различием методик исследований в указанных работах и влиянием аппаратных факторов.

Литературные источники о поверхностном натяжении расплавов Co-Sn и Co-Sb (далее Co-Sn/Sb) немногочисленны и относятся к высоким концентрациям ПЦМ в металле. Например, в работе [16] исследовали поверхностное натяжение расплава Co-Sn при содержании  $10\text{--}100 \text{ ат.}\%$  Sn. Отмечено, что добавление  $10 \text{ ат.}\%$  Sn приводит к резкому уменьшению значений  $\sigma$  с  $1885$  до  $1150 \text{ мН/м}$ , что также подтверждает поверхностно-активные свойства олова. Данных о влиянии примесных содержаний олова или сурьмы на величину  $\sigma$  расплавов кобальта в литературе не найдено.

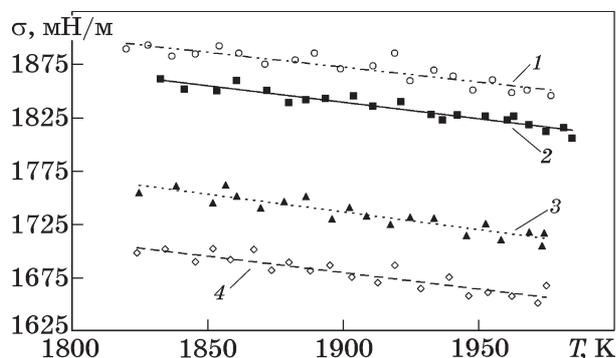
На фиг.3 представили типичные политермы поверхностного натяжения для систем

**Результаты измерения поверхностного натяжения  $\sigma$  и плотности  $\rho$  систем на основе кобальта после гетерофазного взаимодействия НЧТФ с ПЦМ при разной длительности выдержки  $\tau$  в ВИП**

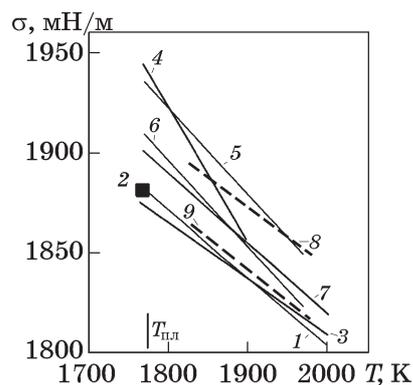
Серия и номер опыта	Система	$\tau$ , с	Sn или Sb, %	$\sigma = f(T)$	$\sigma^{1873K}$	$\rho = f(T)$	$\rho^{1873K}$	$\beta$ , отн. %
				мН/м		г/см <sup>3</sup>		
1-1	Co <sup>1*</sup>	1200	—	2405–0,280T	1881	8,839–0,00070T	7,53	0,93
1-2	Co <sup>2*</sup>	1200	—	2431–0,311T	1848	8,886–0,00073T	7,52	0,97
2-1	Co-Sn	1200	0,053	2371–0,334T	1745	9,211–0,00085T	7,62	1,11
3-1	Co-Sn-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (41 нм)	60	0,047	1956–0,133T	1707	9,233–0,00086T	7,62	1,12
3-2		180	0,042	2049–0,172T	1727	9,046–0,00079T	7,57	1,04
3-3		300	0,043	1921–0,097T	1739	8,543–0,00051T	7,59	0,67
3-4		600	0,039	1855–0,059T	1744	8,686–0,00059T	7,58	0,78
3-5		900	0,042	1612+0,079T	1760	9,345–0,00090T	7,66	1,17
3-6		1200	0,040	1512+0,124T	1744	9,324–0,00087T	7,69	1,12
3-7		1800	0,039	1458+0,170T	1776	9,041–0,00075T	7,64	0,98
3-8		2400	0,038	1613+0,097T	1795	9,201–0,00082T	7,67	1,06
4-1	Co-Sb	1200	0,048	2267–0,309T	1688	9,086–0,00085T	7,49	1,13
5-1	Co-Sb-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (41 нм)	60	0,040	1923–0,121T	1696	9,118–0,00088T	7,47	1,17
5-2		180	0,041	1927–0,107T	1727	9,222–0,00090T	7,54	1,19
5-3		300	0,039	1500+0,122T	1729	9,725–0,00115T	7,57	1,51
5-4		600	0,037	1249+0,245T	1708	9,426–0,00096T	7,63	1,25
5-5		900	0,038	1352+0,196T	1719	9,244–0,00089T	7,58	1,17
5-6		1200	0,039	1330+0,218T	1738	8,918–0,00072T	7,57	0,95
5-7		1800	0,038	1541+0,112T	1751	9,390–0,00092T	7,67	1,19
5-8		2400	0,037	1675+0,054T	1776	9,431–0,00093T	7,69	1,20

<sup>1\*</sup>Опыт проводился в среде смеси газов (He+10% H<sub>2</sub>).

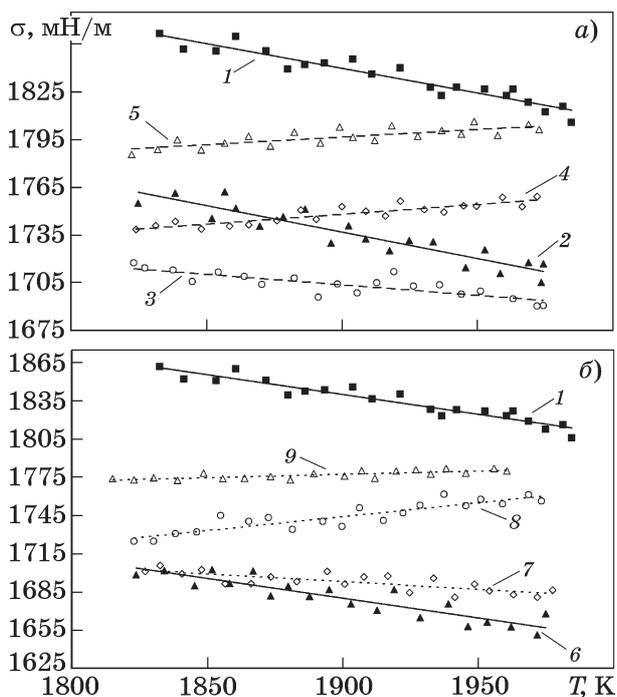
<sup>2\*</sup>Опыт проводился в среде высокочистого аргона.



Фиг. 1. Политермы поверхностного натяжения расплавов (см. таблицу): 1 — Co в среде He+10% H<sub>2</sub> (опыт 1-1); 2 — Co в среде Ar (опыт 1-2); 3 — Co-Sn(0,053%) (опыт 2-1); 4 — Co-Sb (0,048%) (опыт 4-1)



Фиг. 2. Политермы поверхностного натяжения кобальта: 1–7 — по литературным данным [14, 15] (уравнения: 1 — Keene; 2 — Vinet; 3 — Egrу; 4 — Lee; 5, 6 — Brooks; 7 — Mills); 8, 9 — результаты нашей работы (8 — Co в среде He+10% H<sub>2</sub> (опыт 1-1); 9 — Co в среде Ar (опыт 1-2))

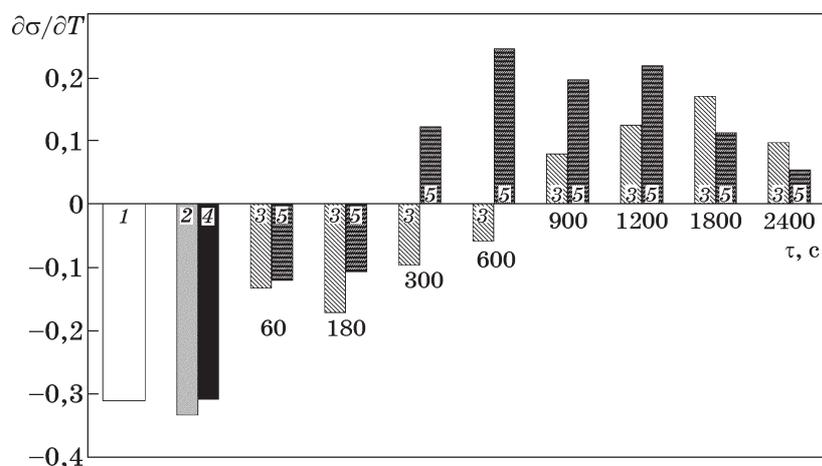


Фиг. 3. Политермы поверхностного натяжения систем  $\text{Co-Sn-Al}_2\text{O}_3$  (а) и  $\text{Co-Sb-Al}_2\text{O}_3$  (б) после гетерофазного взаимодействия при разной длительности выдержки в ВИП (см. таблицу): 1 —  $\text{Co}$  (опыт 1-2); 2 —  $\text{Co-Sn}(0,053\%)$  (опыт 2-1); 3–5 —  $\text{Co-Sn-Al}_2\text{O}_3$  с выдержками в течение 60, 1200 и 2400 с соответственно (опыты 3-1, 3-6 и 3-8); 6 —  $\text{Co-Sb}(0,048\%)$  (опыт 4-1); 7–9 —  $\text{Co-Sb-Al}_2\text{O}_3$  с выдержками в течение 60, 1200 и 2400 с соответственно (опыты 5-1, 5-6 и 5-8)

$\text{Co-Sn/Sb}$  после введения НЧТФ  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . С целью сравнения влияния длительности  $\tau$  гетерофазного взаимодействия в ВИП (см. первый этап исследования [1]) на фиг. 3 зависимости представили при минимальном, про-

межуточном и максимальном значениях  $\tau$  в ВИП (60, 1200 и 2400 с, см. в таблице). Анализ результатов показал следующее. Во-первых, введение НЧТФ приводит к инверсии значений  $\partial\sigma/\partial T$ , т.е. к существенному изменению поверхностных свойств расплавов. Во-вторых, отмечается разнонаправленное изменение поверхностного натяжения систем  $\text{Co-Sn/Sb-Al}_2\text{O}_3$  при увеличении длительности выдержки в ВИП. При 1873 К в расплавах  $\text{Co-Sn-Al}_2\text{O}_3$  при малых значениях  $\tau$  поверхностное натяжение уменьшается на 2,2 отн. % (1707 мН/м) относительно значения для исходной системы  $\text{Co-Sn}$  (1745 мН/м), но при увеличении длительности выдержки  $\tau$  значения  $\sigma$  становятся близкими к исходным, возрастая на 2,8 отн. % (1795 мН/м после выдержки 2400 с, см. таблицу). В расплаве  $\text{Co-Sb-Al}_2\text{O}_3$  отмечен рост значений  $\sigma$  от 2,3 до 5,2 отн. % (с 1727 до 1776 мН/м) с увеличением длительности выдержки в ВИП по сравнению с системой  $\text{Co-Sb}$  (1688 мН/м, см. таблицу). В-третьих, фиксируется разный темп изменения значений  $\partial\sigma/\partial T$  при увеличении длительности выдержки в ВИП (фиг. 4): при минимальной длительности (60 с) величина  $\partial\sigma/\partial T$  отрицательная (–0,133 и –0,121 в расплавах  $\text{Co-Sn-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Co-Sb-Al}_2\text{O}_3$  соответственно), но при увеличении  $\tau$  до 300–900 с отмечается изменение знака  $\partial\sigma/\partial T$  (см. фиг. 4 и таблицу).

В части I нашей работы [1] показано, что наблюдается существенное изменение степени удаления ПЦМ в зависимости от длительности выдержки в ВИП: значения  $\Delta\alpha$  при  $\tau = 60$ –600 с составляли 12,8 и 6,9 отн. %



Фиг. 4. Зависимость температурного коэффициента  $\partial\sigma/\partial T$  поверхностного натяжения от длительности изотермической выдержки в ВИП (см. таблицу): 1 —  $\text{Co}$  (опыт 1-2); 2 —  $\text{Co-Sn}$  (опыт 2-1); 3 —  $\text{Co-Sn-Al}_2\text{O}_3$  (опыты 3-1 — 3-8); 4 —  $\text{Co-Sb}$  (опыт 4-1); 5 —  $\text{Co-Sb-Al}_2\text{O}_3$  (опыты 5-1 — 5-8)

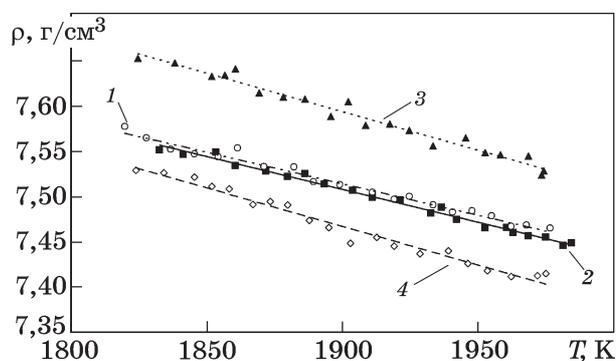
соответственно в расплавах  $\text{Co-Sn-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Co-Sb-Al}_2\text{O}_3$ , а при  $\tau = 900\text{--}2400$  с значения  $\Delta\alpha$  не превышали 2,8 отн.% для обеих систем. Предположили, что перераспределение ансамблей в расплаве и их взаимодействие с огнеупорным материалом — процесс двухстадийный [1] и что неудалившиеся ансамбли, образовавшиеся во время плавки в ВИП, сохраняют свою структуру, причем она существенно зависит от длительности выдержки. На первой стадии интенсивно идут процессы образования ансамблей и их взаимодействия с огнеупорным материалом, но сохраняется преобладающее влияние поверхностно-активных свойств олова и сурьмы. На второй стадии при длительных выдержках в ВИП содержание ПЦМ существенно не изменяется и, вероятнее всего, происходят агломерация ансамблей  $\text{Co}+(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sn/Sb})$ , изменение их структуры и последующее снижение влияния ПЦМ на поверхностные свойства.

В связи с этим рассмотрели изменение абсолютных значений  $\sigma$  в интервале температур 1823—1973 К и обнаружили, что для обеих систем  $\text{Co-Sn-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Co-Sb-Al}_2\text{O}_3$  характерны общие закономерности изменения значений  $\sigma$  в зависимости от температуры и длительности гетерофазного взаимодействия в ВИП. При низких температурах значения  $\sigma$  расплавов с НЧТФ немного отличаются от таковых для исходных систем  $\text{Co-Sn/Sb}$ , что, как уже было сказано, может указывать на преобладающее влияние ПЦМ в составе ансамблей на изменение поверхностных свойств. Но при повышении температуры различие значений  $\sigma$  для систем  $\text{Co}-(\text{Sn/Sb})\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Co}-(\text{Sn/Sb})$  существенно возрастает. При этом значения  $\sigma$  стремятся к значениям для чистого кобальта (см. фиг.3). Это может быть связано как с уменьшением поверхностно-активных свойств олова и сурьмы в составе ансамблей при изменении их структуры, так и с взаимодействием ансамблей с керамической подложкой и уменьшением их влияния на поверхностные свойства, что требует дальнейших исследований.

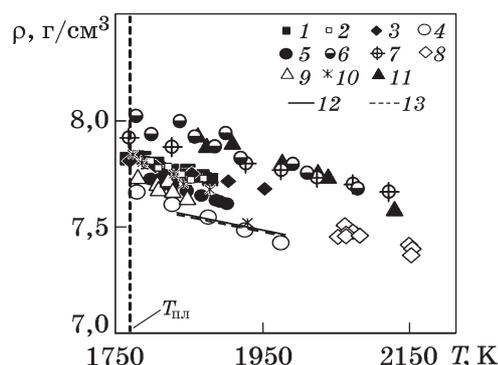
**Плотность расплавов.** Значения плотности  $\rho$  связаны со многими физико-химическими свойствами расплавов: с их структурой, сжимаемостью, теплоемкостью. Показатель  $\rho$  входит в формулы поверхностного натяжения  $\sigma$ , динамической вязкости и др. Известно, что металлы с наиболее компактной упаковкой кристаллической решетки

характеризуются большим увеличением объема при плавлении [17] и последующим его увеличением при повышении температуры. Экспериментальные данные о плотности  $\text{Co}$ ,  $\text{Co-Sn}(0,053\%)$  и  $\text{Co-Sb}(0,048\%)$  представлены на фиг. 5, 6 и в таблице. Для подтверждения надежности этих значений на фиг. 6 представлены литературные результаты [18] и наши данные. Сравнение показывает удовлетворительное их согласие как по абсолютным величинам, так и по значениям температурного коэффициента. Незначительное различие, вероятно, связано с влиянием вредных примесей, а также неоднозначным взаимодействием расплавов с материалом керамической подложки.

Анализ результатов двойных систем  $\text{Co}-(\text{Sn/Sb})$  показал (см. фиг. 5), что наблюдается разнонаправленное влияние ПЦМ на  $\rho$



Фиг. 5. Политермы плотности приведенных в таблице систем: 1 —  $\text{Co}$  в среде  $\text{He}+10\%\text{H}_2$  (опыт 1-1); 2 —  $\text{Co}$  в среде  $\text{Ar}$  (опыт 1-2); 3 —  $\text{Co-Sn}(0,053\%)$  (опыт 2-1); 4 —  $\text{Co-Sb}(0,048\%)$  (опыт 4-1)



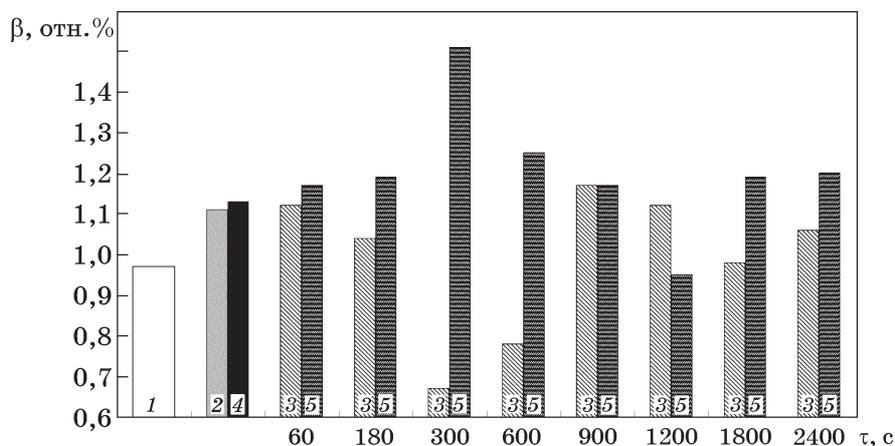
Фиг. 6. Политермы плотности кобальта: 1—11 — по литературным данным [18] (в том числе: 1 — Brillo; 2 — Sato; 3 — Stankus; 4 — Lucas; 5 — Watanabe; 6 — Levin; 7 — Shergin; 8 — Saito; 9 — Froberg and Weber; 10 — Vertman; 11 — Kirshenbaum and Cahill); 12, 13 — результаты нашей работы: соответственно опыты 1-1 и 1-2 для  $\text{Co}$  в средах  $\text{He}+10\%\text{H}_2$  и  $\text{Ar}$

расплава. В системе Co-Sn(0,053%) плотность возрастает на 1,3 отн. %: при 1873 К  $\rho = 7,52$  и  $7,62$  г/см<sup>3</sup> для систем Co и Co-Sn. В системе Co-Sb(0,048%), наоборот, при 1873 К отмечено уменьшение значений  $\rho$  до  $7,49$  г/см<sup>3</sup> (на 0,4 отн. %). Отметим, что сравнение по экспериментальным уравнениям проводили после обработки более 20 значений для каждого опыта (фиг. 5). Увеличение  $\rho$  в системе Co-Sn отмечено также в работе [16], где при начальном содержании 13,5 ат.% Sn значение  $\rho$  при 1823 К увеличилось на 1,6 отн. % ( $7,60$  и  $7,72$  г/см<sup>3</sup> для Co и Co-Sn соответственно), а при 80 ат.% Sn оно снизилось до  $6,36$  г/см<sup>3</sup>.

Сравнение абсолютных значений  $\rho$  систем Co-(Sn/Sb)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показало незначительное изменение плотности после ввода НЧТФ, сопоставимое с погрешностью эксперимента: до 0,9 отн. % в системе Co-Sn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и до 1,3 отн. % в системе Co-Sb-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Поэтому для более детального исследования влияния ансамблей на изменение плотности расплава оценили степень разрыхленности  $\beta$  (см. таблицу) при повышении температуры на 100 °С. Полученные результаты представили на фиг. 7. Видно, что наблюдается разнонаправленное изменение  $\beta = f(\tau)$ , которое характеризуется минимальным для системы Co-Sn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и максимальным для системы Co-Sb-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> экстремумом при выдержке 300 с. При этом в системе Co-Sn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в большинстве случаев наблюдается уменьшение значений  $\beta$  (компрессия), а в системе Co-Sb-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, наоборот, увеличение значений  $\beta$  (декомпрессия). Эти зависимости указывают на разные структуры расплавов. С учетом ква-

зихимической теории строения металла предположили, что в результате адсорбции атомов примеси на поверхности НЧТФ строение кластеров изменяется [19] как в объеме металла, так и на границе НЧТФ/расплав. Обладающие разными поверхностно-активными свойствами и разной силой связи с атомами матрицы ПЦМ в кобальте [20, 21] в результате образования ансамблей Co+(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sn/Sb) оказывают разное влияние на изменение структуры кластерного строения металла, что приводит к компрессии/декомпрессии расплава. Наибольшие изменения в обеих системах наблюдали при выдержке в ВИП в течение 300 с (уменьшение на 39 отн.% в системе Co-Sn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и увеличение на 33 отн.% в системе Co-Sb-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), что может указывать на формирование сложных структур ансамблей в металле при данных выдержках.

Таким образом, очевидно существенное изменение структурных свойств расплавов после ввода НЧТФ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Кроме того, при кристаллизации в ВИП отмечается полное или частичное сохранение структуры ансамблей, которые в дальнейшем оказывают влияние на структурные свойства расплавов. Представленные данные получены впервые и могут быть использованы при исследовании взаимодействия НЧТФ с вредными примесями ПАВ в сплавах кобальта и изучении распределения наночастиц в них. Все это способствует комплексному применению НЧТФ как рафинирующих и модифицирующих добавок, что послужит основанием для совершенствования технологии рафинирования сплавов кобальта и улучшения их эксплуатационных свойств.



Фиг.7. Зависимость степени разрыхленности  $\beta$  от длительности изотермической выдержки в ВИП (см. таблицу): 1 — Co (опыт 1-2); 2 — Co-Sn (опыт 2-1); 3 — Co-Sn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (опыты 3-1 — 3-8); 4 — Co-Sb (опыт 4-1); 5 — Co-Sb-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (опыты 5-1 — 5-8)

**Выводы.** 1. Метод большой капли применен при изучении поверхностного натяжения и плотности расплавов систем Co, Co-(Sn/Sb) и Co-(Sn/Sb)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в зависимости от длительности выдержки в ВИП. Выявлены факт инверсии температурного коэффициента поверхностного натяжения, а также существенное влияние длительности выдержки в ВИП на изменение структурных свойств.

2. При рассмотрении в рамках квазихимической теории металлических расплавов влияния ансамблей Co+(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sn/Sb) на плотность расплава получено, как правило, уменьшение разрыхленности (до 39 отн.%) в системе Co-Sn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ее увеличение (до 33 отн.%) в системе Co-Sb-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что свидетельствует об изменении кластерного строения расплавов.

3. Полученные результаты могут быть использованы в дальнейшем для исследования взаимодействия НЧТФ с вредными ПАВ-примесями (примеси цветных металлов) в кобальтовых жаропрочных и специальных сплавах.

Авторы благодарят А.А. Ракитина за помощь в работе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. *Анучкин, С.Н.* Исследование взаимодействия экзогенных нанофаз оксида алюминия с оловом и сурьмой в расплавах кобальта. I. Гетерофазное взаимодействие / С.Н. Анучкин, В.Т. Бурцев, А.В. Самохин // *Металлы*. 2022. №5. С. 68—75.
2. *Соколов, Г.Н.* Механизм влияния ультрадисперсных тугоплавких компонентов, содержащихся в сварочных материалах, на формирование структуры наплавленного металла / Г.Н. Соколов, В.И. Лысак, И.В. Зорин, А.А. Артемьев, Ю.Н. Дубцов, А.А. Антонов, С.К. Елсуков // *Изв. Волгоград. гос. техн. ун-та*. 2016. №9 (188). С. 116—120.
3. *Попов, В.Н.* Численная оценка режимов модифицирования поверхностного слоя металла лазерным импульсом при наличии поверхностно-активного вещества в расплаве / В.Н. Попов, А.Н. Черепанов // *Теплофизика и аэромеханика*. 2017. Т.24. № 5. С. 801—808.
4. *Мансуров, Р.Р.* Энтропийная природа адсорбции додецилбензосульфата натрия на наночастицах оксидов алюминия и железа в водной среде / Р.Р. Мансуров, А.П. Сафронов, Н.В. Лакиза // *ЖФХ*. 2016. Т.90. № 6. С. 890—895.
5. *Большагин, Е.Ю.* Кинетика зарождения и роста наночастиц металлов в присутствии ПАВ / Е.Ю. Большагин, В.И. Ролдугин // *Коллоидный журн*. 2012. Т.74. №6. С. 680—686.
6. *Шумакова, А.А.* Изучение возможности адсорбции ионов тяжелых металлов на наночастицах / А.А. Шумакова // *Здоровье населения и среда обитания*. 2018. №11 (308). С. 46—49.
7. *Younis, A.M.* Efficient removal of La(III) and Nd(III) from aqueous solutions using carbon nanoparticles / A.M. Younis, A.V. Kolesnikov, A.V. Desyatov // *Amer. J. Anal. Chem.* 2014. V. 5. P. 1273—1284.
8. *Селютин, А.А.* Синтез и характеристика нанорегулярных сорбентов на основе оксида циркония / А.А. Селютин, П.Д. Коломийский, Н.Г. Суходолов, Е.В. Шрейнер, Н.В. Краснов, Е.П. Подольская // *Научное приборостроение*. 2013. Т. 23. № 1. С. 115—122.
9. *Анучкин, С.Н.* Взаимодействие экзогенных тугоплавких нанофаз с оловом, растворенным в жидком железе / С.Н. Анучкин., В.Т. Бурцев, А.В. Самохин // *Металлы*. 2014. №5. С. 20—27.
10. *Бурцев, В.Т.* Взаимодействие экзогенных тугоплавких нанофаз с сурьмой, растворенной в жидком железе / В.Т. Бурцев, С.Н. Анучкин, А.В. Самохин // *Металлы*. 2017. №4. С. 27—35.
11. *Анучкин, С.Н.* Влияние экзогенных нанофаз оксида циркония на структурные свойства расплавов никеля, содержащих серу и олово / С.Н. Анучкин // *Металлы*. 2017. №6. С. 52—61.
12. *Krylov, A.S.* Software package for determination of surface tension of liquid metals / A.S. Krylov, A.V. Vvedensky, A.M. Katsnelson, A.F. Tugovikov // *J. Non-Crystall. Solids*. 1993. V. 845. P. 156—158.
13. *Найдич, Ю.В.* Метод «большой капли» для определения поверхностного натяжения и плотности расплавленных металлов при высоких температурах / Ю.В. Найдич, В.И. Еременко // *ФММ*. 1961. Т. 11. №6. С. 883—888.
14. *Mills, K.C.* Review of surface tension data for metallic elements and alloys: Pt. 1. Pure metals / K.C. Mills, Y.C. Su // *Intern. Mater. Rev.* 2006. V.51. №6. P. 329—351.
15. *Keene, B.J.* Review of data for the surface tension of pure metals / B.J. Keene // *Intern. Mater. Rev.* 1993. V.38. №4. P. 157—192.
16. *Еременко, В.Н.* Поверхностное натяжение и плотность жидких сплавов системы Co-Sn / В.Н. Еременко, Ю.В. Найдич, М.И. Василиу // *Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии* : сб. статей. — Киев : Изд-во АН УССР. 1963. С. 119—124.
17. *Арсентьев, П.П.* Физико-химические методы исследования металлургических процессов / П.П. Арсентьев, В.В. Яковлев, М.Г. Крашенинников, Л.А. Пронин, Е.С. Филиппов. — М. : Металлургия, 1988. 510 с.
18. *Assael, M.J.* Reference data for the density and viscosity of liquid cadmium, cobalt, gallium, indium, mercury, silicon, thallium, and zinc / M.J. Assael, I.J. Armyra, J. Brillo, S.V. Stankus, J. Wu, W.A. Wakeham // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2012. V.41. №3. P. 1—16. Art. 033101.
19. *Баум, Б.А.* Жидкая сталь / Б.А. Баум, Г.А. Хасин, Г.В. Тягунов, Е.А. Клименков, Ю.А. Базин, Л.В. Коваленко, В.Б. Михайлов, Г.А. Распопова. — М. : Металлургия, 1984. 208 с.
20. *Jiang, M.* A thermodynamic assessment of the Co-Sn system / M. Jiang, J. Sato, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida // *Comput. Coupl. Phase Diagrams Thermochem.* 2004. V.28. №2. P. 213—220.
21. *Ivanov, M.I.* Thermal chemistry and short-range order in Co-Sb melts / M.I. Ivanov, J.-C. Tedenac, M.V. Bulanova, V.V. Berezutskii // *Powder Met. Metal Ceram.* 2007. V.46. №5—6. P. 285—290.

УДК 544.015+621.762.01

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОРОШКОВ МЕХАНОСИНТЕЗИРОВАННЫХ ОЛОВЯННЫХ БРОНЗ И СПЕЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ<sup>1</sup>

©2023 г. Т.Ф. Григорьева<sup>1\*</sup>, С.А. Ковалёва<sup>2\*</sup>, В.И. Жорник<sup>2\*</sup>, Е.Т. Девяткина<sup>1\*</sup>,  
С.В. Восмериков<sup>1\*</sup>, П.А. Витязь<sup>2\*</sup>, Н.З. Ляхов<sup>1\*,3\*</sup>

<sup>1\*</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск

E-mail: grig@solid.nsc.ru

<sup>2\*</sup>Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Минск

E-mail: svetakov2021@gmail.com

<sup>3\*</sup>Новосибирский государственный университет, Факультет естественных наук,  
Новосибирск

E-mail: lyakhov@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 17 июня 2022 г.

После доработки 29 сентября 2022 г. принята к публикации 5 октября 2022 г.

Приведены результаты исследований структурно-фазового состояния порошковой смеси меди и олова ( $X = 12\text{—}20$  мас. % Sn) после ее высокоэнергетической механической обработки в планетарной шаровой мельнице. Рассмотрены эффекты механохимического синтеза формируемых композитов при спекании и особенности структуры спеченных бронз. Показаны взаимосвязь содержания олова с образованием зернограничных сегрегаций и влияние последних на свойства материалов. Так, увеличение содержания олова способствует ускорению зернограничных взаимодействий, снижению скорости объемной диффузии с последующим формированием пересыщенных объемных и зернограничных твердых растворов. Для состава смеси, содержащей 18—20 мас. % Sn, при механохимическом синтезе достигается зернограничное пересыщение оловом более чем в 2 раза, что способствует дисперсионному упрочнению получаемых из такого порошка спеченных материалов и обеспечивает их микротвердость в пределах 2,1—3,0 ГПа в температурном диапазоне 20—800 °С.

*Ключевые слова:* медь; олово; оловянная бронза; механохимический синтез; механокомпозиты; спекание под давлением; дисперсионное упрочнение.

Порошковые материалы на основе бронз получили широкое применение для изготовления ряда конструкционных изделий, деталей узлов трения и др. благодаря оптимальному сочетанию их высокой коррозионной стойкости, физико-механических, триботехнических свойств и технологичности. Для повышения термостойкости, прочности и износостойкости бронзовых материалов применяют методы дисперсного упрочнения частицами тугоплавких соединений (оксиды, карбиды, бориды и др.), в том числе и наноразмерных [1, 2], с получением металломатричной структуры, а также интерметаллических [3, 4], в том числе формирующихся в жид-

ком состоянии [5], или твердых растворов [6]. Так, модифицирование порошковой смеси меди и олова механохимически синтезированным твердым раствором олова в меди позволяет повысить изнашиваемость получаемого материала и его микротвердость в 1,8—2 раза при сниженных технологических параметрах спекания материала [6]. Особое внимание при этом уделяется смачиваемости и равномерному распределению упрочняющих частиц в структуре, что вместе с их количеством, дисперсностью и морфологией оказывает значительное влияние на эксплуатационные свойства сплавов.

Другой подход, позволяющий реализовать упрочнение материалов, связан с получением пересыщенных твердых растворов и иницированием последующего дисперсионного упрочнения выделяемыми интерметалли-

<sup>1</sup>Работа выполнена в рамках государственных заданий ИХТТМ СО РАН (№121032500062-4) и ОИМ НАН Беларуси (№ГР 20210803).

дами [7]. Эффект упрочнения материала и термическая устойчивость структуры напрямую зависят от степени пересыщения твердого раствора, определяющей количество включений. Реализация подобного механизма упрочнения в медных сплавах достигается стандартной обработкой путем закалки на пересыщенный твердый раствор от 780 °С с последующим старением при 310—350 °С, при котором происходит распад пересыщенного твердого раствора. В качестве легирующих компонентов применяют системы, образующие равновесные твердые растворы с ограниченной растворимостью или практически нерастворимые, для которых растворимость компонентов уменьшается с понижением температуры.

Для медно-оловянных составов закалкой от 400 °С удается получить твердые растворы с предельным содержанием олова  $X$  не более 7,7 [8] — 8 ат.% [9]. В равновесном же состоянии при содержании олова более 6—8 мас.% (3,3—4,5 ат.%) в структуре сплавов формируется уже эвтектид ( $\alpha(\text{Cu}(\text{Sn})) + \delta(\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11})$ ).

Согласно равновесной диаграмме состояния Cu-Sn [9] при  $t = 550$  °С максимальная растворимость олова в меди  $X = 9,1$  ат.% (период решетки твердого раствора  $a_{\text{Cu}(\text{Sn})} = 0,37046$  нм), при 700 °С  $X = 8,7$  ат.%, или 15,10 мас.% ( $a_{\text{Cu}(\text{Sn})} = 0,3695$  нм), а при 250 °С значение  $X$  снижается до 5,7 ат.%. В диапазоне температур 350—520 °С кривая растворимости олова в меди имеет ретроградный характер. В системе образуются фазы  $\delta(\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11})$ ,  $\xi(\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3)$ ,  $\varepsilon(\text{Cu}_3\text{Sn})$ ,  $\eta(\text{Cu}_{6,26}\text{Sn}_5)$  [8, 9]. При температурах 798, 755 и 415 °С образуются соответственно фазы  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $\eta$  по перитектическим реакциям. С понижением температуры фаза  $\delta$  распадается, процесс протекает чрезвычайно медленно. Фаза  $\varepsilon$  в сплавах, содержащих до 20 мас.% Sn, практически отсутствует. Твердая и хрупкая фаза  $\delta(\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11})$  — продукт распада ОЦК фазы  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  при температуре 520 °С. Распад фазы  $\delta$  на  $\alpha + \varepsilon(\text{Cu}_3\text{Sn})$  начинается при температуре 350 °С с границами гомогенности 25,7—27,5 ат.%, или 39,2—41,0 мас.% Sn.

Один из методов, позволяющих устранить сегрегацию и повысить растворимость элементов в твердых растворах, — механохимический синтез (МХС) осуществляется в высокоэнергетических планетарных шаровых мельницах [10]. В условиях ударно-сдвигового на-

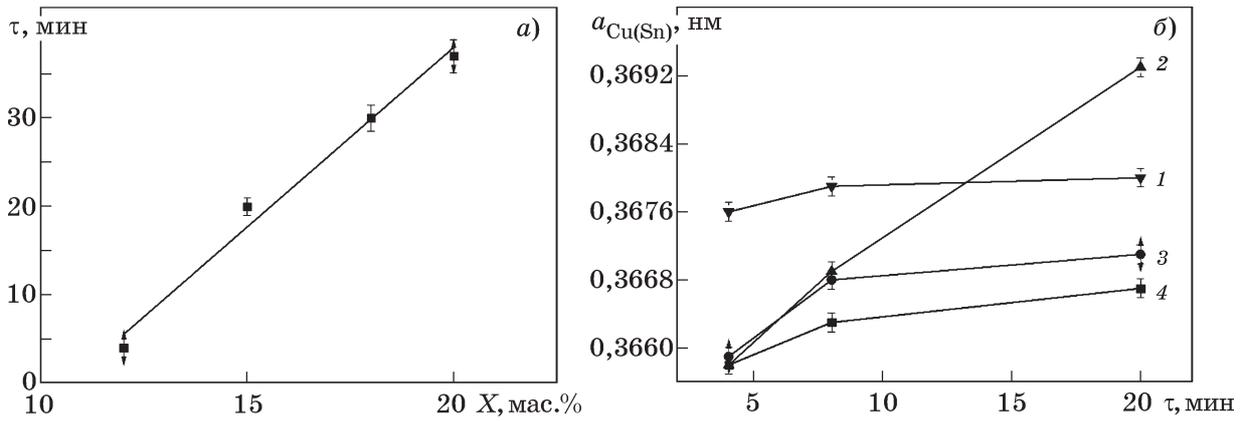
гружения определяющую роль в формировании структуры и свойств играют зернограничные процессы [11], скорость которых зависит от соотношения компонентов, их локального распределения и длительности синтеза.

Цель данной работы — изучение влияния состава смеси порошков Cu+XSn ( $X=12$ —20 мас.%) на структуру и свойства механокомпозитов и сплавов на их основе.

**Материалы и методы исследования.** Для синтеза высокодисперсной оловянной бронзы использовали двойные смеси порошков меди ПМС-1 (ГОСТ 4960—75) и олова ПОЭ (ГОСТ 9723—73) с грануляцией 20—40 мкм, в которых содержание олова составляло 12, 15, 18 и 20 мас.%, или 6,8; 8,6; 10,5 и 11,8 ат.% соответственно. Механохимический синтез проводили в планетарной шаровой мельнице АГО-2 в среде аргона (диаметр шаров 5 мм, масса шаров 200 г, навеска образца 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси 1000 мин<sup>-1</sup>). Длительность обработки составляла от 40 с до 30 мин.

Для компактирования порошков использовали прессовую установку ДО-138Б, процесс вели в графитовых нагревателях по режимам, обеспечивающим твердофазное спекание (при давлении  $p=2$  ГПа и температуре  $t=750$ —770 °С с изотермической выдержкой 15 с), а также спекание через расплав (при  $p=20$  МПа и температуре  $t=950$  °С с выдержкой 30 мин). Получали цилиндрические образцы диаметром 10, высотой 8 мм. Их отжиг проводили в высокотемпературной вакуумной печи СНВГ4/22 (ВНИИЭТО) при температурах 250, 350, 520 и 800 °С с выдержкой 1 ч.

Рентгенодифракционные исследования МХС оловянных бронз выполнены на дифрактометре D8 Advance Bruker (Германия) с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения. Рентгенофазовый анализ (РФА) проведен с использованием базы данных PDF-2. Рентгеноструктурный анализ (РСА) выполнен с расчетом и уточнением профильных и структурных параметров для полнопрофильных дифрактограмм. Исследования микроструктурных характеристик (размер кристаллитов  $L$ , микронапряжения  $e$ ) проведены с использованием методологии «double Voight» [12]. Для разделения вкладов в уширение пиков от размера кристаллитов  $L$  использована функция Лоренца, от микронапряжений  $e$  — функция Гаусса.



Фиг. 1. Зависимости: *a* — длительности синтеза  $\tau$  однофазного твердого раствора от содержания олова  $X$  в смеси; *b* — периода решетки твердого раствора  $\text{Cu}(\text{Sn})$   $a_{\text{Cu}(\text{Sn})}$  от длительности синтеза  $\tau$  и содержания олова  $X$ , ат. %: 1 — 6,8; 2 — 8,7; 3 — 10,5; 4 — 11,8

Концентрационное перераспределение исходного количества олова  $X$  в объеме зерен формируемого твердого раствора ( $X_g$ ) и межзеренных границах ( $X_b$ ) в зависимости от размера кристаллитов  $L$  и толщины зернограничного слоя  $l$  оценивали в соответствии с законом сохранения массы вещества [13]:

$$X = f_b X_b + (1 - f_b) X_g, \quad (1)$$

где  $f_b = 1 - \left(\frac{L-l}{L}\right)^3$ ;  $f_g = (1 - f_b)$  — объемные доли межзеренных границ и зерен соответственно. Содержание олова в зерне  $X_g$  твердого раствора  $\alpha(\text{Cu}(\text{Sn}))$  оценивали, используя эмпирическое правило Вегарда о линейной зависимости между параметрами кристаллической решетки сплава и содержанием элементов.

Измерение микротвердости по Виккерсу ( $HV_{0,2}$ ) проводили на приборе ПМТ-3 при нагрузке 1,96 Н. Триботехнические свойства оценивали на автоматизированном трибометре АТВП по схеме возвратно-поступательного перемещения образца [14] в условиях сухого трения по пластине закаленной углеродистой стали У8. Средняя скорость перемещения образца 0,1 м/с, нагрузка  $P=1,5$  МПа. Интенсивность изнашивания  $I_q$  определяли как отношение потери массы к пути трения.

**Результаты исследований и их обсуждение.** По данным РФА механохимическое взаимодействие порошков меди и олова протекает с образованием однофазного продукта — наноструктурированного твердого раствора в диапазоне содержания олова в порошковой смеси  $X=12\text{—}20$  мас. %. Скорость

механохимического формирования твердого раствора линейно зависит от содержания олова (фиг. 1, *a*).

Так, при  $X=12$  мас. % Sn формирование однофазного твердого раствора с полным растворением олова в решетке меди ( $X_g=6,8$  ат. %) происходит за время обработки  $\tau=4$  мин, в то время как для составов  $X=18\text{—}20$  мас. % Sn и при  $\tau=20$  мин в порошках после МХС наряду с твердым раствором содержится фаза меди  $\text{Cu}(\text{Sn})/\text{Cu}$  и для получения однофазного продукта длительность обработки необходимо увеличивать до 30—40 мин. При  $\tau=20$  мин достигается размер кристаллитов  $L$  твердого раствора в диапазоне 14—17 нм (табл. 1). Размер кристаллитов механокомпозитов, содержащих 12 мас. % Sn, с увеличением длительности МХС от 4 до 20 мин возрастает, что может быть связано с рекристаллизацией.

Увеличение содержания олова в смеси от 15 до 20 мас. % приводит к снижению параметров решетки формируемого твердого раствора при  $\tau=20$  мин МХС (фиг. 1, *b*), что свидетельствует об уменьшении растворимости

Таблица 1

Данные РСА фазы  $\alpha(\text{Cu}(\text{Sn}))$  для композитов, полученных механохимическим синтезом смеси порошков  $\text{Cu}+X\text{Sn}$  в течение  $\tau=20$  мин

$X$ , мас. %	$a_{\text{Cu}(\text{Sn})}$ , нм	$L$ , нм	$e$ , %	$X_g$ , ат. %	$X_b$ , ат. %
12	0,3679	84	0,190	6,8	6,8
15	0,3695	14	1,312	8,4	9,5
18	0,3679	11	1,999	6,8	20,5
20	0,3667	15	0,999	5,5	28,7

олова в объеме зерна твердого раствора с 8,4 до 5,5 ат. % (см. табл.1) и его распределения в зернограницных областях. Определяемые в соответствии с закономерностью (1) значения содержаний растворенного вещества в межзеренных границах ( $X_b$ ) превышают предельное значение растворимости олова  $X = 8,7$  ат. % в 2,6—3,3 раза.

В работах [15—17] для систем с ограниченной растворимостью и химическими соединениями предложена двухфазная модель строения зернограницных областей, согласно которой в границе зерна могут образовываться ассоциаты с атомной конфигурацией, близкой к составу фазы в зерне, согласно фазовой диаграмме в равновесии. Полагают, что, если концентрация достигает предела растворимости ( $X$ ), то образуются ассоциаты состава  $X_c = X_b - X$ . В результате структура представляет собой квазиатомную смесь двух компонентов в виде твердых растворов с постоянной концентрацией на уровне предела растворимости  $X$  и состава  $X_c$ , содержащего ассоциаты химического соединения. Таким образом, можно предположить, что высокооловянные механокомпозиаты бронз имеют структуру объемного твердого раствора и зернограницного пересыщенного твердого раствора, содержащего упорядоченные ассоциаты по типу  $\delta(\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11})$ .

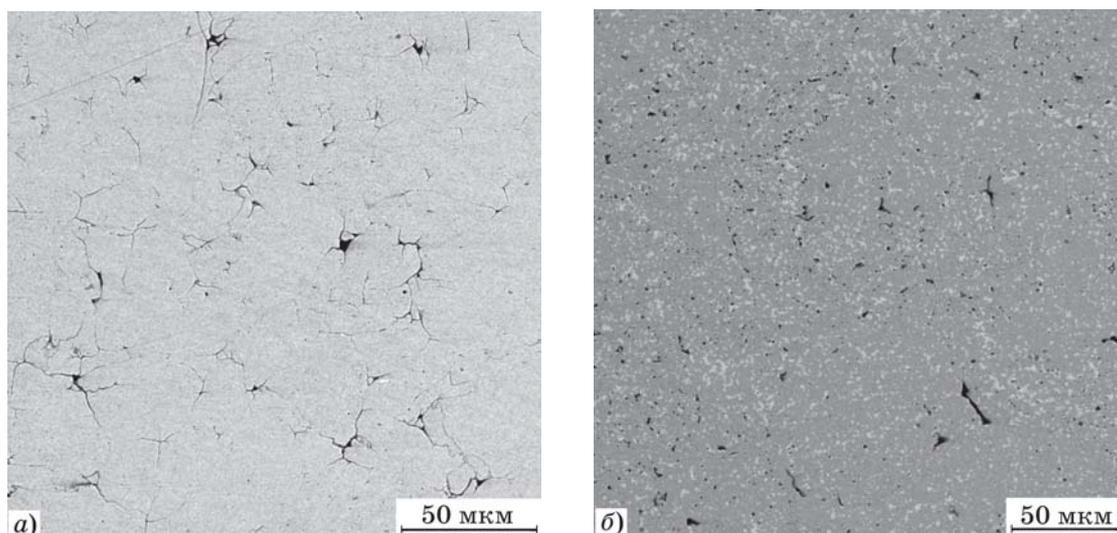
Образование такой структуры указывает на диффузионный механизм зернограницных взаимодействий. Различия в интенсивности диффузионных процессов вдоль границ и из границ в объем зерна приводят к

образованию пересыщенных граничных слоев. Увеличение концентрации зернограницных сегрегаций, в свою очередь, приводит к повышению степени упорядочения, определяемой количеством ассоциатов, и снижению интенсивности диффузионных процессов [18], что, например, в случае высокооловянных составов объясняет синтез твердого раствора с низким содержанием олова  $X_g$  в объеме зерен.

Структура зернограницных слоев оказывает влияние на физико-механические и технологические свойства порошков. В частности, при спекании МХС бронз с  $X=12—15$  мас. % Sn формируется плотная структура. Порошки, содержащие 18—20 мас. % Sn, хуже консолидируются, и при жидкофазном спекании величина пористости в них достигает 5—8 % (фиг. 2, а).

Стоит отметить, что как при твердофазном, так и при жидкофазном спекании порошков с  $X=15—20$  мас. % Sn формируются наноструктурированные сплавы с размером кристаллитов 14—20 нм. При жидкофазном спекании образуются объемный предельно насыщенный ( $X_g=8,7$  ат. %, табл. 2) и зернограницные пересыщенные (до  $X_b \approx 20$  ат. %) твердые растворы, а при твердофазном — сохраняется структура механокомпозиата.

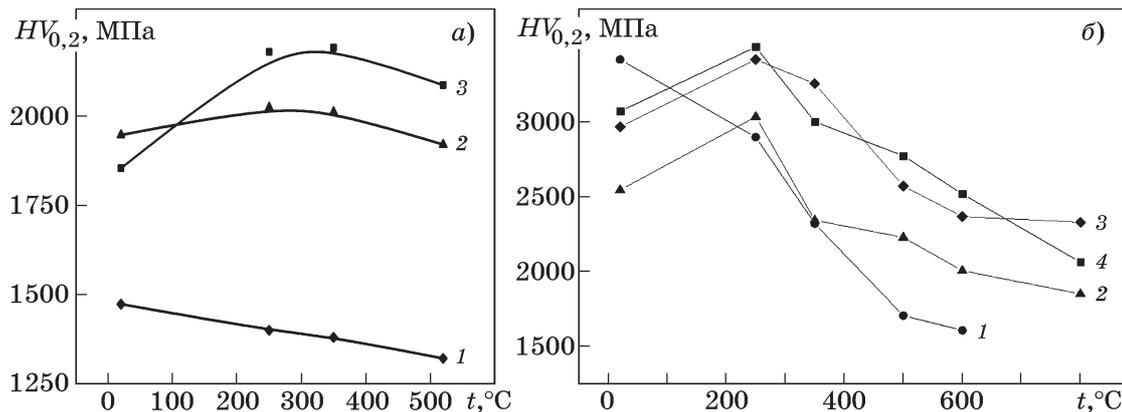
После низкотемпературного отжига сплавов, полученных жидкофазным спеканием, наблюдается распад объемного твердого раствора с уменьшением периода решетки (табл. 2), что приводит к повышению микротвердости (фиг. 3, а). После отжига при



Фиг.2. Структура (СЭМ) МХС бронзы Cu-18 мас. % Sn после жидкофазного спекания (а) и последующего отжига при 520 °С (б)

Рентгеноструктурные параметры МХС бронз, полученных жидкофазным спеканием, до и после отжига при 350 и 520 °С

Параметр	12 мас.% Sn			15 мас.% Sn			18 мас.% Sn		
	20 °С	350 °С	520 °С	20 °С	350 °С	520 °С	20 °С	350 °С	520 °С
$a_{\text{Cu(Sn)}}$ , нм	0,3679	0,3678	0,3678	0,3696	0,3683	0,3699	0,3698	0,3669	0,3691
$L$ , нм	74	97	112	20	63	85	17	37	68
$e$ , %	0,611	0,542	0,324	0,557	0,788	0,259	0,797	0,9365	0,209
$X_g$ , ат.%	6,8	6,7	6,7	8,5	7,2	8,8	8,7	5,7	8,0

Фиг.3. Микротвердость  $HV_{0,2}$  МХС бронз в зависимости от температуры  $t$  отжига: а — жидкофазное спекание ( $X$ , мас.%: 1 — 12; 2 — 15; 3 — 18); б — твердофазное спекание ( $X$ , мас.%: 1 — 12; 2 — 15; 3 — 18; 4 — 20)

520 °С концентрация олова  $X_g$  повышается до 8,0—8,8 ат.%; такой материал является дисперсионно-твердеющим (фиг. 2, б). Увеличение содержания олова с 18 до 20 мас.% способствует более интенсивной коагуляции интерметаллидов, что сопровождается их укрупнением и снижением микротвердости. Аналогичная зависимость наблюдается и для сплавов после твердофазного спекания (фиг. 3, б, табл. 3). Микротвердость сплава, содержащего 12 мас.% Sn, после твердофазного спекания достигает значений  $HV_{0,2} = 3400$  МПа, однако при нагревании микротвердость снижается до 1500 МПа: это результат ин-

Таблица 3

Рентгеноструктурные параметры фазы  $\alpha(\text{Cu(Sn)})$  МХС бронз, полученных твердофазным спеканием, до и после отжига при 250 и 600 °С

$t$ , °С	Микронапряжение $e$ , %		Размер кристаллитов $L$ , нм	
	12 мас.% Sn	18 мас.% Sn	12 мас.% Sn	18 мас.% Sn
20	1,62	1,10	15	17
250	0,42	0,82	24	17
600	0,0001	0,02	138	31

Таблица 4

Триботехнические характеристики образцов МХС бронз, полученных жидко- и твердофазным\* спеканием

Бронза	Интенсивность изнашивания, мг/м	Коэффициент трения	Микротвердость $HV_{0,2}$ , МПа
БрОФ 10-1	0,046	0,98—1,12	1372±77
Cu-20 мас.% Sn	0,023	0,8—0,9	1856±52
Cu-18 мас.% Sn	0,026	0,8—0,9	2085±36
Cu-12 мас.% Sn	0,042	0,7—0,9	1473±58
Cu-20 мас.% Sn*	0,010	0,7—0,8	3020±21

тенсивной рекристаллизации (фиг. 3). Отжиг при 800 °С полученных твердофазным спеканием сплавов при  $X=15\text{—}20$  мас.% Sn приводит к снижению микротвердости до  $HV_{0,2} = 2000\text{—}2300$  МПа (фиг. 3, б). Для сплава, содержащего 18 мас.% Sn, полученного жидкофазным спеканием, высокотемпературный отжиг приводит к повышению микротвердости до  $HV_{0,2} = 2085\pm 36$  МПа.

По данным триботехнических испытаний (табл.4) высокооловянные сплавы типа МХС бронз обладают повышенной износостойкостью. Показатели интенсивности изнашивания относительно бронзы БрОФ 10-1 ниже более чем в 2 раза. Адгезионный износ МХС бронз также более низкий, благодаря чему коэффициент трения снижается в 1,4 раза.

**Выводы.** 1. Механохимическим синтезом могут быть получены однофазные порошки наноструктурированных твердых растворов системы Cu-Sn в диапазоне содержания олова 6,8—11,8 ат.% с повышенной растворимостью олова в меди до 8,7 ат.% без закалки, что позволяет реализовать дисперсионное упрочнение сплава при дальнейшей термической обработке. В составах с исходным содержанием олова >8,7 ат.% повышение растворимости достигается благодаря образованию зернограничного пересыщенного твердого раствора.

2. Наибольшее упрочнение сплавов получено при использовании механокомпозигов пересыщенных твердых растворов Cu-18 мас.% Sn, обеспечивающих микротвердость на уровне  $HV_{0,2} = 1,8\text{—}2,5$  ГПа. По данным триботехнических испытаний износостойкость сплавов на основе механосинтезированной бронзы в условиях сухого трения повышается более чем в 2 раза относительно сплава БрОФ 10-1.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Das, D.* Synthesis of bulk nano- $Al_2O_3$  dispersed Cu-matrix composite using ball milled precursor / D. Das, A. Samanta, P.P. Chattopadhyay // *Mater. Manuf. Proc.* 2007. V.22. №4. P. 516—524.
2. *Akhtar, F.* Microstructure, mechanical properties, electrical conductivity and wear behavior of high volume TiC reinforced Cu-matrix composites / F. Akhtar, S.J. Askari, K.A. Shah, X. Du, S. Guo // *Mater. Charact.* 2022. V. 60. №4. P. 327—336.
3. *Feldshtein, E.* On some mechanical properties and wear behavior of sintered bronze based composites reinforced with some aluminides microadditives / E. Feldshtein, P. Kielek, T. Kielek, L. Dyachkova, A. Letsko. // *Intern. J. Appl. Mech. Eng.* 2017. V.22. №2. P.293—302.

4. *Celikyurek, I.* Microstructure, properties and wear behaviors of  $(Ni_3Al)_p$  reinforced Cu matrix composites / I. Celikyurek, N.O. Korpe, T. Olcer, R. Galer // *J. Mater. Sci. Technol.* 2011. V. 27. №10. P. 937—943.
5. *Христенко, В.В.* Перспективные методы дисперсного упрочнения сплавов на основе меди для изготовления электродов контактной сварки / В.В. Христенко, Б.А. Кириевский. // *Наука та інновації.* 2005. Т. 1. №6. С. 84—90.
6. *Grigoreva, T.F.* Copper-tin materials for tribotechnical purposes / T.F. Grigoreva, S.A. Kovaleva, V.I. Zhornik, S.V. Vosmerikov, P.A. Vityaz, N.Z. Lyakhov // *Inorgan. Mater. : Appl. Res.* 2020. V.11. №3. P.744—749.
7. *Мартин, Дж.* Микромеханизмы дисперсионного твердения сплавов / Дж. Мартин ; пер. с англ. — М. : Металлургия, 1983. 167 с.
8. *Saunders, N.* The Cu-Sn (copper-tin) system / N. Saunders, A.P. Miodownik // *Bull. Alloy Phase Diagrams.* 1990. №11. P. 278—287.
9. *Furtauer, S.* The Cu-Sn phase diagram. Pt.I: New experimental results / S. Furtauer, D. Li, D. Cupid, H. Flandorfer // *Intermetallics.* 2013. V. 34. P. 142—147.
10. *Lyakhov, N.* Nanosized mechanocomposites and solid solution in immiscible metal systems / N. Lyakhov, T. Grigorieva, A. Barinova, S. Lomayeva, E. Yelsukov, A. Ulyanov // *J. Mater. Sci.* 2004. V. 39. №16—17. P. 5421—5423.
11. *Kaloshkin, S.D.* Thermodynamic approach to the description of the steady — state phase composition of alloys obtained by mechanical alloying techniques / S.D. Kaloshkin, I.A. Tomilin, V.V. Tcherdyntsev // *J. Metast. Nanocryst. Mater.* 2003. V. 15—16. P.209—214.
12. *Balzar, B.* Voigt-function model in diffraction line-broadening analysis / B. Balzar // *Microstructure analysis from diffraction*; ed. R.L. Snyder, H.J. Bunge, J. Fiala. — [S.l.] : Intern. Union of Crystallography, 1999. 44 p.
13. *Andrievski, R.A.* Review of thermal stability of nanomaterials / R.A. Andrievski // *J. Mater. Sci.* 2014. №49. P. 1449—1460.
14. *Караваяев, М.Г.* Автоматизированный трибометр с возвратно-поступательным движением / М.Г. Караваяев, В.А. Кукареко // *Надежность машин и технических систем.* 2001. Т. 1. С. 37—39.
15. *Смирнов, А.Н.* Параметры зернограничной сегрегации и характеристики объемных фаз в бинарных системах с ограниченной растворимостью и химическими соединениями / А.Н. Смирнов // *Изв. Челяб. науч. центра. Физич. химия и технол. неорган. матер.* 2005. Вып. 1. №27. С. 41—45.
16. *Клинггер, Л.* Модель зернограничной сегрегации в системах с ограниченной растворимостью и химическими соединениями / Л. Клинггер, Б.С. Бокштейн, А.О. Родин // *Изв. вузов. Чер. металлургия.* 2012. Т. 55. №1. С. 38—40.
17. *Cantwell, P.R.* Grain boundary complexions / P.R. Cantwell, Ming Tang, Shen J. Dillon, Jian Luo, G.S. Rohrer, M.P. Harmer // *Acta Materialia.* 2014. V.62. P. 1—48.
18. *Grain boundary diffusion and grain boundary segregation* / Ed. B. Bokstein, N. Balandina. — [S.l.] : Scitec Publ. Ltd., 1998. 276 p.

УДК 621.771.014

## ИЗУЧЕНИЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ВОЗМОЖНОСТИ ВОЗДЕЙСТВИЯ УПРУГОПЛАСТИЧЕСКОЙ ЗНАКОПЕРЕМЕННОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ИХ ОБРАБОТКЕ НА РОЛИКОПРАВИЛЬНОЙ МАШИНЕ<sup>1</sup>

©2023 г. А.Е. Шелест, В.С. Юсупов, С.О. Рогачев, В.А. Андреев,  
Р.Д. Карелин, М.М. Перкас

*ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва  
E-mail: shelest99@mail.ru; rdkarelin@gmail.com*

*Поступила в редакцию 13 сентября 2022 г.*

*После доработки 30 сентября 2022 г. принята к публикации 6 октября 2022 г.*

Единственная возможность повышения воздействия упругопластического знакопеременного изгиба на свойства и структуру металлических материалов — выход за пределы минимального входного зазора, задаваемого номограммой производителей прецизионной роликоправильной машины EcoMaster®25. Анализ положения рабочих роликов при их взаимном касании и после образования зазора между ними показал, что в пределах уменьшения входного зазора на 30 % от заданной номограммой границы сохраняются возможности реализации процесса правки. Построены аналитические зависимости для определения входного зазора при любых значениях толщины полос или листов в интервале от 1 до 3 мм, в котором особенно эффективно проявление суммарной эквивалентной интенсивности главных истинных деформаций. Доказана аддитивность этой меры деформационного воздействия на металлические материалы (наряду с интенсивностью главных истинных деформаций), что позволяет считать ее мерой накопленной деформации.

*Ключевые слова: упругопластическая деформация; знакопеременный изгиб; входной зазор; толщина полосы; суммарная эквивалентная интенсивность главных истинных деформаций.*

Одним из показателей качества листов и лент из разных металлов и сплавов является их планшетность — характеристика плоской поверхности, выраженная в отсутствии коробоватости и/или волнистости [1, с.50]. В соответствующих стандартах, относящихся к сортаменту горяче- и холоднокатаных листов, формулируются количественные требования к указанной характеристике, называемой плоскостностью [2,3]. Для удовлетворения этих требований листы и ленты подвергаются операции упругопластического знакопеременного изгиба на роликоправильных машинах [4—6]. Как показала практика, такой вид обработки не только придает продукции нужную форму, но и в ряде случаев оказывает существенное влияние на ее структуру и механические свойства [7—11].

В технической документации к каждой роликоправильной машине приводятся рекомендации по выбору интервала изменения входного зазора в зависимости от толщины листов и лент. В результате расчетов геометрических и деформационных параметров правки показано, что с уменьшением входного зазора при постоянной толщине листов и полос возрастает их упрочнение [12]. Таким образом, появляется необходимость оценки деформации при уменьшении входного зазора ниже границы, указанной в технической документации, с целью выявления дополнительной возможности воздействия упругопластического знакопеременного изгиба на свойства металлических материалов при их обработке на роликоправильной машине. Одновременно возникает необходимость проверки аддитивности интенсивности главных истинных деформаций для обоснования использования операции суммиро-

<sup>1</sup>Работа выполнена в рамках государственного задания ИМЕТ РАН № 075-00715-22-00 на 2022 г.

вания для объективного определения величины пластической деформации при изгибе.

Результаты решения сформулированных выше задач излагаются в данной публикации.

**Материалы и методика расчетов.** Все расчеты выполнены с учетом технических характеристик прецизионной роликоправильной машины EcoMaster®25, предназначенной для правки листов шириной до 800 мм при толщине от 0,25 до 3 мм [13]. В документации на машину в виде номограммы приводятся кривые зависимости рекомендованных максимального ( $G_{max}$ ) и минимального ( $G_{min}$ ) входных зазоров от толщины ( $H$ ) обрабатываемых листов. В результате статистической обработки получены аналитические представления этих кривых в виде регрессионных уравнений. Для максимального входного зазора:

$$G_{max} = -1,769 + 2,252H^{0,6082}. \quad (1)$$

Для минимального входного зазора:

$$G_{min} = -3,083 + 2,692H^{0,6646}. \quad (2)$$

Было решено рассмотреть варианты уменьшения рекомендуемого номограммой минимального входного зазора  $G_{min}$  на 10, 20 и 30 %. В результате получены значения исходных данных для расчетов геометрических и деформационных параметров правки, относящихся к листам толщиной 0,25; 1; 2 и 3 мм, приведенные в табл. 1. В эту таблицу добавлено также среднее значение входного зазора  $0,5(G_{max} + G_{min})$ , а вычисления остальных значений входных зазоров выпол-

нены с учетом следующих условий, соответствующих указанным выше вариантам:

$$1) \text{ при } G_{min} > 0 \quad G_{min1} = 0,9 G_{min}, \\ G_{min2} = 0,8 G_{min}, \quad G_{min3} = 0,7 G_{min};$$

$$2) \text{ при } G_{min} < 0 \quad G_{min1} = 1,1 G_{min}, \\ G_{min2} = 1,2 G_{min}, \quad G_{min3} = 1,3 G_{min};$$

Из данных табл. 1 следует, что получено 24 варианта расчетов геометрических и деформационных условий изгиба.

Необходимо также отметить, что предел уменьшения входного зазора соответствует моменту начала взаимного соприкосновения роликов верхнего и нижнего рядов, расположенных один относительно другого в шахматном порядке. Такая картина воспроизведена на фиг. 1. Для определения величины входного зазора в случае взаимного контакта (касания) верхних и нижних роликов воспользуемся следующими данными из приведенной схемы:  $ac = D$ ;  $ab = 0,5L$ ;  $bc = \sqrt{ac^2 - ab^2} = \sqrt{D^2 - (0,5L)^2}$ ;  $bd = 0,5bc$ ;  $G = mn = 2md = 2(0,5D - 0,5bc)$ . Учитывая, что в рассматриваемом случае входной зазор является отрицательной величиной, окончательно получаем:

$$G = \sqrt{D^2 - (0,5L)^2} - D. \quad (3)$$

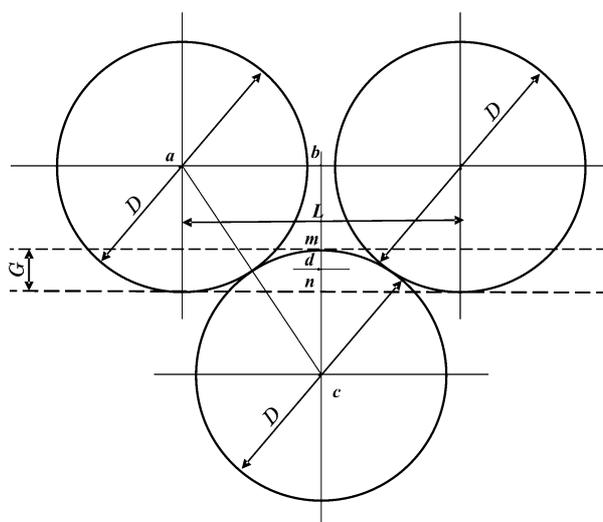
У роликоправильной машины EcoMaster®25  $D = 25$  мм и  $L = 28$  мм. В условиях взаимного контакта (касания) верхних и нижних роликов входной зазор, вычисленный по соотношению (3), составит  $G = -4,29$  мм. Естественно, при таком положении роликов ни

Таблица 1

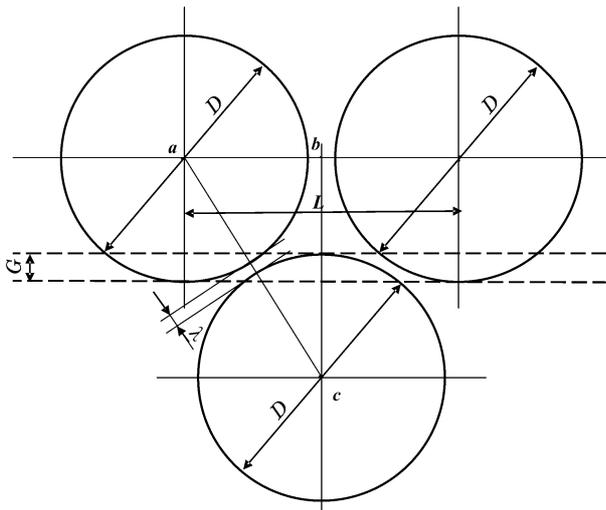
**Значения входного зазора при обработке полос на роликоправильной машине EcoMaster®25 для расчета геометрических и деформационных характеристик знакопеременного упругопластического изгиба**

Входной зазор*	Значения входного зазора для полосы толщиной $H$ , мм			
	3	2	1	0,25
$G_{max}$	2,624	1,664	0,483	-0,800
$0,5(G_{max} + G_{min})$	2,564	1,419	0,046	-1,411
$G_{min}$	2,504	1,174	-0,391	-2,022
$G_{min1}$	2,254	1,057	-0,430	-2,224
$G_{min2}$	2,003	0,939	-0,469	-2,426
$G_{min3}$	1,753	0,822	-0,508	-2,628

\*Значения определяются с учетом указанных в тексте правил.



Фиг. 1. Схема к определению величины предполагаемого входного зазора в случае взаимного контакта (касания) верхних и нижних роликов



Фиг. 2. Схема к определению величины минимального расстояния  $\lambda$  между верхними и нижними роликами при известном значении входного зазора  $G$

о каком процессе правки не может быть и речи, так как для его осуществления между роликами должен быть зазор, обеспечивающий захват ими полосы и выполнение последовательности операций изгиба. С целью определения минимального расстояния  $\lambda$  между роликами по выбранному значению входного зазора  $G$  рассмотрим положение роликов, показанное на фиг. 2. Из сравнения фиг. 2 и 1 следует, что в прямоугольном треугольнике  $abc$  неизменным остается только катет  $ab = 0,5 L$ , а второй катет и гипотенуза изменяются. С учетом знака величины входного зазора  $G$   $bc = 2(0,5 D + 0,5 G) = D + G$ , а  $ac = \sqrt{(ab)^2 + (bc)^2} = \sqrt{(0,5L)^2 + (D + G)^2}$ . Минимальное расстояние между поверхностями роликов определяется соотношением  $\lambda = ac - D$ , или

$$\lambda = \sqrt{(0,5L)^2 + (D + G)^2} - D. \quad (4)$$

Минимальный входной зазор в табл. 1 относится к полосе толщиной 0,25 мм и составляет -2,628 мм. Для этого значения минимального входного зазора в соответствии с соотношением (4) получено минимальное расстояние между верхними и нижними роликами  $\lambda = 1,39$  мм. Аналогично получаем для полосы толщиной 1 мм  $\lambda = 3,21$  мм, для полосы толщиной 2,0 мм  $\lambda = 4,37$  мм и для полосы толщиной 3,0 мм  $\lambda = 5,19$  мм. Такие минимальные расстояния между верхними и нижними роликами обеспечивают надежное выполнение операций упругопластического знакопеременного изгиба при

правке полос толщиной от 0,25 до 3,0 мм на роликоправильной машине EcoMaster®25.

Теперь можно перейти к рассмотрению поставленной задачи относительно аддитивности показателя интенсивности главных истинных деформаций. При правке листов и полос металлических материалов на роликоправильной машине происходит знакопеременный изгиб с уменьшающейся кривизной, т.е. при оценке накапливающейся деформации необходимо использовать величины, обладающие свойством аддитивности. Этому требованию отвечают истинные или логарифмические деформации, которые по определению являются аддитивными показателями [14]. Указанные деформации, ориентированные в направлениях главных осей, называются главными истинными деформациями, а их индексация выполняется по правилу  $e_1 \geq e_2 \geq e_3$ . Сумма главных истинных деформаций представляет собой первый инвариант тензора этих деформаций и она равна нулю в силу закона постоянства объема при пластической деформации. Второй инвариант указанного тензора называется интенсивностью главных истинных деформаций, он обозначается  $e_i$  и определяется следующим соотношением

$$e_i = \frac{\sqrt{2}}{3} \sqrt{(e_1 - e_2)^2 + (e_2 - e_3)^2 + (e_3 - e_1)^2}. \quad (5)$$

В принципе величина  $e_i$  может служить интегральной оценкой воздействия главных истинных напряжений на структуру и свойства металла при трехосном формоизменении, если будет показана ее аддитивность.

Проверку аддитивности  $e_i$  осуществим на конкретных числовых примерах. Пусть главные истинные деформации при первой операции формоизменения тела (осадка) имели значения  $e_1 = 0,2$ ;  $e_2 = 0,1$ ;  $e_3 = -0,3$ . Тогда в соответствии с соотношением (5) интенсивность главных истинных деформаций  $e_{i1} = 0,3050$ . Предположим, что при второй операции формоизменения (также осадка) величины главных истинных деформаций составляют:  $e_1 = 0,3$ ;  $e_2 = 0,2$ ;  $e_3 = -0,5$ . В этой операции интенсивность главных истинных деформаций будет равна  $e_{i2} = 0,5033$ . В результате объединения двух операций в силу аддитивности главных истинных деформаций они будут суммироваться, т.е. получим  $e_1 = 0,5$ ;  $e_2 = 0,3$ ;  $e_3 = -0,8$ . При этом интенсивность главных истинных деформа-

ций, вычисленная по соотношению (5), составит  $e_{i3} = 0,8083$ . Полученное значение  $e_{i3}$  точно равно сумме  $e_{i1} + e_{i2} = 0,8083$ . Таким образом, можно считать установленным, что в рассмотренном случае интенсивность главных истинных деформаций обладает свойством аддитивности.

Теперь изменим условия рассмотренного примера. Оставим первой операцией формоизменения тела осадку с теми же значениями главных истинных деформаций, что были выше:  $e_1 = 0,2$ ;  $e_2 = 0,1$ ;  $e_3 = -0,3$  с результирующим значением  $e_{i1} = 0,3050$ , а в качестве второй операции формоизменения выберем вытяжку с главными истинными деформациями  $e_1 = 0,6$ ;  $e_2 = -0,1$ ;  $e_3 = -0,5$ . При этом интенсивность главных истинных деформаций составит  $e_{i2} = 0,4000$ . Суммируя главные истинные деформации по осям, получаем их итоговую совокупность:  $e_1 = 0,6$ ;  $e_2 = -0,1$ ;  $e_3 = -0,5$  и соответствующее значение интенсивности главных истинных деформаций  $e_{i3} = 0,6429$ . Поскольку сумма  $e_{i1} + e_{i2} = 0,7050$  отличается от величины  $e_{i3}$  с относительно большой разницей (9,7%), в данном случае интенсивность главных истинных деформаций не обладает свойством аддитивности.

Итоговое заключение можно сформулировать следующим образом: интенсивность главных истинных деформаций обладает свойством аддитивности только тогда, когда последовательность операций формоизменения выполняется при неизменной схеме деформации.

Поскольку предметом исследования в данной работе является знакопеременная упругопластическая деформация изгиба при обработке листов и полос на роликоправильной машине, в процессе которой реализуется плоская схема деформации, уделим внимание именно этой схеме деформации. Ниже будет установлено, что максимальная относительная деформация растяжения или сжатия поверхностных волокон полос при правке на роликоправильной машине EcoMaster®25 не превышает 4%. Поэтому выберем в качестве значений главных истинных деформаций совокупность:  $e_1 = 0,04$ ;  $e_2 = 0$ ;  $e_3 = -0,04$ , для которой интенсивность главных истинных деформаций  $e_{i1} = 0,04619$ . В качестве второго варианта плоской деформации выберем такую тройку значений главных истинных деформаций ( $e_1 = 0,03$ ;  $e_2 = 0$ ;  $e_3 = -0,03$ ), для

которой интенсивность главных истинных деформаций составляет  $e_{i2} = 0,03464$ . Общая совокупность главных истинных деформаций для двух операций изгиба в рассматриваемом примере будет описываться такими значениями ( $e_1 = 0,07$ ;  $e_2 = 0$ ;  $e_3 = -0,07$ ), для которых интенсивность главных истинных деформаций равна  $e_{i3} = 0,08083$ . Сумма двух предыдущих результатов составляет  $e_{i1} + e_{i2} = 0,08083$ , т.е. она точно совпадает с величиной  $e_{i3}$ , что доказывает аддитивность интенсивности главных истинных деформаций в условиях плоской схемы деформации и обосновывает ее выбор для оценки суммарной пластической деформации металла при знакопеременной упругопластической деформации в процессе его обработки на роликоправильной машине.

**Результаты расчетов и их анализ.** Как указано выше, для расчета геометрических и деформационных параметров упругопластического знакопеременного изгиба при обработке полос на роликоправильной машине EcoMaster®25 выбрано 24 варианта исходных данных, приведенных в табл. 1. При этом использовалась программа вычислений, основанная на усовершенствованной модели изучаемого процесса обработки. В качестве примера в табл. 2 приводятся результаты вычислений для варианта обработки полосы толщиной 0,25 мм при входном зазоре  $G_1 = -2,02$  мм (выделен овалом как величина, влияющая на все параметры процесса правки).

В табл. 2 приняты следующие обозначения:  $G$ , мм — входной зазор;  $R_{изг}$ , мм — радиус изгиба полосы;  $\varepsilon_{нар}$ , % — относительная деформация наружного волокна полосы;  $e_i^{нар}$  — интенсивность главных истинных деформаций наружного волокна;  $\delta$ , мм — толщина средней упругодеформируемой зоны полосы;  $\Delta = (H - \delta)/H$  — относительная протяженность по толщине полосы зон пластической деформации. Отдельно следует расшифровать величину суммарной эквивалентной интенсивности главных истинных деформаций:

$$e_i^{экв\Sigma} = \sum_{k=1}^j 0,5(e_i^{нар})_k \Delta_k, \quad (6)$$

где  $j$  — номер последней операции изгиба, имеющей зоны пластической деформации в полосе, при которой выполняется неравенство  $\delta_i < H$ , а уже на следующей операции изгиба

Таблица 2

Результаты расчета геометрических и деформационных параметров обработки на роликотправильной машине EcoMaster®25 полосы толщиной  $H = 0,25$  мм при входном зазоре  $G = -2,02$  мм

Операция изгиба	$G$ , мм	$R_{изг}$ , мм	$\epsilon_{нар}$ , %	$e_i^{нар}$	$e_i^{экв\Sigma}$	$\delta$ , мм	$\Delta$
1	-2,02	22,135	0,562	0,006	0,0018	0,089	0,644
2	-1,90	23,372	0,535	0,006	0,0035	0,093	0,626
3	-1,77	24,768	0,505	0,006	0,0050	0,099	0,604
4	-1,64	26,354	0,474	0,005	0,0064	0,105	0,578
5	-1,52	28,171	0,444	0,005	0,0076	0,113	0,549
6	-1,39	30,272	0,413	0,005	0,0086	0,121	0,516
7	-1,26	32,729	0,382	0,004	0,0095	0,131	0,476
8	-1,14	35,638	0,351	0,004	0,0103	0,143	0,430
9	-1,01	39,136	0,319	0,004	0,0109	0,157	0,374
10	-0,89	43,428	0,288	0,003	0,0113	0,174	0,305
11	-0,76	48,778	0,256	0,003	0,0116	0,195	0,220
12	-0,63	55,673	0,225	0,003	0,0117	0,223	0,109
13	-0,51	64,890	0,193	0,002	0,0117	0,260	-0,038
14	-0,38	77,799	0,161	0,002	0,0115	0,311	-0,245
15	-0,25	97,177	0,129	0,001	0,0111	0,389	-0,555
16	-0,13	129,496	0,097	0,001	0,0106	0,518	-1,072
17	0,00	194,165	0,064	0,001	0,0100	0,777	-2,107
18	0,12	388,236	0,032	0,000	0,0091	1,553	-5,212
19	0,25	—	—	—	—	—	—

$\delta_i \geq H$ . В частности, в табл. 2 эта операция  $j = 12$ , она выделена (подчеркнута), т.е. после 12-ой операции изгиба полоса будет испытывать только упругую деформацию.

В качестве границы перехода от упруго-пластической к упругой деформации условно выбран такой момент при испытании на растяжение, когда остаточное удлинение достигает величины 0,2 %, как это принято при определении условного предела текучести [15]. Указанное можно легко проверить по изменению относительной деформации наружного волокна полосы в процессе правки. В табл. 2 желтым цветом выделены два значения  $\epsilon_{нар}$ : начальное и то, которое еще превышает 0,2 %, что совпадает со значением  $j = 12$  и переходом величины  $\Delta$  от положительных к отрицательным значениям, когда вычисленная программой толщина упругодеформируемого слоя полосы превосходит ее толщину.

В табл. 2 есть еще один параметр, отмеченный зеленым цветом и играющий ведущую роль в формировании свойств и структуры полос из металлических материалов, — это суммарная эквивалентная интенсивность главных истинных деформаций  $e_i^{экв\Sigma} = 0,0117$ .

Здесь уместно подчеркнуть, что упомянутая характеристика деформации обладает наряду с интенсивностью главных истинных деформаций  $e_i$  свойством аддитивности. Все полученные результаты расчетов были объединены в табл. 3 и представлены в качестве исходной информации для анализа геометрических и деформационных условий знакопеременного упругопластического изгиба полос при обработке на роликотправильной машине EcoMaster®25. В табл. 3 величина  $\Delta$  представляет относительную протяженность зон пластической деформации 1-й операции изгиба.

Анализ параметров знакопеременного упругопластического изгиба в изучаемых условиях начнем с зависимости относительной протяженности  $\Delta$  зон пластической деформации по высоте полосы от входного зазора и толщины полосы как двух главных переменных для исследуемых параметров. Иллюстрацией указанной зависимости является фиг. 3, в качестве функции на которой выбрана величина  $\Delta$  в 1-й операции изгиба, отличающаяся от последующих операций наибольшей величиной (см. табл. 2).

Параметр  $\Delta$  важен еще тем, что он существенным образом влияет на величину сум-

Таблица 3

Обобщение исходной информации для анализа геометрических и деформационных условий знакопеременного упругопластического изгиба полос при обработке на роликотправильной машине EcoMaster®25 ( $G_1$  — выбранное по номограмме значение входного зазора)

$H$ , мм	$G_1$ , мм	$\varepsilon_{нар}$ , %	$e_i^{экр\Delta}$	$\Delta$	$j$
3,0	2,62	1,137	0,0372	0,824	15
	2,56	1,316	0,0459	0,848	16
	2,50	1,494	0,0544	0,866	16
	2,25	2,254	0,0897	0,910	17
	2,00	2,947	0,1250	0,932	17
	1,75	3,649	0,1598	0,945	18
2,0	1,66	0,681	0,0166	0,706	13
	1,42	1,170	0,0391	0,829	15
	1,17	1,652	0,0620	0,879	16
	1,06	1,880	0,0730	0,894	17
	0,94	2,106	0,0841	0,905	17
	0,82	2,330	0,0950	0,914	17
1,0	0,48	0,524	0,0099	0,618	12
	0,05	0,960	0,0294	0,792	15
	-0,39	1,386	0,0495	0,856	16
	-0,43	1,424	0,0513	0,860	16
	-0,47	1,461	0,0531	0,863	16
	-0,51	1,498	0,0549	0,867	16
0,25	-0,80	0,266	0,0009	0,247	5
	-1,41	0,416	0,0057	0,519	10
	-2,02	0,562	0,0117	0,644	12
	-2,22	0,608	0,0138	0,671	13
	-2,43	0,654	0,0159	0,694	13
	-2,63	0,700	0,0180	0,714	14

марной эквивалентной интенсивности главных истинных деформаций  $e_i^{экр\Delta}$ , определяемой соотношением (6). Если же ограничиться минимальной величиной входного зазора из табл. 3 для полос разных толщин, то его влияние на значение  $e_i^{экр\Delta}$  в совокупности с влиянием толщин полос наглядно отражает фиг. 4, на которой цифры у точек указывают толщину полос.

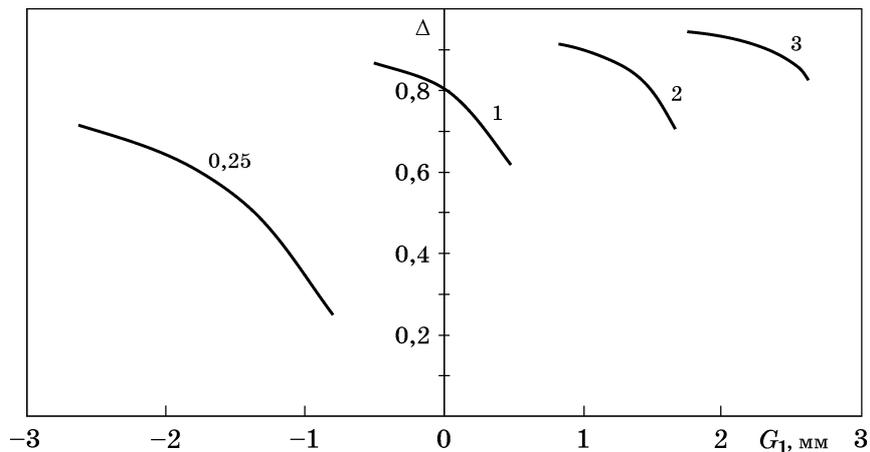
Завершить такой комплексный подход к оценке влияния двух переменных (входного зазора и толщины полосы) на величину суммарной эквивалентной интенсивности главных истинных деформаций удобнее всего графиками фиг. 5. Видно, что зависимости  $e_i^{экр\Delta}$  от  $G_1$  для полос разных толщин имеют однозначно прямолинейный характер и что реально эффект воздействия знакопеременного упругопластического изгиба на свойства металлических полос можно ожидать, если их толщина будет не менее 1 мм.

Статистический анализ подтвердил, что зависимости  $e_i^{экр\Delta}$  от  $G_1$  с высокой точностью описываются линейными уравнениями вида

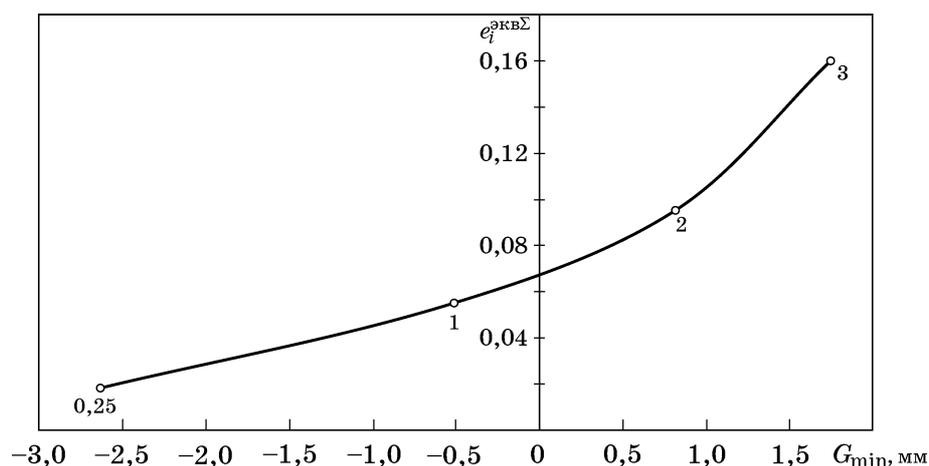
$$e_i^{экр\Delta} = a + bG_1. \quad (7)$$

представленными для полос рассмотренных толщин в табл. 4. О сильной линейной связи между переменными свидетельствуют полученные значения коэффициента регрессии  $R$ .

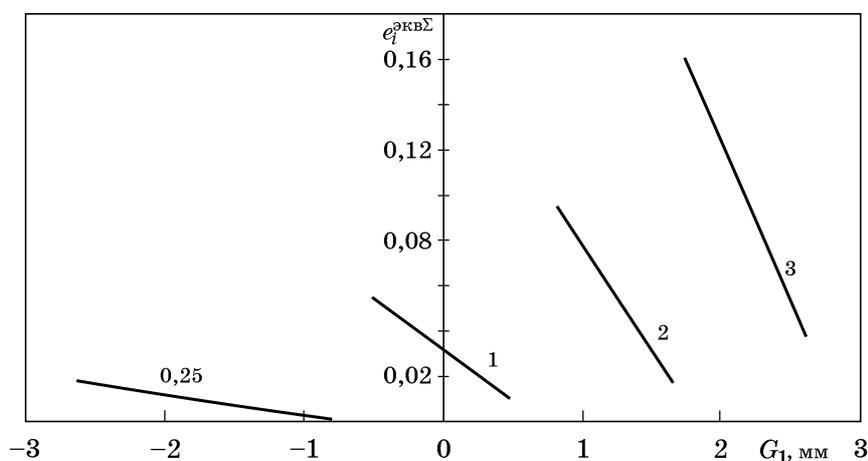
Следует обратить внимание на то, что все сведения, касающиеся геометрических и деформационных параметров изгиба полос на прецизионной роликотправильной машине EcoMaster®25, изложены исключительно для



Фиг. 3. Зависимость относительной протяженности зон пластической деформации  $\Delta$  по высоте полосы при первом изгибе от входного зазора  $G_1$  и толщины полосы  $H$ , мм (см. цифры у кривых)



Фиг. 4. Зависимость суммарной эквивалентной интенсивности главных истинных деформаций от минимального входного зазора  $G_{\min}$  и толщины полосы (см. цифры у точек — толщина полосы  $H$ , мм)



Фиг. 5. Зависимость суммарной эквивалентной интенсивности главных истинных деформаций от входного зазора и толщины полосы (см. цифры у кривых)

Таблица 4

Регрессионные уравнения зависимости суммарной эквивалентной интенсивности главных истинных деформаций  $e_i^{\text{экв}\Sigma}$  полос толщиной  $H$  от входного зазора  $G_1$  роликоправильной машины EcoMaster®25

$H$ , мм	Уравнение	Область определения функции	$R$
3	$e_i^{\text{экв}\Sigma} = 0,407 - 0,141G_1$	$1,75 \leq G_1 \leq 2,62$	-0,99995
2	$e_i^{\text{экв}\Sigma} = 0,172 - 0,094 G_1$	$0,82 \leq G_1 \leq 1,66$	-0,99996
1	$e_i^{\text{экв}\Sigma} = 0,0317 - 0,0455G_1$	$-0,51 \leq G_1 \leq 0,48$	-0,99999
0,25	$e_i^{\text{экв}\Sigma} = -0,0071 - 0,0094 G_1$	$-2,63 \leq G_1 \leq -0,8$	-0,99855

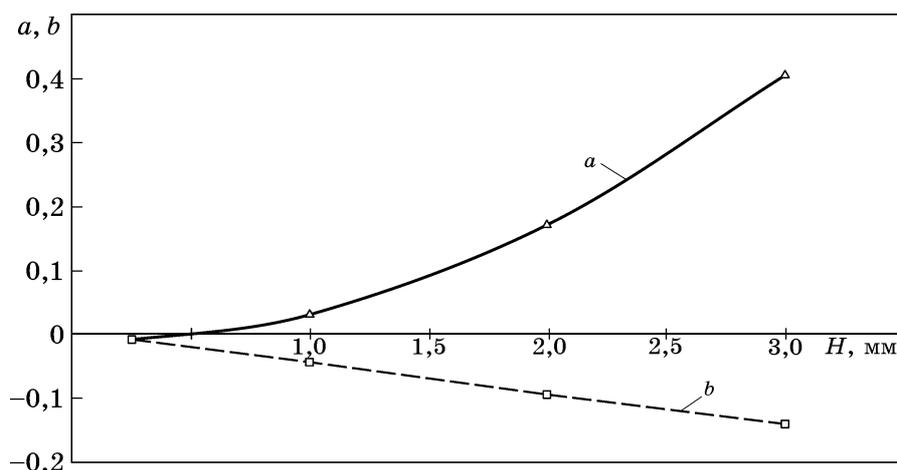
локальных толщин полос, (0,25; 1; 2 и 3 мм). Учитывая большое значение связи между параметрами  $G_1$  и  $e_i^{\text{экв}\Sigma}$ , было решено проанализировать зависимости коэффициентов  $a$  и  $b$  уравнения (7) от толщины полос, представленные на фиг. 6.

Задача аппроксимации кривой для коэффициента  $a$  решается просто, если ограничиться квадратичной функцией, т.е. параболой. В этом случае три точки, соответствующие

толщинам 1, 2 и 3 мм, определяют уравнение параболы единственным образом — путем решения системы трех линейных уравнений с тремя неизвестными [16]. В результате получено соотношение

$$a = 0,04795H^2 - 0,00175H - 0,0139. \quad (8)$$

Связь коэффициента  $b$  с толщиной полосы (в тех же точках) получена статистичес-



Фиг. 6. Зависимость коэффициентов  $a, b$  уравнений вида (7) от толщины полосы  $H$

кой обработкой и представляет собой регрессионное уравнение

$$b = 0,002 - 0,04775H \quad (9)$$

с коэффициентом регрессии  $R = 0,99995$ . Остается добавить, что для расчета нижней границы области определения суммарной эквивалентной интенсивности главных истинных деформаций (см. табл. 4) для произвольной толщины полосы в интервале от 1 до 3 мм можно воспользоваться регрессионным уравнением

$$G_1 = -0,5329 + 2,0417 \ln H, \quad (10)$$

для которого коэффициент регрессии  $R = 0,99886$ .

Анализ результатов приведенных расчетов и схема расположения рабочих и опорных роликов в роликотправильной машине EcoMaster<sup>®</sup>25 показывают, что на ней можно уменьшать величину входного зазора до 30% ниже рекомендованного уровня, описываемого соотношением (2). Тем самым будет повышена эффективность воздействия пластической деформации на структуру и свойства материала полосы при знакопеременном изгибе.

В отношении планирования исследований в области упругопластической знакопеременной деформации на прецизионной роликотправильной машине EcoMaster<sup>®</sup>25 можно дать несколько рекомендаций. В первую очередь необходимо подобрать исходный материал в виде листов или полос одной партии, что должно характеризовать соответствие их химического состава и свойств требованиям нормативной или сопровождающей документации. Далее следует провести измерения

фактической толщины листов или полос, так как даже для их номинальной толщины стандарты сортамента листового проката допускают определенные предельные отклонения [2, 3]. Примеры таких отклонений для горяче- и холоднокатаных листов толщиной 3 мм и шириной до 1000 мм в зависимости от требований точности изготовления по толщине приведены в табл. 5.

Число измерений толщины должно быть не менее 50, чтобы не только получить более точное среднее значение толщины, но и иметь такие важные ее статистические характеристики, как размах вариации, среднее квадратичное отклонение и коэффициент вариации [17]. Зная среднюю толщину полос, можно рассчитать по описанному выше алгоритму геометрические и деформационные условия знакопеременного упругопластического изгиба при их обработке на роликотправильной машине EcoMaster<sup>®</sup>25.

До начала экспериментов следует сделать химический анализ содержания легирующих элементов и примесей в материале полос или листов и провести стандартные испытания на растяжение [15]. Особое внимание при

Таблица 5

**Предельные отклонения от номинальной толщины 3 мм листов шириной до 1000 мм в зависимости от требований точности [2, 3]**

Вид листа	Требования к точности	Предельное отклонение
Горячекатаный	Повышенная (А)	$\pm 0,18$ мм
	Обычная (Б)	$\pm 0,20$ мм
Холоднокатаный	Высокая (ВТ)	$\pm 0,12$ мм
	Повышенная (АТ)	$\pm 0,16$ мм
	Нормальная (БТ)	$\pm 0,18$ мм

этом должно быть уделено построению кри-вых течения, которые отражают характер упрочнения металла при пластической деформации в условиях линейной схемы напряженного состояния [18]. Очень важно до и после обработки на машине разных металлических материалов использовать комплексный подход к изучению их структуры на оптических и электронных микроскопах, применять методы рентгеноструктурного анализа, измерять микротвердость [19] для локальной оценки изменения свойств. Все это объяснит наблюдаемые изменения в состоянии металла и откроет новые пути по его управлению посредством знакопеременного упругопластического изгиба как перспективного технологического процесса.

**Выводы.** 1. На основании анализа положения рабочих роликов в прецизионной роликотправильной машине EcoMaster®25 доказана возможность снижения до 30% минимальной величины входного зазора, ограниченной номограммой в инструкции пользования машиной.

2. Для определения необходимых значений входного зазора установлены аналитические зависимости, справедливые при значениях средней толщины полос или листов в интервале от 1 до 3 мм, соответствующем получению повышенных величин суммарной эквивалентной интенсивности главных истинных деформаций.

3. Показана аддитивность интенсивности главных истинных деформаций и суммарной эквивалентной интенсивности главных истинных деформаций, что делает последнюю полноценной мерой накопленных деформаций и их активного воздействия в результате знакопеременного упругопластического изгиба на свойства и структуру металлических материалов при их обработке на роликотправильной машине.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энциклопедический словарь по металлургии : справочное изд. в 2 т. Т.2: П-Я / Н.П.Лякишев [и др.]. — М. : Интернет Инжиниринг, 2000. 409 с.
2. ГОСТ 19903—2015. Межгосударственный стандарт. Прокат листовой горячекатаный. Сортамент. — М. : Стандартинформ, 2016.
3. ГОСТ 19904—90. Межгосударственный стандарт. Прокат листовой холоднокатаный. Сортамент. — М. : Изд-во стандартов, 1999.
4. Максимов, Е.А. Уточнение методики расчета параметров правки толстых листов на роликотправильной машине / Е.А. Максимов, Р.Л. Шаталов, Ю.С. Васильев // Сталь. 2017. №1. С. 35—38.

5. Максимов, Е.А. О настройке натяжных многороликовых устройств при обработке полосового проката (сообщение 2) / Е.А. Максимов, Р.Л. Шаталов // Сталь. 2014. №5. С. 75—78.
6. Котов, К.А. Моделирование напряжений при правке горячекатаных полос в условиях циклической знакопеременной деформации / К.А. Котов, Н.Н. Болобанова, Д.Д. Нуштаев // Изв. вузов. Чер. металлургия. 2020. Т. 63. №10. С. 808—814
7. Богатов, А.А. Особенности формоизменения и упрочнения металла при обработке давлением со знакопеременной деформацией / А.А. Богатов, С.С. Пузырев // Пр-во проката. 2013. №3. С. 2—8.
8. Матросов, Н.И. Зависимость механических свойств металлических материалов от схемы деформирования / Н.И. Матросов, В.В. Чижко, Э.А.Медведская [и др.] // Физика и техника высоких давлений. 2005. Т. 15. № 4. С. 54—58.
9. Шаталов, Р.Л. Определение механических свойств медных и латунных полос по показателям твердости при холодной прокатке / Р.Л. Шаталов, А.С. Лукаш, В.Л. Зисельман // Цв. металлы. 2014. №5. С. 61—65.
10. Шелест, А.Е. Особенности формирования механических свойств медных полос при знакопеременном упругопластическом изгибе / А.Е.Шелест, В.С.Юсупов, М.М. Перкас, Е.Н. Шефтель, В.В. Просвирнин, К.Э. Акоюн // Металлы. 2018. № 3. С. 88—95.
11. Рогачев, С.О. Влияние знакопеременного изгиба на структуру и механические свойства технически чистой меди / С.О. Рогачев, М.М. Перкас, В.С. Юсупов, А.Е. Шелест, В.А. Андреев, В.М. Хаткевич, М.Г. Исаенкова, Я.А. Бабич // МиТОМ. 2021. №11. С. 38—43
12. Шелест, А.Е. Разработка методики определения геометрических и деформационных параметров правки металлических листов на роликотправильных машинах / А.Е. Шелест, В.С. Юсупов, М.М. Перкас, Е.Н. Шефтель, В.В. Просвирнин, К.Э. Акоюн // Пр-во проката. 2016. №3. С. 3—8.
13. Прецизионные правильные станки серии EcoMaster® <https://stanko-group.net/katalog/stankidlya-obrabotki-lista/ustanovki-pravki-lista/precizionnyy-pravilnyy-standok-ecomaster-2/>
14. Смирнов-Аляев, Г.А. Сопротивление материалов пластическому деформированию / Г.А. Смирнов-Аляев. — Изд. 3-е. — Л. : Машиностроение, 1978. 368 с.
15. ГОСТ 11701—84. Металлы. Метод испытания на растяжение тонких листов и лент. — М. : Изд-во стандартов, 1985.
16. Райхмист, Р.Б. Графики функций : справ. пособ. для вузов / Р.Б. Райхмист. — М. : Высш. шк., 1991. 160 с.
17. Кибзун, А.И. Теория вероятностей и математическая статистика. Базовый курс с примерами и задачами / А. И. Кибзун, Е. Р. Горяинова, А. В. Наумов ; под ред. А. И. Кибзуна. — Изд. 4-е, перераб. и доп. — М. : Физматлит, 2014. 231 с.
18. Шелест, А.Е. Уточнение методики построения кри-вых течения металла для прогнозирования его упрочнения при знакопеременной холодной пластической деформации / А.Е. Шелест, В.С. Юсупов, М.М. Перкас, Е.Н. Шефтель, К.Э. Акоюн, В.В. Просвирнин // Металлы. 2017. № 5. С.89—95.
19. ГОСТ 9450—76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. — М. : Изд-во стандартов, 1993.

УДК 621.7.043+621.774.72

## ПРИМЕНЕНИЕ ИСКУССТВЕННОГО ИНТЕЛЛЕКТА ДЛЯ АНАЛИЗА ПРОЦЕССА ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЛЕЙНЕРА

©2023 г. **Е.В. Преображенский, В.И. Галкин, А.Р. Палтиевич, Е.В. Галкин***Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),  
Москва**E-mail: paltievich@gmail.com**Поступила в редакцию 15 августа 2022 г.**После доработки 19 сентября 2022 г. принята к публикации 26 сентября 2022 г.*

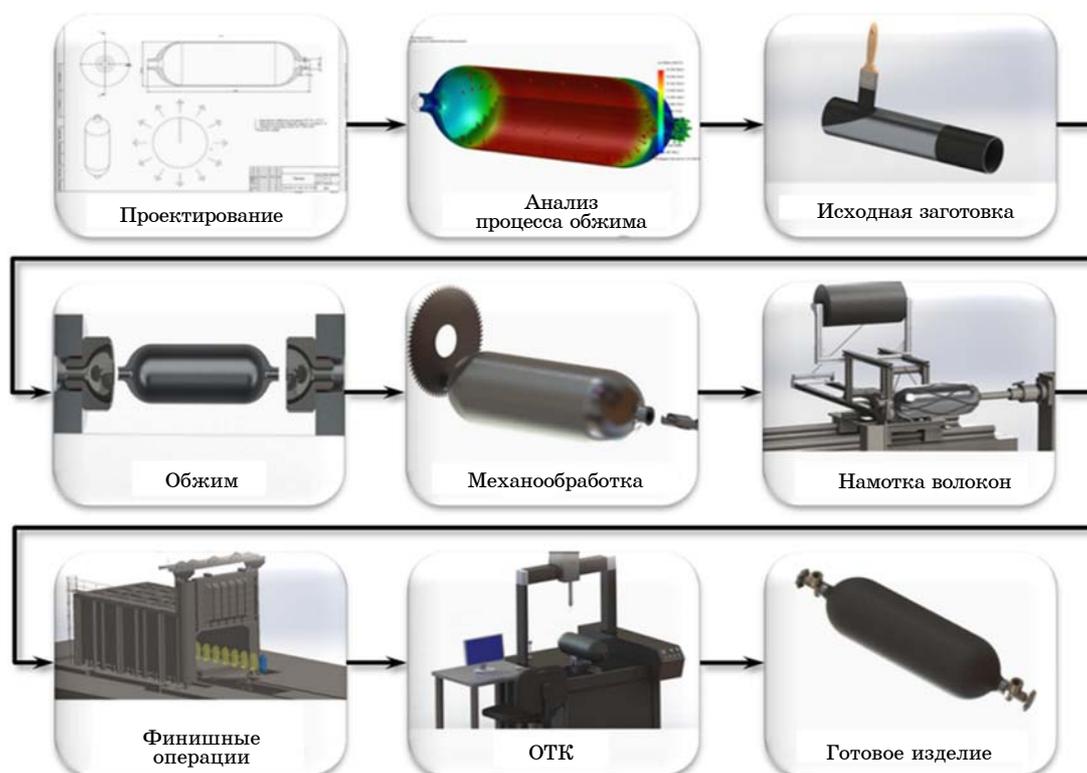
Продемонстрирована методика, сочетающая применение технологий искусственного интеллекта и метода конечных элементов, для анализа процесса производства лейнера — металлической оболочки современных металлокомпозитных баллонов высокого давления. Дорогостоящие физические эксперименты заменены компьютерным моделированием, что позволило за короткое время получить массив больших данных (МБД) в виде таблиц, включающих основные технологические параметры обжима горловины лейнера, сведения об особенностях течения металла в процессе деформации и выявить тенденцию к образованию дефектов. Обработка МБД проводилась с помощью нейросетей, а также генетическим алгоритмом для задачи многокритериальной оптимизации. В результате определено влияние технологических параметров на формирование геометрии лейнеров, предложен оптимальный вариант их изготовления, представляющий практический интерес для производителей металлокомпозитных баллонов.

*Ключевые слова: искусственный интеллект; нейронная сеть; лейнер; металлокомпозитный баллон; конечно-элементный анализ; программа QFort; вычислительная система MATLAB; массив больших данных.*

Интенсивное развитие химической промышленности привело к удешевлению производства высокопрочных армирующих волокон (в первую очередь углеродных), что позволило широко использовать композиционные материалы для разных сфер применения, в том числе для изготовления металлокомпозитных баллонов. Металлокомпозитный баллон представляет собой сосуд высокого давления, внутренняя тонкостенная металлическая часть которого (лейнер) покрыта силовой оболочкой, создаваемой методом намотки жесткого защитного слоя из волокон со связующим материалом. Сформированная таким образом конструкция обеспечивает высокую прочность при низкой удельной материалоемкости изделия, что важно для многих областей применения баллонов и особенно в авиационной и космической технике [1]. Несмотря на то, что лейнер обычно воспринимает менее 10% нагрузки [2], так как служит в основном целям герметичности сосуда и в качестве оправки при намотке углеволокна, остается актуальной задача выбора

его формы, материала и параметров технологического процесса, обеспечивающих получение качественного изделия с требуемыми эксплуатационными свойствами. Особое значение имеет толщина стенки в области горловины, поскольку в данной зоне должно быть достаточно металла для последующего создания резьбового соединения с выпускным клапаном [3]. Указанные критерии определяются с помощью теоретических расчетов или численным моделированием, например методом конечных элементов [4, 5]. Однако более перспективным и современным представляется использование алгоритмов искусственного интеллекта, причем не только для анализа, но и для контроля некоторых этапов производственного процесса.

Эксплуатационные свойства изделия и выбор технологии его изготовления существенным образом зависят от качества исходной заготовки. В ее роли для производства металлокомпозитных баллонов наряду с бесшовной трубой весьма перспективно использовать цилиндрический полуфабрикат,



Фиг. 1. Основные этапы разработки технологического процесса по изготовлению металлокомпозитного баллона

полученный из листового материала путем вальцовки и сварки состыкованных кромок трением с перемешиванием [6]. В случае формирования цельного бесшовного лайнера применяют установки ротационного обжатия труб, а в более производительном процессе по изготовлению металлокомпозитного баллона трубная заготовка подвергается воздействию давления от поступательного движения гидравлического привода [7].

На фиг. 1 указаны основные этапы технологического процесса обжима трубной заготовки, начиная от стадии проектирования и заканчивая получением готового изделия. На первом этапе проектируются форма лайнера, а также расположение и число слоев углеволокна. При этом используют специализированное программное обеспечение (CADWind) и международные стандарты для унификации габаритных размеров баллона. Далее выполняют компьютерный анализ процесса обжима, который проводится с целью определения корректности технологических параметров и разработанной геометрии матриц. Непосредственно процесс опытного или серийного производства (после изготовления рабочей оснастки и наладки оборудования) начинается с контроля исходной трубной заготовки и нанесения смазки на ее концевые

участки. На этапе обжима формируют лайнер требуемых формы и толщины стенки в купольной части. При проведении механообработки после термической обработки удаляют лишний металл, нарезают резьбу.

Намотку слоев углеводородных волокон выполняют на роботизированном оборудовании в соответствии с выбранной схемой армирования. После финишных операций (затвердевание связующего, автофретирование и др.) осуществляют технический контроль и испытания готового изделия (ОТК).

Отметим, что на всех указанных на фиг. 1 этапах возможно применение искусственного интеллекта, так как поиск и принятие решений на каждой операции потенциально выполнимы с помощью машинных алгоритмов. Например, проектирование формы лайнера и выбор армирующего материала, обеспечивающих высокие эксплуатационные свойства готового изделия, осуществимы на основе массива больших данных (МБД), а для управления гидравлическим приводом в процессе обжима и намоткой волокна эффективно применение оптимальных контроллеров на основе нейронных сетей. Однако для реализации подобных задач необходимо наличие большого объема экспериментальных данных. Поэтому в данной работе пришлось

Таблица 1

Данные о теплофизических свойствах стали 5ХНМ и алюминиевого сплава АД31, используемые при моделировании инструментов (матриц) и трубной заготовки

Материал	Показатель*	Температура, °С						
		20	100	200	300	400	500	550
5ХНМ (матрица)	$\lambda$ , Вт $\cdot$ м $^{-1}$ ·К $^{-1}$	37	38	40	42	42	44	46
	$c$ , Дж $\cdot$ кг $^{-1}$ ·К $^{-1}$	460	490	530	570	620	680	770
АД31 (заготовка)	$\lambda$ , Вт $\cdot$ м $^{-1}$ ·К $^{-1}$	205	212	211	210	205	195	180
	$c$ , Дж $\cdot$ кг $^{-1}$ ·К $^{-1}$	900	940	980	1030	1120	1280	1170

\* $\lambda$  — теплопроводность;  $c$  — удельная теплоемкость.

ограничиться рассмотрением искусственно-интеллекта лишь применительно к этапу анализа процесса обжима с целью определения рациональных технологических параметров и использовать в качестве источника данных результаты моделирования методом конечных элементов, который позволяет с достаточной точностью решить множество задач прогнозирования течения металла при большом числе варьируемых параметров.

#### Материалы и методика эксперимента.

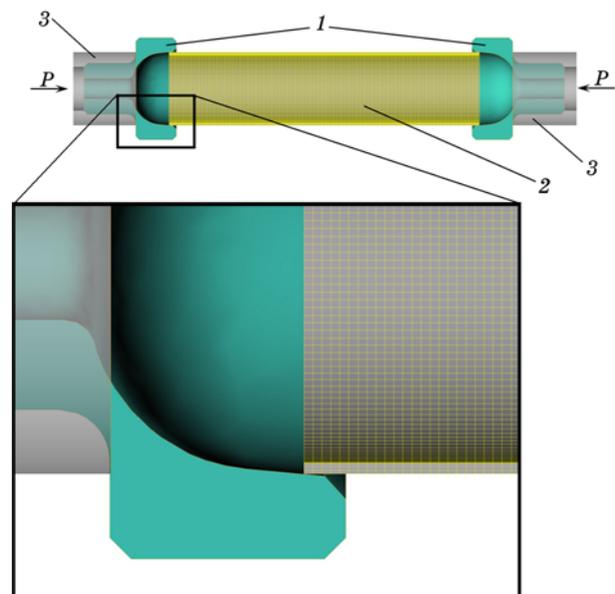
Исследование проводилось также в несколько этапов. Вначале на основе экспериментальных данных построили конечно-элементную модель и с помощью программного обеспечения QForm v10 определили условия трения, в наибольшей степени соответствующие опытным данным. Затем на уточненной модели с варьируемыми параметрами провели серию численных экспериментов, результаты которых послужили исходным МБД для последующего анализа методами искусственного интеллекта. Наконец, используя математические алгоритмы нейронных сетей, реализованные в системе MATLAB, выявили закономерности, которые позволяют определить значения технологических параметров, обеспечивающих получение качественного лейнера.

В работе рассматривалось производство лейнера посредством обжима трубной заготовки из сплава АД31 в матрицах из инструментальной стали 5ХНМ. Поскольку для процесса обжима критически важно поддерживать дифференциальный нагрев (на входе в матрицу должна быть минимальная температура металла, в области формирования горловины — максимальная), при моделировании использовались данные о теплофизических свойствах указанных материалов в требуемом

температурном интервале (табл. 1). Также свойства сплава АД31 включали реологические показатели из базы программы QForm. Матрица моделировалась недеформируемым объектом.

Задача решалась в вязкопластической 3D постановке, упругие деформации не учитывались, а для материала исходной трубной заготовки игнорировалась возможная анизотропия свойств. Дополнительным упрощением 3D-модели являлось использование плоскостей симметрии: исследовался сектор с центральным углом 180° (фиг. 2).

Конечно-элементная модель помимо трубной заготовки и матриц включала в себя области нагрева, имитирующие работу ТЭНов (трубчатые электронагреватели). Во время



Фиг. 2. Модель процесса обжима, построенная в программе QForm: 1 — инструменты (левая и правая матрицы); 2 — трубная заготовка; 3 — области нагрева хвостовика матриц

сжатия заготовки эти области перемещались со скоростью движения инструментов, обеспечивая постоянную поддержку требуемой высокой температуры на хвостовике матриц. Моделирование проводили до момента потери устойчивости трубы, т.е. до появления поперечной складки.

Варьируемые параметры (температура нагрева хвостовика матрицы  $t = 570\text{—}630\text{ }^\circ\text{C}$ , толщина стенки трубной заготовки  $s = 1\text{—}3\text{ мм}$ , скорость движения каждого инструмента  $v = 0,8\text{—}2\text{ мм/с}$ ) выбраны с учетом возможностей промышленного оборудования.

Для повышения точности анализа и удобства интерпретации результатов применяли кубическую сетку (гексаэдр) конечных элементов. На каждом расчетном шаге с помощью специальной подпрограммы, разработанной на языке LUA [8], формировали таблицу с информацией о перемещении инструмента, усилении процесса, а также с рассчитанными по координатам узлов геометрическими размерами горловины лейнера, включая толщину стенок и появление дефектов из-за потери устойчивости заготовки.

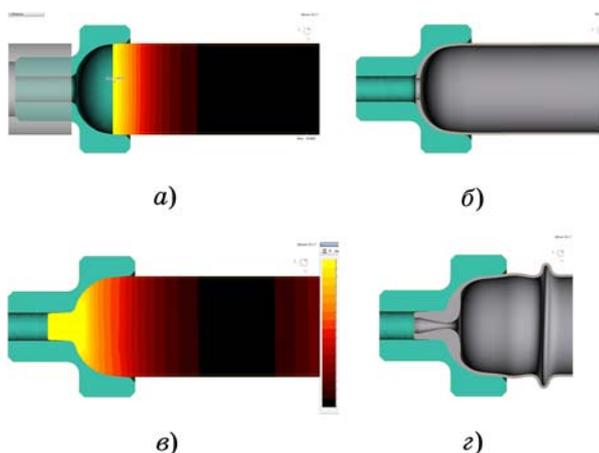
Для последующего анализа с использованием искусственных нейронных сетей в таблицу полученных данных добавлен столбец о классификации лейнера, сформированного в результате моделирования. Определены три его класса: А — качественное изделие с требуемыми толщиной стенки и высотой горловины без признаков потери устойчивости; В — граничный вариант, при котором существует вероятность образования дефектов (хотя моделирование этого не показывает) на реальном производстве из-за отклонений от технологических параметров; С — бракованный лейнер по причине неисправимых дефектов (недостаток металла в области горловины либо появление складок).

Анализ полученных табличных данных проводился с помощью вычислительной системы MATLAB с использованием команд Deep Learning Toolbox (инструменты глубокого обучения) [9]. Нейронная сеть состояла из одного скрытого слоя, число нейронов в котором выбиралось, исходя из требуемой точности и скорости расчета. Обучение проводилось на компьютере с процессором Intel i7 и 64ГБ оперативной памяти, что обеспечило быструю обработку исходного МБД, состоящего из нескольких десятков тысяч строк. При этом 85% общего количества

данных использовались в качестве обучающего набора, а оставшиеся 15% случайно распределенных точек — для подтверждения (валидации) найденного искусственным интеллектом решения.

**Результаты исследований и их обсуждение.** Основные препятствия для широкого использования нейронных сетей с целью анализа технологических процессов — отсутствие достаточного количества исходных данных (в требуемом формате), длительное время обучения сетей и сложности, связанные с проверкой и интерпретацией полученных результатов. Однако с появлением высокопроизводительной вычислительной техники многие преграды стали преодолимы: решение задач с помощью компьютерного моделирования позволяет составить структурированные данные в количестве, достаточном для анализа при машинном обучении. По этой причине для процесса производства лейнера предложено вместо проведения серии экспериментов воспользоваться методом конечных элементов, а в исследуемых моделях варьировать технологическими параметрами в требуемом диапазоне, определяя их влияние на ход обжима трубной заготовки.

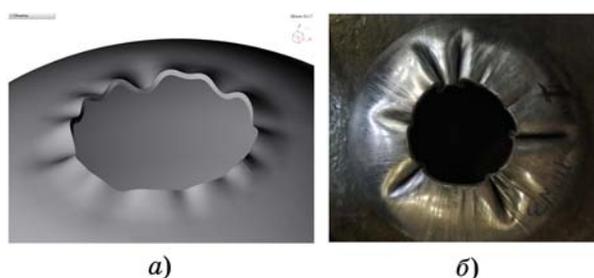
Расчет проводился в программе QForm, последовательно изучалось течение металла на каждом из этапов формирования горловины лейнера (фиг. 3). Вначале трубная заготовка незначительно сжималась нагретыми матрицами; за время выдержки 20 с теплота от стенок инструмента передавалась к обрабатываемому металлу. При этом температура зон на концах заготовки становилась равной  $300\text{—}350\text{ }^\circ\text{C}$ , тогда как температура в центральной части заготовки оставалась прежней —  $\sim 20\text{ }^\circ\text{C}$  (см. фиг. 3, а). Далее начинался основной рабочий ход инструментов. Матрицы с заданной скоростью сжимали заготовку с двух сторон, постепенно формируя купольную часть, а затем и горловину лейнера (см. фиг. 3, б, в). В этот момент происходит интенсивное увеличение толщины стенки в области контакта металла с матрицами. Моделирование прекращали, когда трубная заготовка теряла устойчивость и образовывалась складка (см. фиг. 3, г). К потере устойчивости приводит как увеличение усилия, так и постепенное повышение температуры заготовки (за счет высокой теплопроводности алюминиевого сплава) на входе в матрицу.



Фиг. 3. Этапы процесса обжима, моделируемые в программе QForm: *a* — начальная выдержка заготовки в матрицах (распределение температур через 20 с); *b* — заполнение металлом купольной части; *в* — формирование горловины лейнера; *г* — потеря устойчивости

Поскольку актуальной является задача снижения удельной металлоемкости металлокомпозитного баллона, особое внимание уделено изучению процессов производства лейнеров с малой толщиной стенки заготовки. Это послужило одной из причин использования 3D-моделей, так как помимо радикальной потери устойчивости трубной заготовки при моделировании необходимо учитывать возможность возникновения дефектов в купольной части для тонкостенных лейнеров (фиг. 4).

На точность результатов, получаемых в ходе конечно-элементного анализа, существенное влияние оказывают заданные свойства материала. В рассматриваемых моделях сопротивление пластической деформации для алюминиевого сплава АД31 указывалось в виде табличных значений (около десяти точек для каждой из влияющих величин: температура, степень и скорость деформации). Однако практический интерес представляют и другие способы задания реологических свойств алюминиевого сплава, особенно обеспечивающие высокую точность и скорость расчетов. В том числе решено оценить перспективность использования с этой целью искусственного интеллекта. Поэтому в программе QForm провели серию численных экспериментов, в которых последовательно сопротивление деформации  $\sigma$  задавалось в виде таблиц, регрессионного уравнения и нейронной сети.



Фиг. 4. Потеря устойчивости при обжиме тонких заготовок: *a* — результаты моделирования в программе QForm; *b* — опытный результат изготовления лейнера

В качестве уравнения применялась известная экспоненциальная формула Шпиттеля [10]:

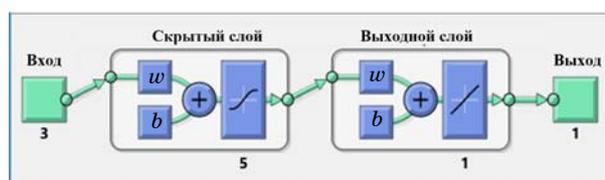
$$\sigma = A_0 e^{-a_1 t} \varepsilon^{a_2} e^{-a_4 \dot{\varepsilon}} \dot{\varepsilon}^{a_3}, \quad (1)$$

где  $A_0, a_1, a_2, a_3, a_4$  — коэффициенты уравнения (определены с помощью вычислительной системы MATLAB);  $\varepsilon, \dot{\varepsilon}$  — степень и скорость деформации;  $t$  — температура, °С.

В качестве альтернативы уравнению Шпиттеля использовалась нейронная сеть, которая, как и для дальнейших анализов, состояла из одного скрытого слоя (фиг. 5) с числом нейронов 5, 10 или 100. При этом во входном слое заданы три нейрона, соответствующие температуре, степени и скорости деформации.

Обучение нейронной сети проводилось с использованием табличных данных о свойствах сплава АД31, дополненных промежуточными точками для увеличения точности (получены линейной интерполяцией).

В программе QForm выполняли моделирование процесса обжима; фиксировали время расчета, а также полное усилие процесса в момент формирования горловины лейнера. По результатам анализа проведено сравнение методов задания свойств (табл. 2).



Фиг. 5. Используемая в работе схема нейронной сети с одним скрытым слоем:  $w$  — весовые коэффициенты для основных нейронов скрытого и выходного слоев;  $b$  — то же, для нейрона смещения; 1, 3, 5 — число нейронов

**Время расчета и полученное усилие процесса обжима по результатам моделирования в программе QForm при разных методах задания реологических свойств сплава АД31**

Способ задания свойств сплава АД31	Время расчета		Усилие	
	абс., ч	отн., %	абс., кН	отн., %
Таблица значений (трилинейная интерполяция)	4,1	100	63,6	100
Уравнение (1)	4,8	117	63,8	101
Нейронная сеть из 5 нейронов	5,3	129	60,7	95
Нейронная сеть из 10 нейронов	9,3	227	63,5	100
Нейронная сеть из 100 нейронов	64,1	1563	63,6	100

*Примечание:* абс., отн. — соответственно абсолютные и относительные значения.

Установлено, что нейронная сеть с 10 нейронами обеспечивает достаточную точность вычислений: отклонение по окончательному усилию от базового варианта (таблица значений) составило менее 1%. Однако время расчета увеличилось более чем в два раза по сравнению с моделями, в которых сопротивление пластической деформации сплава АД31 задавалось в виде табличных данных либо уравнением. Следовательно, использование нейронных сетей для функции определения реологических свойств в методе конечных элементов нецелесообразно. Впрочем, в ближайшем будущем ожидается широкое внедрение поддержки искусственного интеллекта на аппаратном уровне (например, технология Intel AVX-512 Vector Neural Network Instructions — векторные вычисления нейронных сетей). В этом случае производительность нейронных сетей окажется вполне конкурентоспособной и позволит реализовать такие преимущества, как возможность быстрого переобучения на основе новой поступающей информации, а также автоматического определения свойств материалов по экспериментальным данным, полученным во время испытаний образцов на пластометре.

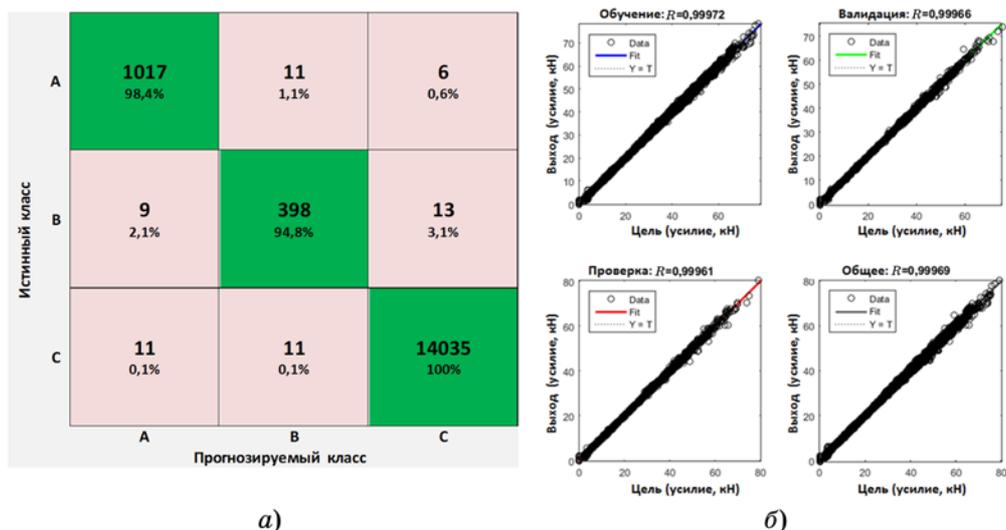
Дальнейшее исследование проводилось на моделях со свойствами сплава АД31 в виде табличных значений. Выполнен расчет более 50 задач, различающихся величиной нагрева матрицы, скоростью движения инструментов, толщиной стенки заготовки. На каждом расчетном шаге (не превышающем 0,5 с времени моделируемого процесса) определялась тенденция к появлению дефектов. Эта информация, дополненная данными по уси-

лию процесса обжима и текущему перемещению матриц, сохранялась в таблице, тем самым формируя МБД, на которых проводили обучение нейронной сети. Гиперпараметры (начальные веса, скорость обучения, число нейронов) подбирались вручную.

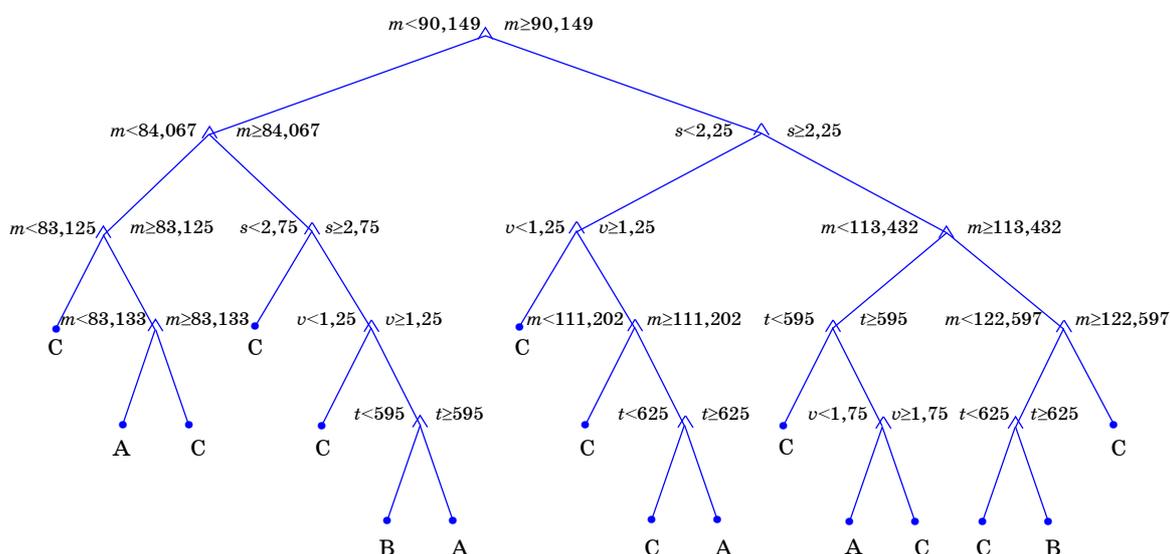
С помощью искусственного интеллекта решали две основные задачи: классификации и аппроксимации. В первом случае по исходным параметрам процесса предсказывали класс получаемого лейнера: А — качественное изделие; В — возможно образование складок; С — брак (потеря устойчивости или недостаточная толщина металла в горловине). Вторая задача заключалась в определении окончательной геометрии лейнера по технологическим параметрам.

Обучение останавливали, когда достигалась требуемая точность: коэффициент корреляции  $R > 0,99$  и соответствие классов  $> 90\%$  (фиг. 6). Следует отметить, что «цель» (т.е. значения, полученные в ходе моделирования методом конечных элементов в программе QForm) и «выход» (данные, выдаваемые нейронной сетью) для усилия на фиг. 6, б имеют небольшой разброс, тогда как подобные графики для набора толщины в горловине лейнера и вероятности образования дефектов точнее аппроксимируют данные.

После проведенного обучения средствами системы MATLAB создана функция, позволяющая на основе введенных параметров прогнозировать вероятность образования дефектов. Так как функцию, зависящую от четырех параметров, трудно представить в виде графика или поверхности в трехмерном пространстве, для наглядности построено дерево решений (фиг. 7), которое дает представ-



Фиг. 6. Точность обучения нейронной сети: *а* — матрица соответствий для дерева решений в задаче классификации; *б* — аппроксимация данных (коэффициент корреляции  $R$  близок к единице)



Фиг. 7. Пример упрощенного дерева решений для выбора параметров при производстве лейнера:  $m$  — перемещение инструмента после предварительного сжатия и выдержки, мм;  $s$  — толщина стенки трубной заготовки, мм;  $v$  — скорость движения инструмента, мм/с;  $t$  — температуры нагрева ТЭНов на хвостовике матриц, °C

ление о возможности получения качественного лейнера (класс А) при варьировании параметров технологического процесса.

Интересно заметить, что в соответствии с деревом решений (крайняя левая ветвь на фиг. 7) нейронная сеть обнаружила вариант производства лейнера класса А с перемещением матриц на расстояние от  $m > 83,125$  мм до  $m < 83,133$  мм, при котором остальные параметры не влияют на качество изделия. Очевидно, указанный интервал слишком узкий для его практического применения. Кроме того, размеры у горловины будут различными: для заготовок с исходной толщиной

стенки  $s = 2$  мм набор металла в данной области будет минимальным (хотя и достаточным для формирования резьбового соединения), в то время как для заготовок с  $s = 3$  мм будет наблюдаться избыток металла.

В связи с этим следующей задачей стала тренировка нейронной сети на определение геометрических размеров лейнера. После обучения получена функция MATLAB, позволяющая на основе заданных параметров ( $s, v, m, t$ ) помимо класса изделия рассчитывать длину и толщину стенки горловины, а также предсказывать максимальное усилие процесса обжима.

Наконец, еще одна нейронная сеть построена и обучена с целью определения необходимого перемещения инструмента. В качестве входных данных в этом случае использовали толщину исходной заготовки  $s$ , скорость инструмента  $v$ , температуру нагрева ТЭНов  $t$  и допускаемую вероятность образования дефекта  $p$  ( $p = 0$  для класса А,  $p = 50\%$  для класса В). Нейронную сеть можно было бы натренировать на выдачу любых оставшихся параметров технологического процесса, однако приемлемых вариантов изготовления лейнера обычно несколько. Поэтому последним этапом исследования стало использование полученных искусственным интеллектом функций для решения задачи многокритериальной оптимизации.

В качестве целевых функций выбраны вероятность образования дефектов и себестоимость изготовления лейнера (для обеих критерий оптимальности — поиск минимума). Искомым множеством, т.е. подбираемыми параметрами, являлись: толщина трубной заготовки, температура нагрева матрицы, скорость и перемещение инструмента. В качестве ограничений взяты значения, соответствующие используемому оборудованию. Себестоимость определялась с учетом усилия и величины перемещения матриц (т.е. по работе, совершаемой гидравлическим приводом), температуры и длительности нагрева ТЭНов (их мощности), а также стоимости трубной заготовки из сплава АД31 требуемых размеров (толщина стенки и длина, обеспечивающие необходимый внутренний объем лейнера и внешние габаритные размеры изделия).

В результате поиска решения генетическим алгоритмом в системе MATLAB определен Парето-фронт. Из множества оптимальных (по Парето) решений для опытной проверки выбрана исходная толщина стенки у трубной заготовки в соответствии с выпускаемым металлургической промышленностью сортаментом по ГОСТ 18475—82 (с предельным отклонением до  $-0,3$  мм). Полученные результаты подтвердили, что технологические параметры обеспечивают изготовление качественного лейнера (фиг. 8).

Стоит отметить, что появление небольших рисок на внутренней поверхности в области горловины лейнера (см. на фиг. 8, б) обусловлено спецификой технологии обжима трубных заготовок и не является дефектом,



Фиг. 8. Лейнер, полученный по найденным искусственным интеллектом параметрам: а — результаты моделирования в программе QForm; б — опытное изготовление лейнера

поскольку не влияет на эксплуатационные свойства изделия.

Таким образом, разработанная методика совместного анализа методом конечных элементов и алгоритмами искусственного интеллекта позволяет определить технологические параметры, обеспечивающие получение бездефектного изделия. Кроме того, она может использоваться при проектировании новой геометрии матриц или для другого типа промышленного оборудования по производству лейнеров, в том числе для обжима трубных заготовок в более широком диапазоне изменяемых параметров. При этом требуется лишь дополнить МБД и переобучить нейронную сеть.

**Выводы.** 1. Разработана новая методика для изучения процесса обжима трубных заготовок с дифференцированным нагревом: вначале методом конечных элементов получают массив больших данных (МБД), состоящий из параметров технологического процесса и результатов моделирования, затем на их основе выполняют обучение нейронных сетей для выявления требуемых закономерностей, представляющих практический интерес. Таким образом, разработанная методика позволит в дальнейшем заменить дорогостоящие эксперименты или длительное моделирование эффективным анализом на основе искусственного интеллекта.

2. Построена модель процесса обжима трубных заготовок из сплава АД31 для расчетов в программе QForm. При ее использовании для анализа задач с варьируемыми параметрами (скорость движения инструмента; температура нагрева матрицы; исходная толщина стенки заготовки) получают данные по набору толщин в области горловины лейнера, усилию процесса, моменту потери устойчивости и возникновению дефектов. Точ-

ность модели подтверждена экспериментальным путем.

3. Показана эффективность применения искусственных нейронных сетей для анализа процесса обжима трубной заготовки. С помощью обучения в вычислительной системе MATLAB получены функции, которые могут применяться для установления связи набора толщины в горловине лейнера, усилия процесса, а также вероятности образования дефектов в зависимости от исходной толщины трубной заготовки, температуры ТЭНов, скорости и величины перемещения матриц. Хотя по времени поиск решения нейронными сетями несколько уступает регрессионному анализу, определено, что использование 10 нейронов в скрытом слое обеспечивает высокую точность и скорость расчета, достаточную для практического применения.

4. Построено дерево решений, позволяющее наглядно продемонстрировать, как толщина заготовки и выбранные параметры технологического процесса связаны с получением бездефектного изделия. Проведенное обучение в системе MATLAB обеспечило большую точность разделения лейнеров на группы по вероятности образования дефектов. Ошибка классификации не превышает 10%.

5. Приведено решение многокритериальной задачи оптимизации с использованием в качестве целевых функций обученных искусственных нейронных сетей. На основе генетического алгоритма определены наиболее рациональные параметры производства лейнеров с целью уменьшения их себестоимости, металлоемкости и вероятности возникновения потери устойчивости заготовки в ходе процесса обжима.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Металлокомпозитные баллоны—сосуды высокого давления. URL : <http://safit.info/> (Дата обращения: 09.05.2022). — Текст : электронный.
2. Bunsell, A.R. Health monitoring of high performance composite pressure vessels / A.R. Bunsell, A. Thionnet // *Comp. Composite Mater. II : Testing, nondestructive evaluation and structural health monitoring*. 2018. V.7. P.420—430.
3. Трутнев, Н.С. О выборе рациональной толщины стенки лейнера металлокомпозитного баллона высокого давления / Н.С. Трутнев, А.А. Шишкин, Т.В. Филимонова // *Механика композиционных материалов и конструкций*. 2019. Т.25. №1. С.97—109.
4. Сарбаев, Б.С. Вариант расчета цилиндрической части композитного баллона высокого давления с несущим металлическим лейнером / Б.С. Сарбаев, С. Чжан // *Конструкции из композиционных материалов*. 2020. №2 (158). С.3—11.
5. Yu, B. Optimal design of composite overwrapped pressure vessel for space application based on grid theory calculation and numerical simulation / B. Yu, H. Zhang, T.-J. Ma, J.-P. Zhao // *6th Intern. Conf. Mechan. Eng. Autom. Sci. (ICMEAS)*. 2020. P.93—99. DOI : 10.1109/ICMEAS51739.2020.00025.
6. Евраз. пат. 029501. МПК F17C1/14, B23K20/12, C22F1/09. Сосуд из термически неупрочняемого алюминиевого сплава и способ его изготовления / Богачек О.Е., Дриц А.М. ; заявл. 15.02.2017 ; опубл. 30.03.2018. Бюл. ЕАПВ (Изобретения (евразийские заявки и евразийские патенты)). №4. 7 с.
7. Васильев, В.В. Композитные баллоны давления : проектирование, расчет, изготовление и испытания / В.В. Васильев, Н.Г. Мороз. — М. : Машиностроение : Инновационное машиностроение, 2015. 372 с. ISBN 978-5-9906087-1-9.
8. Aronowitz, A. Programming in lua : the ultimate beginner's guide to learn lua step by step / A. Aronowitz, C. Alves. — 4<sup>th</sup> ed. — [S.l.] : Independently Publ., 2021. 274 p. ISBN 9798741088968.
9. Paluszek, M. Practical MATLAB Deep Learning : A Projects-Based Approach / M. Paluszek, S. Thomas, E. Nam / 2nd ed. — [S.l.] : Apress, 2022. 252 p. ISBN 9781484279113.
10. Власов, А.В. Конечно-элементное моделирование технологических процессовковки и объемной штамповки : учеб. пособ. / А.В. Власов [и др.] ; под ред. А.В. Власова. — М. : Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2019. 383 с.

## ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. К публикации в журнале «Металлы» принимаются только представленные на русском языке оригинальные статьи (должны содержать не опубликованные ранее результаты работ) по всем основным разделам металлургической науки в соответствии со специализацией членов редколлегии журнала.

2. Авторы направляют в адрес редакции (см. п.10) 2 экз. статьи, подготовленной с соблюдением изложенных ниже редакционных требований. К статье необходимо приложить направление от организации, где выполнена работа, разрешение на ее публикацию в открытой печати, а также два заполненных и подписанных всеми авторами **подтверждения** (Соглашение (1 экз.) и Договор (2 экз.)) о передаче авторских прав на опубликование соответственно русской и английской версий статьи (формы этих подтверждений можно найти по адресу <http://old.imet.ac.ru/metally/autors.htm>). На отдельной странице должны быть приведены сведения о каждом из авторов: ФИО (полностью), место работы, должность, ученая степень, адрес, номера телефонов (служебный, домашний), факса и электронной почты, а также дано указание, с кем из авторов следует вести переписку, кто из них регулярно проверяет поступающие сообщения.

3. Текст статьи и рисунки должны быть подписаны авторами «В печать». Средний размер статьи 15–20 пронумерованных страниц и 2–6 рисунков. Материал статьи (2 экз.) должен быть распечатан шрифтом размером 12 **через два интервала** на бумаге формата А4 с одной стороны листа (ширина поля с левой стороны листа 25–30 мм) с соблюдением определенной последовательности: текст (без таблиц и рисунков), список литературы, таблицы (должны иметь названия), подписанные подписи и в конце графический материал. В таком же порядке, важном для оперативной обработки материала, должны быть и файлы электронной версии статьи, которую необходимо направить в электронный адрес редакции (см. п.11).

4. Начало статьи оформляется по образцу (для примера можно использовать номера журнала «Металлы» последних лет выпуска): индекс статьи по УДК; название статьи (должно отражать основной результат работы); авторы (инициалы, фамилии в порядке, указанном в Договоре о передаче авторского права); **полное название учреждений**, в которых работает каждый из авторов, и **электронный адрес**; без этого будет закрыта техническая возможность поступления статей в базы данных по цитированию и международные базы данных.

**Для выполнения требования РИНЦ для журналов, вошедших в базу данных RSCI (Web of Science), отдельным файлом присылать следующие англоязычные данные: название статьи; фамилии авторов; аннотацию; ключевые слова; сведения об авторах (см. п.2).**

5. Материал статьи должен быть структурирован. Его основными элементами являются: АННОТАЦИЯ (с четким и лаконичным изложением телеграфным стилем результатов работы), КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА (точно отражающие содержание статьи понятия, словосочетания, термины), ВВЕДЕНИЕ (обзорная часть, теоретический анализ с отражением проблемы, описанием состояния решаемой задачи по источникам: зарубежным, отечественным (с умеренным самоцитированием) за последние 5–10 лет; в конце данной вводной части необходимо сформулировать цель работы, ее основную задачу). При изложении основного материала важно выделить такие рубрики, как МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА (дать характеристику вида исследований, оборудования, указать методы получения и обработки материала), РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ, ВЫВОДЫ (в оцифрованном виде, не должны дублировать аннотацию).

6. Материал статьи должен быть изложен с предельной краткостью и ясностью, без повторов. Авторам следует: избегать длинных абзацев, разъяснять нестандартные аббревиатуры при их первом включении в текст, обходиться при изложе-

нии без производственных жаргонных терминов, использовать принятую терминологию, соблюдать единообразие в применяемых терминах (не называть одно и то же разными именами), а также в обозначениях параметров, показателей и в системах единиц измерений. Размерности величин приводить в единой системе СИ. Формулы должны быть набраны или вписаны свободно, четко, крупно.

7. Во избежание ошибок при наборе ряда символов (*c* или *C*; *1*, *l* или *e*, *O*, *o* (прописная или строчная буква) или *0* (ноль) и т.д.) необходимо давать соответствующие указания (строчные буквы размечать простым карандашом двумя черточками сверху, а заглавные — снизу, делать пометки карандашом на полях), тщательно выписывать похожие между собой буквы (например, *g* и *q*, *l* и *e*), греческие буквы подчеркивать красным карандашом. Во всех сомнительных случаях пояснять на полях, какую букву или знак следует набрать (например,  $\Delta$  (дельта) или  $\nabla$  (набла) и другие специальные математические знаки).

Такую разметку (см. п.п.7, 8) автору рекомендуется выполнить в одном экземпляре рукописи.

8. Литература приводится общим списком в конце статьи с указанием по каждому источнику автора, полного названия книги (статьи), издательства (названия журнала), года издания, тома, номера, страниц в соответствии с ГОСТ 7.1–2003. В тексте статьи ссылки на соответствующие источники приводятся в квадратных скобках, например [1] или [10–15]. Список литературы составляется по порядку упоминания ссылки на литературный источник в статье (а не в алфавитном порядке). В тексте иностранные фамилии, как и термины, следует давать в русской транскрипции. Ссылки на неопубликованные работы не допускаются. Список литературы должен содержать ссылки на доступные источники, в достаточной мере отражать современное состояние дел в исследуемой области, **но не быть избыточным за счет чрезмерного цитирования собственных работ** и необязательного цитирования работ коллег.

9. Все рисунки должны быть выполнены четко в формате, обеспечивающем ясность понимания всех деталей и по возможности близком к квадрату размером 120×120 мм. Надписи на рисунке следует заменять цифрами или буквенными обозначениями, которые должны быть разъяснены в тексте или в подписи к рисунку. Графики делать без координатной сетки. Надписи на осях координат должны быть предельно краткими, что достигается использованием принятых в тексте условных буквенных обозначений соответствующих величин.

При предоставлении фотографий наклеивать их на бумагу не следует. Один из экземпляров фотографий (более качественный) должен быть чистым, без пометок и каких-либо надписей на лицевой стороне. Желательно, чтобы размер фотографий микроструктур не превышал 50×70 мм. **На экземпляре микрофотографии с надписями** в нижнем правом углу необходимо указать масштаб изображения (а не увеличение в подписи к ней).

Подписанные подписи должны быть распечатаны подряд на отдельном листе, а под каждым рисунком достаточно указать только его номер и фамилию первого автора из авторского коллектива.

10. Все статьи подвергаются рецензированию и в случае необходимости направляются авторам на доработку. **Просьба редакции о доработке рукописи не означает, что статья принята к печати**, так как решение о публикации принимается редколлегией после рассмотрения окончательного варианта переработанной статьи.

Корреспонденцию направлять в адрес редакции журнала «Металлы»: 119334, Москва, Ленинский пр-т, 49. E-mail: [eliz@imet.ac.ru](mailto:eliz@imet.ac.ru)

11. Редакция оставляет за собой право на сокращение и редакторскую правку рукописи, на стадии подготовки статьи к печати у авторов есть возможность внести в нее необходимые изменения.



### ДОРОГИЕ ЧИТАТЕЛИ!

Журнал «Металлы» (формат 60×88<sup>1</sup>/<sub>8</sub>, 3 выпуска в полугодие) в розничную продажу не поступает, распространяется на территории Российской Федерации и стран СНГ по объединенным каталогам «Пресса России» агентства «Книга-Сервис»:

- Газеты и журналы — индекс 70358;
- НОПИ — индекс 70358.

Подписка на журнал принимается в любом почтовом отделении. Подписку можно оформить и непосредственно через ООО НПП «ЭЛИЗ» (в редакции журнала) с любого очередного номера. В этом случае получить номер журнала «Металлы» можно в редакции сразу после выхода его из печати.

Телефон для справок: 8 (499) 135-96-78.

Журнал зарегистрирован в Комитете РФ по печати, рег. № 0110135 от 04.02.93 г.

Адрес редакции: 119334, Москва, Ленинский проспект, 49, комн. 506

Редактор: *Л.А. Левченкова*  
Компьютерная верстка: *В.В. Березников, А.М. Трофименко*

---

Подписано к печати 27.01.2023 г. Дата выхода в свет 15.03.2023 г. Формат 60×88<sup>1</sup>/<sub>8</sub>  
Усл.печ.л. 11,49 Уч.-изд.л. 11,75 Тираж 21 экз. Бесплатно Зак.24

---

Издатель: Российская академия наук, 119991, Москва, Ленинский проспект, 14.  
Исполнитель по госконтракту №4У-ЭА-130-22 «Объединенная редакция», 109028, Москва, Подкопаевский пер., д. 5, каб. 6  
Издательство ООО НПП «ЭЛИЗ», 119334, Москва, Ленинский проспект, 49.  
Типография «Роликс», 117105, Москва, Нагорный проезд, 7.